

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	原子配列、結晶構造ならびに組織の制御による金属間化合物の材料設計
Title(English)	
著者(和文)	細田秀樹
Author(English)	Hideki HOSODA
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第2646号, 授与年月日:1993年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鈴木朝夫
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第2646号, Conferred date:1993/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成4年度学位論文

原子配列、結晶構造ならびに
組織の制御による金属間化合物の材料設計

指導教官 鈴木 朝夫 教授
三島 良直 助教授

東京工業大学 大学院
総合理工学研究科 材料科学専攻
細田 秀樹

目次

緒論	1
1. 本研究の背景	2
2. 金属間化合物の合金設計に関する基本的指針と 本研究の目的	4
3. 本論文の構成	10
第1編 金属間化合物中の原子配列の設計と制御	15
第1章 各種金属間化合物の欠陥構造の予測	17
1-1 緒言	18
1-2 任意の化合物の欠陥構造の予測法の 開発とその応用	20
1-3 結晶構造を考慮した化合物の欠陥構造の予測法の 開発とその応用	27
1-4 結言	39
第2章 有限温度における金属間化合物中の空孔濃度の予測	41
2-1 緒言	42
2-2 点近似に基づく空孔濃度の予測とその応用	42
2-3 CVMに基づく空孔濃度の予測とその応用	66
2-4 結言	85
第3章 化学量論組成からのずれを考慮した金属間化合物における 第三元素置換挙動の予測法の開発とその応用	87
3-1 緒言	88
3-2 置換型欠陥をとる B2型金属間化合物の 置換サイトの予測	89
3-3 空孔型欠陥をも考慮した金属間化合物の 置換サイトの予測	104

3 - 4	耐摩耗用材料としての B2型金属間化合物 NiTiの 機械的性質と第三元素添加の影響	129
3 - 5	結言	163
第4章 金属間化合物の変形挙動に関わる APB エネルギーの 予測法の開発とその適用		
4 - 1	緒言	165
4 - 2	原子間結合エネルギーに基づく APBエネルギーの 予測手法の開発	166
4 - 3	高比強度高温材料としての B2型金属間化合物 (Ni, Fe)Alへの適用	168
4 - 4	結言	194
APPENDIX		218
第2編 添加元素による金属間化合物の相安定性と 結晶構造の改変ならびに組織制御		
235		
第5章 添加元素による金属間化合物の結晶構造の 制御手法とその実例		
5 - 1	緒言	237
5 - 2	置換型に固溶する添加元素による結晶構造の制御	238
5 - 3	侵入型に固溶する添加元素による結晶構造の制御	241
5 - 4	炭素により立方晶を安定化させた E2 ₁ 型金属間化合物 Co ₃ AlC	245
5 - 5	結言	251
第6章 複合組織金属間化合物の組織制御		
6 - 1	緒言	273
6 - 2	従来の複合組織金属間化合物の組織制御	274
6 - 3	複合組織金属間化合物の材料設計の 基本的コンセプト	275
6 - 4	2相組織化により強靱性を付与した γ' -Ni ₃ Al / β -NiBe	233
6 - 5	結言	286
303		

結論	-----	305
総括	-----	307
今後に残された課題	-----	310

References	-----	311

謝辞

緒論

緒論

1. 本研究の背景

現代の日本社会は大変な住宅難と言われる。特に大都市近郊へ家を持つことは、通常のサラリーマンでは生涯賃金のすべてが必要となるほど大変なことなそうである。さてそのようなお金を掛けて家を建てようとする場合に、何も考えずに適当に住宅を買うということは有り得るであろうか。

材料の設計ということは家を建て、そこに住むことを考えることに非常に似ていると思われる。すなわち、どの様な目的の家にするかということは、使用目的に応じた材料を求めることに類似する。また熱帯地域と寒帯地域、乾燥地帯と多湿地帯で家の設計も異なるように、材料も使用温度、使用環境、使用目的により非常に異なってくるのである。

以後、我々が考えている材料はエンジンのタービンブレードなどに用いられる高温用構造材料であるとする。高温用構造材料の場合には、目的の温度で溶けてしまう材料では話にならないが、溶けなければ良いかということそうではない。すなわち融点(T_m)の0.5倍以上の環境下では原子拡散が活発となり、低温での変形応力以下の力でも変形が進行する。これをクリープ変形といい、高温構造用材料で最も重要な因子となる。クリープ変形を防ぐためには単純には融点の高い金属を使用すれば良く、高温構造用材料としてはもちろん融点が高いことが絶対条件となる。この点だけ考えれば W, Hf, Nbなどいわゆる耐火金属はいずれも融点が 3000°C 程度と非常に高く食指の動かされる材料である。しかしこれらいずれの耐火金属も酸化には大変弱くまた酸化物の融点がきわめて低いことが最大の弱点であり、さらに高融点のため精錬が困難でありまた資源的にも非常に少ない点が工業的に非常に問題となる。

このため種々の性質に優れる第4周期Ⅷ属の遷移金属である Ni, Fe, Co を主体とする超合金が使用される。これらは同周期上最も融点が高く、また同属上最も軽量であり、地表に比較的豊富に存在しかつ融点が 1500°C 程度であるため比較的簡単に溶製でき、精錬も簡単である[87TOR]。これら超合金は融点のほぼ 0.8 倍の温度である 1000°C 程度まで使用される[87SIM]。

このように酸化など厳しい環境におかれても、エネルギー効率などの面からより一層高温かつ高応力で使用できる材料が望まれている。このような材料として現在最も期待されているのが金属間化合物である。

金属間化合物とは金属原子が規則的に結晶中に配列した、一種の化合物を造るものである。異種原子間の相互作用が強いために純金属状態に比べ融点なども上がるが多い。また化合物となることにより、構成元素単体の性質とは全く異なる性質を持ち、一般的には硬く、脆い物質である。一昔前までは、金属間化合

物は材料をもろくかつ劣化させるだけのものとして単に嫌われていた。しかし先に挙げた超合金の優れた性質が、その内部に含まれる、体積率で 60%にもおよぶ γ' Ni_3Al 相という金属間化合物によることが解るなど、単に性質を劣化させるだけではなく、超伝導、磁性、形状記憶効果などの機能的性質や、また耐摩耗性や温度上昇により強度が増加する強さの逆温度依存性などの機械的性質に優れる化合物も多いことが解ってきた。そして今、世界中で金属間化合物を実用化しようとの研究が盛んであり、先の比喻でいえば、まさに世界中の研究者が好みの家を造ろうと努力しているのである。

高温構造用材料として実用化が望まれている金属間化合物には、 L1_2 型 Ni_3Al 、 Al_3Ti 、 L1_0 型 TiAl 、 B2 型 NiAl 、 DO_{19} 型 Ti_3Al などが挙げられる。これらはいずれも融点が高く、Alを多く含むため耐酸化性に優れ、比重が軽く、また強さの正の温度依存性を有する場合もある。またそれぞれ fcc, bcc, hcpを基調とする比較的簡単な結晶構造を有する化合物である。

金属間化合物の結晶構造はこのように fcc, bcc, hcpを基調とするものが多い。しかし数種の原子が規則配列しており、規則格子中の転位のバーガースベクトルが大きくなるため変形応力が非常に高くなり、変形以前に破壊が起こるケースがかなり多い。またそれ以上に問題となることが結晶粒界での破壊である。

通常の金属の結晶粒界は原子配列の不規則性のために強い。したがって単位体積当りの結晶粒界を増加させる、すなわち結晶粒を微細にする、ことで強度、靱性は向上する。しかし金属間化合物では、結晶粒界の規則性の乱れにより不安定な同種原子間結合が生じ、このため粒界破壊を起こす場合も非常に多い。

このようにいずれの化合物も脆く、これが実用化への最大の問題となっている。また高温強度も十分とはいえない。このためこれら高温構造用金属間化合物の研究の目的は、延性の増加[79AOK]、および高温強度の増加[91SAU]である。しかしこれらに関し系統的な研究を行っているケースは少なく、またその両者を共に解決しようという研究に至っては皆無といっても過言では無いだろう。家を造る際には環境に応じて設計・建築するように、金属間化合物に関しても目的に応じて設計・製作する必要がある、また使用に際して致命的な欠点を持ってはならないのである。この点現在の合金開発法は直感にたよる部分が多く、また膨大な量の実験が必要であり、非常にロスがおおい。また Ni 基超合金のために開発された種々の合金設計法も Co 基になると使用できないなど汎用性に欠ける。このように、これからの材料である金属間化合物にも、計画的な材料設計開発のできる手法の確立が切望されているのである。すなわち金属間化合物の材料開発は、先の比喻としては以下のものであると思う。すなわち家としての建物の設計が結晶構造であり、家の内部の設計が原子配置、庭まで含めた設計が組織の制御にあたる。

環境に応じて家の設計が異なるように、使用目的に応じ金属間化合物のこれらの設計を行うべきである。

2. 金属間化合物の合金設計に関する基本的指針と本研究の目的

2.1 金属間化合物単相での性質

金属間化合物の結晶構造

先に示したように、ほとんどの金属間化合物は非常に脆く、延性を示す前に破壊にいたる。これは結晶構造が複雑で転位のすべりが少ないこと、およびそれぞれの転位の活動応力（パイエルス応力）が高いこと、による[85TAK]。これは結晶構造に依存する性質であり、特に複雑な結晶構造を有する Laves相、 σ 相などの金属間化合物は本質的に脆性である。このため複雑な結晶構造を有する金属間化合物を構造用材料として使用することは不可能である。したがって構造用金属間化合物としては立方晶である fcc, bcc、または hcpを基調とする結晶構造を有し、かつその単位胞ができるだけ小さい必要がある。

金属間化合物の状態図上の分類

金属間化合物は状態図上、3つのパターンに分類できる。それらは、(1)規則-不規則変態を有する化合物(Kurnakov type)、(2)状態図上、存在組成に幅を持たず一本の線として表される化合物(Daltonide type)、(3)融点まで規則構造が保たれ、かつ状態図上で単相存在組成域に幅を持つ化合物(Berthollide type)である。高温構造用材料としては、変態のために形状が変化することは好ましくない。また規則相の性質を期待するのであるから、高温で不規則相となる Kurnakov 型は好ましくない。また以下で扱うような、金属間化合物の組成制御が不可能であるため、line compound も好ましくない。結局、最も構造用金属間化合物として適しているものは Berthollide型化合物であるといえる。

金属間化合物の原子配列と機械的性質

以上の理由から、構造用金属間化合物として適している化合物は、単位胞の小さく変形能が期待でき、また存在組成域の広い Berthollide型金属間化合物である。したがってこれらの金属間化合物について取り扱う。

金属間化合物は化学量論組成、温度 0K の場合には完全に各々の原子位置である副格子上に存在する。このとき規則度は 1である。温度上昇がおこるとエント

ロピーの効果により徐々に原子配列に乱れが生じ、規則度は低下する。しかし温度上昇によらずとも、組成が化学量論組成からずれたならば原子は個々の位置に完全に配置することができない。このように組成的に原子配列に乱れを生じた場合、その乱れた部分を欠陥構造という。欠陥構造には主に 2 種類のケースがあり、一つは不足する原子サイトが空孔のまま保持される構造欠陥（または空孔型欠陥）、もう一つは過剰な原子が組成的に不足する副格子に位置する反構造欠陥（または置換型欠陥）、である。これら欠陥構造は転位のすべり運動の抵抗となるため変形応力は一般には向上する。これを欠陥強化という。このように存在組成域に幅を持つ化合物であればこの欠陥強化による強度の上昇が期待できる [68PAS]。しかし空孔型欠陥を有する場合には、その大きな格子ひずみのため欠陥強化量が大きすぎ、一般には非常に脆くなる。このため欠陥構造の導入時には置換型欠陥を生じさせる必要がある。

また金属間化合物の性質は化学量論組成からのずれの方向にも大きく依存することが知られている。例えば Fig. A-1 に示すように、 Ni_3Al のクリープ抵抗は Ni 過剰側と Al 過剰側で、化学量論組成を挟んで不連続に変化する [90HAY]。さらに種々の添加元素により性質は大きく変わることが知られている。例えば Ni_3Al ではボロン添加により大きく延性が改善されるが、この効果は Al 過剰側では認められない [79AOK]。また Ni_3Al への Cr 添加の影響など [92MIU]、化学量論組成からのずれの方向と、さらに第三元素の添加の方向により金属間化合物の性質の変化は異なることが一般的であり、これにより改善の可能性は飛躍的に増大する。

これらの性質は材料の各原子の結晶格子中の配列に依存すると考えられる。このため材料設計法としてはまず室温近辺での安定な原子配列を予測する必要がある。さらにクリープなどを考えるためには高温での空孔の濃度と拡散が影響するため、これらの情報も不可欠である。すなわち機械的性質にとり最も重要な情報は、低温における安定な原子配列と、高温での空孔濃度、特に各副格子での空孔濃度が重要である。

面欠陥エネルギーと機械的性質の関連

金属間化合物の性質は各々特色があり、異なる化合物の性質が全く同じということはない。しかし結晶構造が同じでかつ個々の元素の性質が似ている場合には、この金属間化合物間で連続固溶体を形成する場合も存在する。この連続固溶体において、金属間化合物の性質も連続的に変化することが予測される。例えば L1₂ 型 Ni_3Al と Co_3Ti は連続固溶体を形成し、Co 基耐熱合金の新たな強化相としての可能性を有する。また B2 型 FeAl 、 NiAl が形成する $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Al}$ 連続固溶体では NiAl の耐熱性と FeAl の延性を兼ね備えた化合物が存在する可能性が高い。

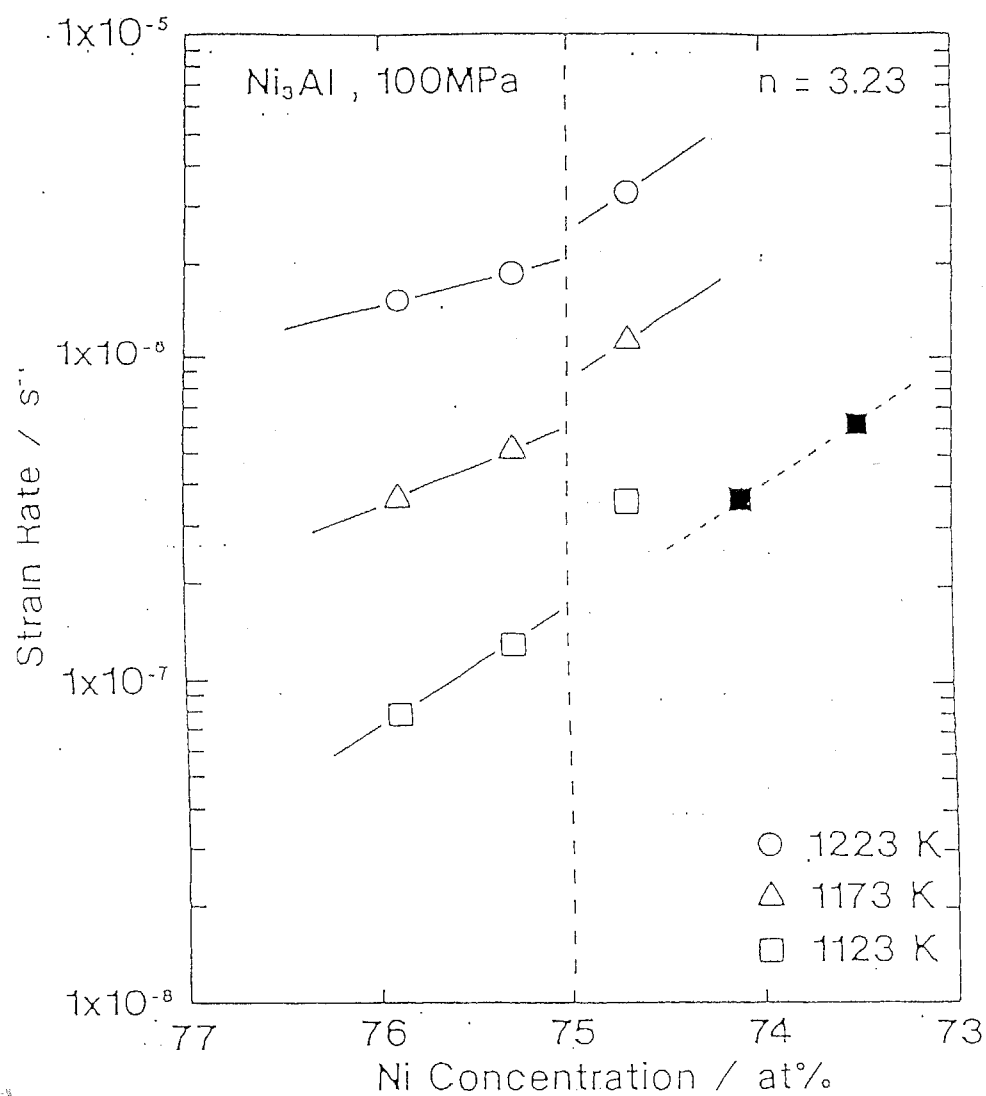


Fig. A-1 Variation in the steady state creep rate at a fixed stress (100MPa) with a fixed temperature as a function of Ni concentration [90HAY].

このように延性に変化の発生する理由はおそらくすべり系の変化であると考えられる。NiAlの活動転位のすべり方向は $\langle 100 \rangle$ 方向、FeAlでは $\langle 111 \rangle$ 方向であることが知られている[62BAL, 81UMA]。von Misesは多結晶を任意に変形させるためには独立な 5 つ以上のすべり系が必要であることを示している[28MIS]。FeAlはbcc金属と同じすべり系を有するため、延性に富むと考えられる。しかし NiAlは $\langle 100 \rangle$ すべりなため、独立なすべり系が 5個に足りない。このため NiAlは塑性変形が起こりづらいのである。しかし FeAl に近づくにつれ $\langle 111 \rangle$ すべりが起こり、延性に富むようになると考えられる。では、B2型金属間化合物のすべり系は何によって決定されるのであろうか。fcc を基調とする $L1_2$ 型金属間化合物のすべり面は最密面である $\{111\}$ に定まっているが、転位の分解形式には APB(Anti-Phase Boundary)を形成タイプと SISF(Superlattice Intrinsic Stacking Fault)を形成する 2種類が存在する。この分解形式は APB エネルギーと SISFのエネルギーの大小で決まるとされる。APB タイプの場合は、温度上昇にともない APBエネルギーの低くすべり面でない $\{100\}$ 面に交差すべりを起こし、このため転位が不動化されるという、いわゆる Kear-Wildorf 機構により強さが温度上昇に伴い増加する[62KEA]。一方 SISFタイプでは APBタイプのような交差すべりは起こらず、強さは温度上昇にともない減少する[83YAM]。すなわち $L1_2$ 型の強度は APBと SISFという面欠陥エネルギーにより決まるといってもよい。一方 B2 型金属間化合物では安定な面欠陥は APB しか有り得ない[83YAM]。このため $a/2\langle 111 \rangle$ すべりが起こるほど APBエネルギーが低い場合には、 $\langle 111 \rangle$ すべりにより多結晶の変形が可能となる。また、APBエネルギーが高い場合には、APBを形成しないすべり運動となりため脆いと考えられる。また、クリープ強度には積層欠陥エネルギーが大きく関与することが知られている[67SHE]。このように金属間化合物の面欠陥エネルギーは変形挙動に直接に影響をすると考えられる。すなわち、種々の面欠陥エネルギーの制御により目的の機械的性質を得ることが可能である。

予測手法手法の精度

材料開発の基礎となるデータは、任意の組成においてどの相が出現するかを示す平衡状態図である。実験的に全ての元素を含む状態図などは実験数からして明らかに無理である。このために計算による手法が必要となる。計算実験では想像できる全ての状態を再現できる。ただしその計算法により近似度が異なり、より現実に近い精度のよい計算には超高速コンピュータでもかなりの時間がかかる。最も簡単な手法は Bragg-Williams 近似による手法である。これは点近似とも言われる。この手法は非常に簡明であり、多くの事実を定性的には説明する、非常にポピュラーな手法である。それに対する定量的な理論としては CVM (Cluster

Variation Method)のようにエントロピーをできるかぎり正確に見積ろうとする理論[51KIK]や、量子力学から事実を理論的に導こうとする、いわば現実を完全に数式化しようとする試みも多い。このような計算は第一原理計算といわれる。このどちらの計算手法が材料設計に適しているであろうか。これは状況による。すなわち建築物を造る際に大変精巧な模型を使う場合もあるが、大体の感じを把握するためには必要はない。このように材料開発における計算手法も随時必要に応じて精度を上げていけば良いと考えられる。

2.2 結晶構造の制御

これまではある特定の結晶構造を有する金属間化合物内部の構造に関しての材料設計を考えてきた。しかし必要とされる性質を持つであろう金属間化合物が、自然界に存在しない場合がある。第一近似として、化学的性質は相に含まれる原子の割合に依存し、物理的性質は結晶構造に依存すると考えても良いだろう。このため目的とする化合物のうち機械的性質のみを変化させたい場合には、目的の金属間化合物と隣接する目的の結晶構造を有する相を捜し出せば良い。これはすなわち、結晶構造の添加元素による制御、といえる。例えば fcc 単位格子 2 個が重なった A_3B 型 $D0_{22}$ 構造は単位格子が複雑であり、余り塑性変形能が期待できない。しかし同じ A_3B 型でもほぼ同様な結晶構造をもつ $L1_2$ 型は、その対称性の良さから十分塑性変形が期待できる。機械的性質の向上のための結晶構造の変換には、目的の相が生成するように添加元素により相安定性を変化させれば良いと考えられる。また Fig. A-2 に種々の金属間化合物の拡散係数の温度依存性を示す。このように、bcc, fcc, hcp を基調とする金属間化合物における拡散も通常の金属の拡散の範囲内にあり、密な構造ほど拡散が遅い。したがってクリープ変形が問題となる高温構造用材料としての金属間化合物は、その結晶構造が最密構造である方が良い。このような面においても結晶構造を制御する必要がある。

2.3 金属間化合物の組織制御

金属間化合物も純金属と同様、結晶粒が細かければ強度、延性ともに改善されることが考えられる。しかし、結晶粒が微細であれば低温では強くとも、高温では逆に結晶粒界での拡散が速く、クリープ強度が低下する。このようにある性質を向上させれば他の性質が犠牲になることが多い。総合的に優れる金属間化合物の材料開発としては、第一に、必要となる種々の性質を有する相の複合化が最も効率の良い方法と考えられる。すなわち高温強度が高い相と延性に優れる相の 2 相合金ならば、高温構造用材料として最も良い性質を示すはずである。その後、組織形態の制御を行い実用にすべきである。すなわち単相として結晶構造および単相

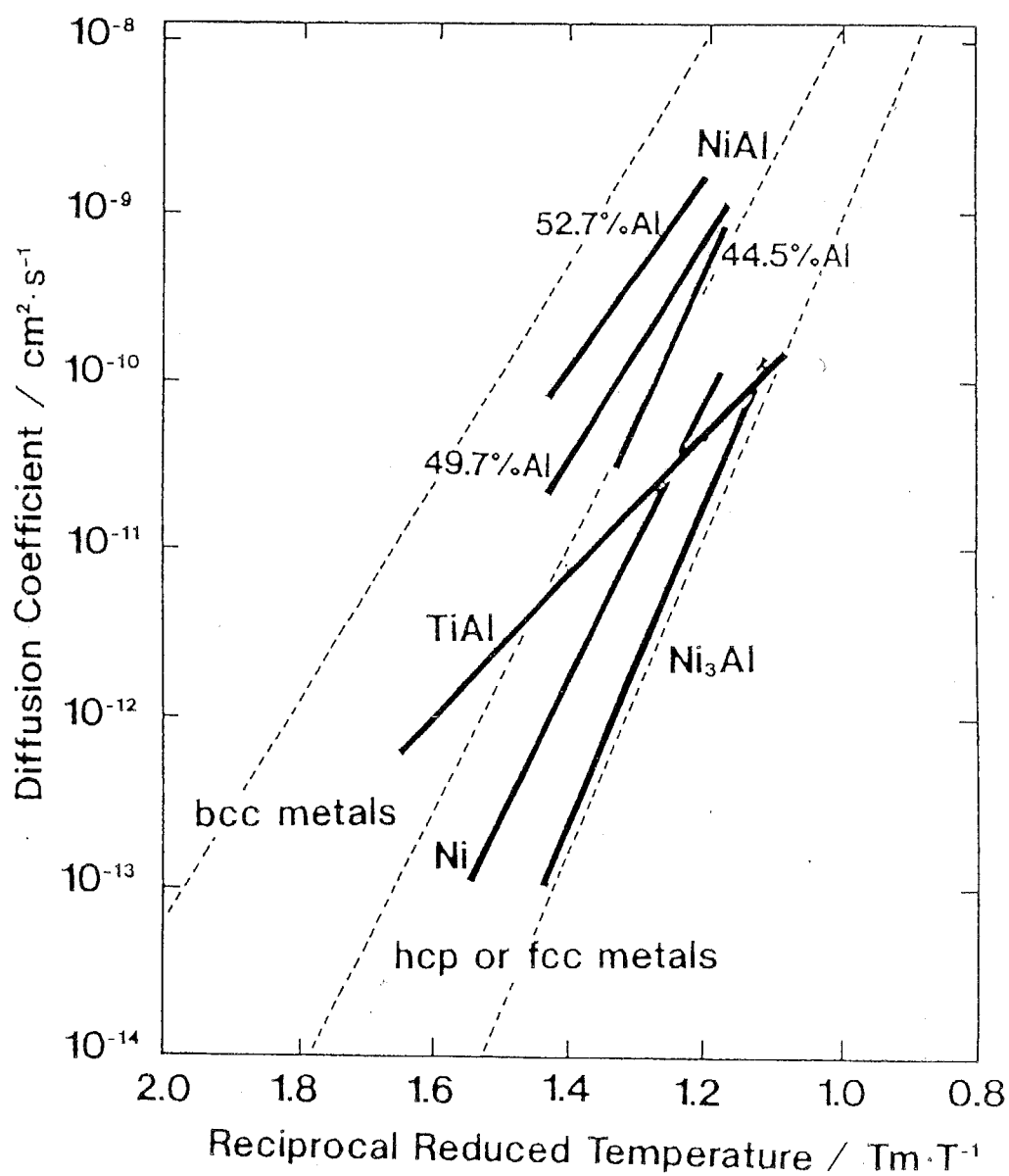


Fig. A-2 Comparison of diffusion coefficient of NiAl, TiAl and Ni₃Al (67Hag, 89Ouc, 88Hay).

Broken lines indicate boundaries for structure of metals.

としての性質を最も向上させ、それら同士を複合化させれば良いであろう。ただし複合化にあたっては、相の平衡濃度というものは一意に決定されるため、良好な性質となる相が平衡する系を模索しなくてはならない。

2.4 本研究の目的

本研究の目的は、金属間化合物の材料設計の指針となる手法の基礎を確立することにある。

すなわち、単相としては基底状態および高温での、金属間化合物の化学量論組成からのずれによる欠陥の種類、および添加元素を含む全原子の結晶中での配列を予測する手法を確立する。また面欠陥エネルギーを予測し、これらによる金属間化合物の性質の制御を試みる。

また機械的性質の向上のため、結晶構造そのものの制御手法を開発する。さらにこれらの性質改善のための複合化手法を構築し、さらにこれらにより実際に金属間化合物の開発を行った。本論文の構成を次に示す。

3. 本論文の構成

本研究は、金属間化合物の材料設計手法の確立のため、原子配置の決定手法とそれにより実際に金属間化合物の開発を行う。また、結晶構造そのものに対する制御の一般化と、実用化のための複合化手法についての一般化を行った。本論文の構成およびその概念を Fig.A-3にフローチャートとして示す。

本論文は「緒論」から「結論」まで、「第1編」と「第2編」からなる。またそれぞれ、第1編は第1章から第4章まで、第2編は第4章から第6章までで構成されている。以下その内容を簡単に述べる。

「緒論」では金属間化合物の材料設計の必要性およびその背景について述べ、本論文の目的を明かとした。

第1編「金属間化合物の原子配列の設計」では単相金属間化合物について、化学量論組成からのずれを考慮した原子配置の決定手法を構築する。またそれによる金属間化合物の材料設計手法を構築し、実際に本手法により金属間化合物の開発を行った。これは以下の4章よりなる。

第1章「各種金属間化合物の欠陥構造の予測」では、種々の金属間化合物における化学量論組成からのずれによる欠陥構造の種類と、その予測法について述べる。

第1に任意の結晶構造を有する金属間化合物の欠陥構造を、合金の生成熱から予測する手法を開発した。また予測精度を上げるために、実用重要と考えられるAB型 B1, B2, L1₀, L1₁ 構造、および A₂B型 L1₂, D0₁₉, D0₂₂ について、結晶構造を考慮し、結合エネルギーを元に計算・予測する手法を構築した。また実際に種々の金属間化合物について予測を行った。その結果、本手法は実験結果と良く一致し、非化学量論組成金属間化合物中の欠陥構造を予測できることを明らかにした。

第2章「有限温度における金属間化合物中の空孔濃度の予測」では、高温構造用材料として重要な要素である空孔について考慮し、化学量論組成からずれた組成かつ高温における金属間化合物中の空孔濃度を予測する手法を開発した。第1に、非化学量論組成化合物中に導入される空孔の形成法を述べ、それにより空孔を分類した。これより点近似により組成を考慮した空孔濃度予測法を開発した。また次に現在最も正確にエントロピーの計算が行えるクラスター変分法 (CVM) により、L1₂型 Ni₃Al をモデルとして空孔濃度の計算手法を開発した。これらにより得られた結果と実験事実から、点近似による手法では定性的に、CVM による手法では定量的に空孔濃度が予測できると結論できた。またどちらの手法によっても空孔生成エネルギーについては実験事実とよい一致を示すことが明かとなった。

第3章「化学量論組成からのずれを考慮した金属間化合物における第三元素置換挙動の予測法の開発とその応用」では、添加元素置換サイトの予測の重要性を述べ、また化学量論組成からのずれを考慮した予測法を開発した。予測法としては、置換型欠陥をとる B2 型金属間化合物について、化合物生成熱より予測する手法を構築した。さらに一般化するために、結晶構造と空孔まで考慮した置換サイト予測手法を構築し、これにより得られる予測値が実験事実とよい一致を示すことを明らかにした。また本手法に基づき耐摩耗用材料であるB2型金属間化合物NiTiの改良を行った。

第4章「金属間化合物の変形挙動に関わるAPBエネルギーの予測法の開発とその応用」では、金属間化合物の変形挙動と面欠陥エネルギーの関係を述べ、またこれまでの手法により得られた原子配列から添加元素を含む系についてAPBエネルギーを予測する手法を開発した。APB エネルギーに関する実験結果の報告は多くないが、本手法による予測結果は十分正確であると判断できる。また本手法により連続固溶体を形成する B2型 NiAl, FeAlに適用し、延性かつ高温強度に優れた B2型 (Ni, Fe)Al 合金を開発した。

第2編「添加元素による金属間化合物の相安定性と結晶構造の改変ならびに組織の制御」では結晶構造の重要性を取り上げ、これを合金設計手法により改良する手法を構築する。また金属間化合物の実用化のための複合化手法を構築する。本編は以下の2章よりなる。

第5章「添加元素による金属間化合物の結晶構造の制御手法とその実例」では、添加元素により結晶構造を制御する手法を構築した。その手法は、置換型に固溶する元素と、侵入型に固溶する元素による制御法の2つに分類できる。そして置換型添加元素による手法とその現状、また本研究で新たに提唱した侵入型添加元素により開発した $E2_1$ 型 Co_3AlC についての実験結果を示し、本手法が新たな材料設計手法として有効であることを示した。

第6章「複合組織金属間化合物の組織制御」では金属間化合物の実用化の際に大変重要となる組織の複合化について、その現状と複合化の基本的思想を述べる。またこの思想にしたがい実際に $B2$ 型 $NiBe$ と $L1_2$ 型 Ni_3Al を複合化した結果、実用に耐えうる高温高強度でかつ室温延性にも優れた複合組織金属間化合物を合金設計できた。

「結論」では本研究を総括し、結論を述べ、また金属間化合物の材料設計手法の今後の進展方向や、残された問題点について言及する。

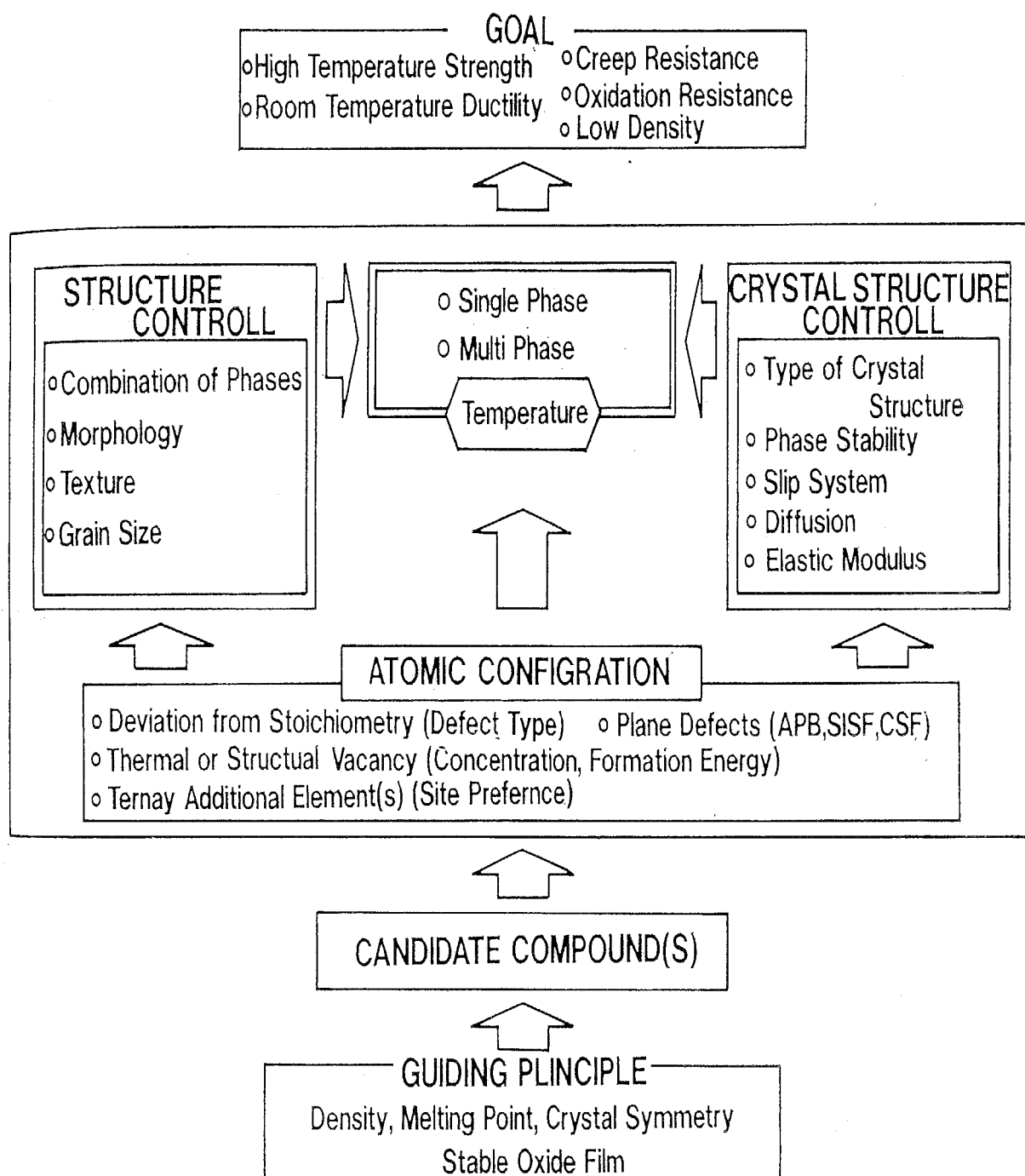


Fig. A-3 A conceptual scheme for alloy design of high temperature structural intermetallic alloys.

第1編 金属間化合物中の原子配列の設計と制御

第1章 各種金属間化合物の欠陥構造の予測

1-1 緒言

1-2 任意の化合物の欠陥構造の予測法の開発とその応用

1-3 結晶構造を考慮した化合物の欠陥構造の予測法の開発とその応用

1-4 結言

1-1 緒言

化学量論組成からずれた組成を有する化合物においては、それぞれの原子が占める原子位置、すなわち各副格子上に完全に固有の原子を配列させることはできない。このために非化学量論組成においてはなんらかの点欠陥が導入される。この点欠陥が種々の金属間化合物の諸性質に影響を与えることはよく知られている。化学量論組成からのずれにより導入される点欠陥を欠陥構造といい、次の3種に分類できる。これらは (1) 不足原子副格子に原子が配置しないために生ずる組成的な空孔による欠陥、(2) 不足種の原子サイトに過剰種の原子が配置することによる置換型の欠陥、(3) 過剰種の原子が格子間に侵入原子として存在する欠陥、である。これらをそれぞれ順に (1) 構造欠陥 (空孔型欠陥)、(2) 反構造欠陥 (置換型欠陥)、(3) 侵入型欠陥、という。水素、炭素、窒素、酸素など原子半径が金属原子に比べ非常に小さい格子間侵入型元素を化合物構成元素とする場合は侵入型欠陥を取りうる。しかし通常の金属および金属間化合物の場合では、格子間原子の形成エネルギーは空孔の形成エネルギーの数倍を必要とするため、格子間原子の濃度は空孔と比べても非常に小さく無視できる [64KOU]。Fig. 1-1 に B2 型化合物 AB における規則構造、空孔型欠陥構造さらに置換型欠陥構造の模式図を示す。従って一般の金属間化合物の非化学量論組成における欠陥構造は空孔型欠陥か置換型欠陥のどちらかとしてよい。

欠陥構造のタイプにより金属間化合物の諸性質に対する影響の異なることが知られている。たとえば空孔型欠陥をとる化合物では、純金属またはその固溶体中に熱的に導入される空孔濃度 (融点付近で 10^{-4} 程度) をはるかに上回る多量の組成的な原子空孔がたやすく導入される [37BRA, 39BRA]。このため原子拡散が起こりやすく、クリープ抵抗等の高温の機械的性質に大きく影響する [67HAG]。このため、目的とする金属間化合物が化学量論組成からずれた組成を有する場合においてどちらの欠陥構造タイプを有するかは、材料設計にとり非常に重要なデータとなる。

Hume Rothery は一原子当りの価電子数である電子原子比 (e/a : electron atom ratio) が化合物の結晶構造に大きく影響を与える因子であることを一連の研究により示した [31HUM]。すなわち多くの化合物相において同じ e/a を有する化合物は同じ結晶構造を取ることを明解に示したのである。 e/a が与える結晶構造への影響をフェルミ面の形状より説明しようとした議論も多いが、今だ明瞭な説明は無いようである [58COH, 61HUM]。 e/a により結晶構造が定まるとされる化合物を電子化合物という。電子化合物では e/a を一定とする構造変化が起こるといわれる。電子化合物の観点からは、bcc 相の安定存在領域は e/a 値として 1.5 以下であり、それ以上の e/a 値では hcp 相が生成する。このため bcc 基調である B2 型

Classification of Defect Type at Off-Stoichiometry

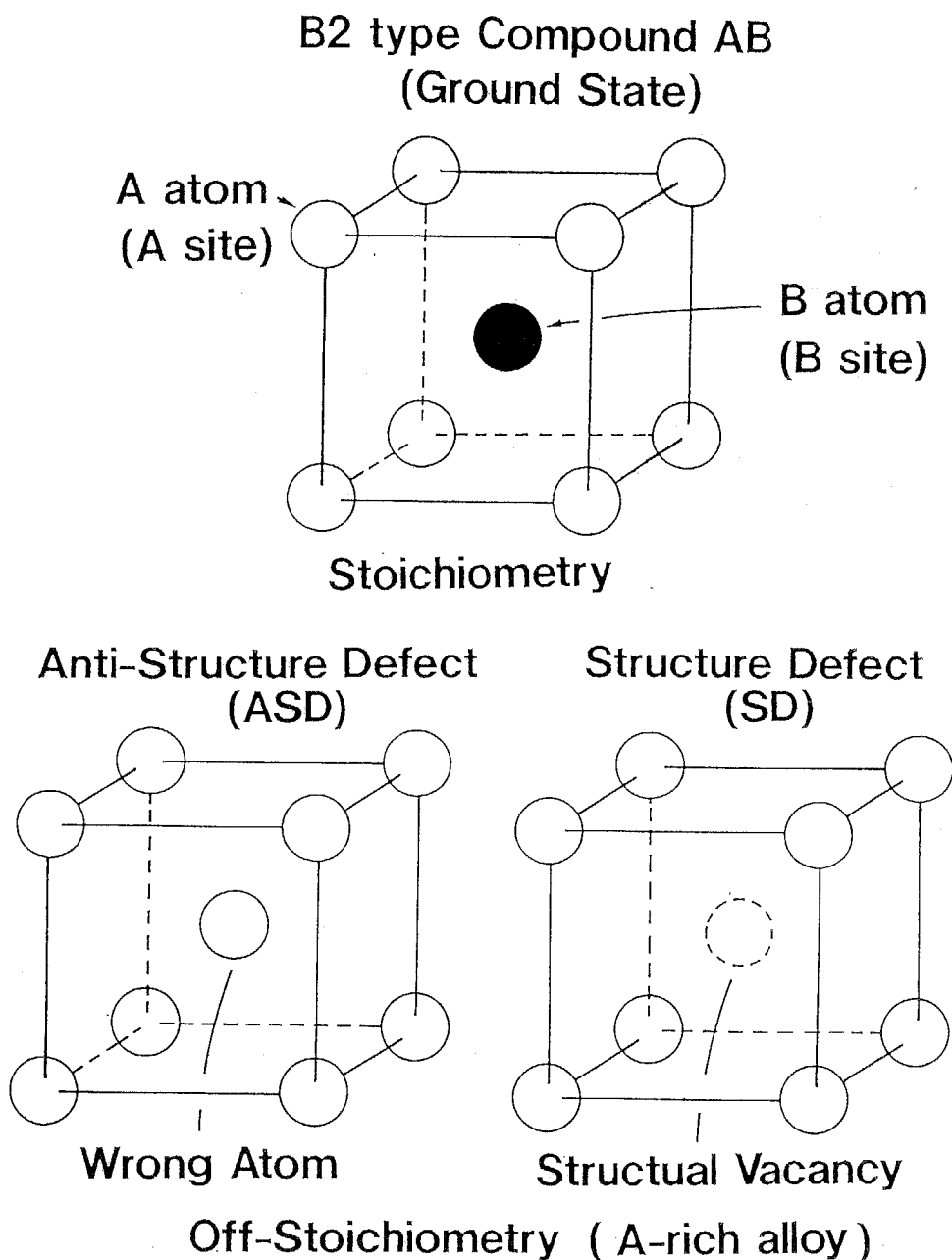


Fig.1-1 Depiction on the classification of defect type at off-stoichiometry for B2 type intermetallic compound AB.

NiAl では価電子数 0である Ni原子の過剰な組成では置換型欠陥が生成するが、価電子数 3である Al原子が過剰な場合には e/a 値を増加させないために Niサイトに価電子の無い空孔が生成するといわれる。

一方ラーベス相を例とするように、合金の結晶構造が原子寸法と大きく関係することも良く知られた事実である[56LAV]。しかし e/a や原子寸法効果のみの影響で全ての生成する結晶構造の説明がつくわけではない。

実験的に非化学量論組成の欠陥構造を知るためには広い組成範囲にわたる X線測定や密度測定を行う必要がある[37BRA]。しかしこの実験は多くの労力と時間が必要であり、さらに目的の化合物が広い单相存在領域を有する必要もあるため実験が事実上不可能である場合が多い。したがって理論的手法により欠陥構造を予測することは金属間化合物の材料設計手法にとり不可欠な作業であるといえる。

本章では化学量論組成からのずれにより導入される金属間化合物の欠陥構造のタイプ分類を、相安定性を議論する場合に最も一般的かつ根本的な手法である熱力学により判定する手法を構築する。さらにこの手法により目的とする金属間化合物の欠陥構造の予測を行い、金属間化合物の材料設計における基礎データを確保することを目的とする。

欠陥構造に関する理論の構築にあたり最も注意を要することは、空孔型欠陥の存在する単位胞(セル)と置換型欠陥の存在するセルの生成自由エネルギーの大小判断により欠陥構造が決定できない点である。この理由は両化合物の全原子数が異なってしまうためである。また熱力学に基づく計算にあたり、一般的に用いられる原子濃度や格子点数を変数として取り扱う場合も十分に注意が必要である。欠陥構造のエネルギーを考える場合に最も注意しなければならない点は質量保存則であることを強調しておく。また通常の状態図などの熱力学的計算手法では、原子間相互作用パラメータのみにより結晶構造が決定できるが、空孔を考慮する場合は基準エネルギー値が変化する恐れが多分に存在するため必ず凝集エネルギー値(結合エネルギー値)を使用する必要があることを追記しておく。

本研究では、化合物の結晶構造にとらわれず、化合物生成エネルギーと各サイト間の空孔形成エネルギーに欠陥構造を予測するという非常に一般化した予測手法の確立を第一に行う。次により正確な予測を行うために、結晶構造を取り入れたモデルによる予測法を確立する。前者を単純セルモデル(Simple Cellular Model)、後者を結合エネルギーモデル(Binding Energy Model)と呼ぶこととする。

1-2 任意の化合物の欠陥構造の予測法の開発とその応用

1-2-1 欠陥構造判別理論における基本仮定

熱力学によれば自由エネルギーが最も低い状態が最も安定である。よって原理

的には組成、温度、圧力を定めれば出現する構造が決定される。しかし現状では Bragg-Williams 近似から第一原理計算までいかなる計算手法でもあらかじめ出現可能性のある結晶構造を数種類、あるいは数十種類決め、それらの自由エネルギーを計算・比較を行わねば生成する結晶構造を求められない。本モデルでも結晶構造はあらかじめ分かっているとし、それが組成により変化せずに常に単相の化合物が生成すると仮定する。また温度により必ず空孔等の配列の乱れが導入されるが、このような配列のエントロピーによる欠陥を排除するためほぼ絶対零度での相安定性を議論することにする。ここではほぼという言葉を使用した理由は熱力学第三法則によれば絶対零度での相は純粋でなくてはならず、よって組成領域は幅を持たないという条件があるためである。この条件において化合物は組成幅を有しかつ構造欠陥を有し、実際には必ず存在する空孔および規則構造の乱れを排除できる。また高温においても配列のエントロピーによる原子空孔と組成的に導入される原子空孔では後者が非常に多く、前者は濃度的に無視できる。これらの条件下で化学量論組成からのずれにより導入される欠陥構造を、化合物の全生成自由エネルギーの計算・比較により決定する。以下に本理論基本仮定を箇条書で記す。

- (1) ここで生成する金属間化合物は常に規則構造を持つ。
- (2) 表面を持たない有限固体とみなす。
- (3) ほぼ 0K の状態を考え、自由エネルギーにエントロピー項は必要ないとする。
- (4) 組成が化学量論組成からずれた場合、かならず完全な構造欠陥か反構造欠陥のどちらかになり、その両者が共に存在することはないとする。
- (5) 純金属間の凝集エネルギーは結晶構造に依存しないとし、実験値を採用する [73HAL]。
- (6) 純金属の原子空孔の生成エンタルピーはその結晶構造によらないとする。例えば fcc でも bcc でも Fe の空孔形成に必要なエネルギーは同一とする。
- (7) 規則格子中の空孔生成自由エンタルピーは最近接原子のみを考慮すれば十分とし、純金属の空孔形成エネルギーにより求まるとする。
- (8) 導入される空孔は無秩序に入るとし、空孔対などは考慮しない。
- (9) 必ず生成自由エンタルピーが低い欠陥構造が生成する。
- (10) 合金の生成自由エンタルピーは実測値を採用するか、または Miedema らによる合金の生成エンタルピー計算法により求める [80MIE]。

構造欠陥と反構造欠陥が共に存在する場合、それぞれこれら欠陥構造を 1 個含む空間において構造欠陥が安定である場合と反構造欠陥が安定である場合の 2 つ

の場合が共存することになり、最も普遍的原則である (9) の条件が満たされなくなるため両欠陥構造の共存は 0K では有り得ない。よって (3) の条件が成立する。

純金属の内部エネルギーは結晶構造にほとんど依存しないことは実験・計算上確認されている事実である [76MIE, 79BEN]。また異なる結晶構造間のエネルギー差も凝集エネルギーの 1/1000 程度といわれるため [92MOR]、化合物生成熱も結晶構造に依存しないと考えることが妥当である。

化合物生成熱の測定値は実験者によりかなりの差を生じる場合がある。このため実験による測定値が存在しないかあるいは信頼できないと考えられる場合には、半経験式ながら非常に多くの実験結果とよく一致し、また実験されていない系についても十分良い精度で生成熱を予測できる Miedema の式による生成熱の採用が系統的で正確である [80MIE]。

以上の条件の基に結晶構造判別理論を構築する。

本理論構築上、記号を以下のように定義する。ここで A 原子と B 原子の割合が化学量論組成で $x:y$ である金属間化合物 A_xB_y を形成するとする。以下に示す記号はすべて 1mol あたりのエネルギーである。

$H(A_xB_y)$: この金属間化合物の化学量論組成における結晶内部エネルギー

$H_v^{(A)}$: 化合物中の A 原子サイトの空孔形成エンタルピー

$H_v^{(B)}$: 化合物中の B 原子サイトの空孔生成エンタルピー

H_A : 純金属 A の結晶内部エネルギー

H_B : 純金属 B の結晶内部エネルギー

$\Delta H(A_xB_y)$: 化合物の生成熱

$H(SD, i)$: i 原子 ($i=A, B$) が過剰な場合の非化学量論組成での空孔型欠陥を有する化合物の結晶内部エネルギー

$H(ASD, i)$: i 原子 ($i=A, B$) が過剰な場合の置換型欠陥を有する非化学量論組成での結晶内部エネルギー

1-2-2 内部エネルギーおよび空孔形成エネルギーの導出

以上の仮定の基に、次の方法で内部エネルギーを導出する。 $H(A_xB_y)$ は

$$H(A_xB_y) = \frac{x}{x+y} \cdot H_A + \frac{y}{x+y} \cdot H_B + \Delta H(A_xB_y) \quad (1-1)$$

と表される。ここで H_A, H_B は通常凝集エネルギーとして測定される値である。また $\Delta H(A_xB_y)$ は化合物の生成熱として一般に測定される値である。

化合物中の空孔形成エネルギーは、第一近似として空孔の最近接原子の空孔形

成エネルギーの和で表されると考える。すなわち i サイトの最近接原子として A 原子が m 個、B 原子が n 個存在する場合、 i サイトの空孔形成エネルギーは $E_v(i)$ は

$$E_v(i) = \frac{1}{m+n} [m \cdot E_v(A) + n \cdot E_v(B)] \quad (1-2)$$

として表されたとする。

1-2-3 SCMによる欠陥構造判別手法

以上より非化学量論組成における内部エネルギーを計算する。合金組成を化学量論組成より A 原子が過剰な組成、つまり A と B の比が $x+a:y$ であるとする。以下は A 原子 $x+a$ モル、B 原子 y モル当りのエネルギーとする。

A) 空孔型欠陥を生成する場合の内部エネルギー

空孔型欠陥を含む化合物の理論上の形成方法を以下に示す。初めに過剰成分である A 原子に見合う分の規則格子が生成する。この場合に B 原子は $(x+a)y/x$ モル必要であるが、実際には y モルしか存在しないため、過剰な ay/x モルの B 原子を表面に移動させ、その後過剰原子を取り除くという操作で空孔を形成させる。この操作により表面エネルギーは変化しないとすると、空孔型欠陥を形成する化合物の全生成自由エネルギー $H(SD)$ は次の式で表される。

$$H(SD, A) = \frac{x+a}{x} (x+y) H(A_x B_y) + \frac{ay}{x} (H_v(B) - H_B) \quad (1-3)$$

B) 置換型欠陥を生成する場合の内部エネルギー

置換型欠陥を生成する場合には過剰の A 原子が B 原子サイトに置換する。この置換により A, B サイト比を変化させないためには A サイトには A 原子は $x+xa/(x+y)$ 、B サイトには A 原子は $ya/(x+y)$ 、B 原子は y という割合で各原子が配置しなければならない。そのため置換型欠陥を形成する時の全生成自由エネルギー $H(ASD)$ は、置換が起きたセルで A 原子のみになると考え、

$$H(ASD, A) = (x+y) H(A_x B_y) + a \cdot H_A \quad (1-4)$$

と示される。

各欠陥構造の内部エネルギーの比較

上記の (1-3) および (1-4) 式により各欠陥構造の生成自由エネルギーが求まる。出現する欠陥タイプは結晶の全生成自由エネルギーが最小となる構造であるため、空孔型欠陥となるか置換型欠陥となるかは (1-3) 式と (1-4) 式の大小で決められる。空孔型欠陥と置換型欠陥のエネルギー差を J とすると、 J の正負により欠陥タイプが求まる。すなわち欠陥構造判別式としてのエネルギー差を示す J は以下の式となる。

$$\begin{aligned}
 J &= H(\text{SD}, A) - H(\text{ASD}, A) \\
 &= \frac{x+a}{x} (x+y) H(A \times B_y) + \frac{ay}{x} (H_v(B) - H_E) - [(x+y) H_{A \times B_y} - a H_A] \\
 &= \frac{a(x+y)}{x} H_{A \times B_y} + \frac{ay}{x} H_v(B) - \frac{ay}{x} H_E - a H_A \\
 &= \frac{a(x+y)}{x} H_{A \times B_y} + \frac{ay}{x} H_v(B) - \frac{a}{x} (x H_A + y H_E) \\
 &= \frac{a}{x} [(x+y) H_{A \times B_y} + y \cdot H_v(B) - (x H_A + y H_E)] \\
 &= \frac{a}{x} [(x+y) \Delta H_{A \times B_y} + y \cdot H_v(B)] \quad (1-5)
 \end{aligned}$$

ここで a/x の値は正であるため、(1-5) 式は以下の式の正負に依存する。

$$J' = (x+y) \Delta H_{A \times B_y} + y \cdot H_v(B) \quad (1-6)$$

欠陥構造判別式である J' の値が負の場合は空孔型欠陥が安定に生成し、正の場合は置換型欠陥が安定となることがわかる。つまり J' の値の正負により安定に生成する欠陥構造タイプを決定できる。(1-6) 式によると生成する欠陥構造は、合金の生成熱と空孔形成エネルギーにのみに依存することがわかる。

1-2-4 SCMによる結果と考察

(1-6) 式による種々の化合物における欠陥構造のタイプの判別結果を Table 1-1 に示す。SDとして示す場合は空孔型欠陥であり、ASDとして示す場合は置換型欠陥である。また()で示した結果は実験による結果である。Table 1-1により実験結果と単純セルモデルによる計算結果がかなりよく一致することがわかる。したがって SCMによる計算から実験が困難なため測定されていない化合物についてかなり良い精度で欠陥タイプが求められると考えられる。また判別式により化合

物生成エネルギーが大きくかつ空孔形成エネルギーが小さいほど空孔型欠陥を取りやすいことがわかる。またより少ない化合物構成原子サイトにおいて空孔が生成しやすい。

このモデルでは置換型欠陥が生成する場合、過剰原子がクラスターになると考えたため化学量論組成化合物と純金属の2相分離型に類似する。しかし現実にはこうならない化合物も多く存在する。L1₂型 Ni₃Alの場合、Al原子サイトの最近接原子はNiが12個でありAl原子は存在しない。ここでNi過剰な場合にNi原子がAlサイトに置換するときには、Alサイトを中心としたセルはすべてNiで占められたためほんモデルに適合する。しかしAl過剰な場合には、Niサイトの最近接原子はNiが8個、Alが4個であるため、置換が起こる際に同種原子同士のクラスターが生成するとは考えられない。このため本モデルでは取り扱えない。

本モデルは厳密にはB2構造、そしてA₃BタイプのD0₃, L1₂, D0₁₉構造などのA原子過剰側な場合に相当するケースにしか適合しない。しかし異種原子同士が強く結合しており、同種原子同士の結び付きはあまり強くない化合物では第一近似として同種原子同士の結び付きを無視できるであろう。つまり結合の強固なBerthollide型化合物であればおよその欠陥タイプの傾向が把握できると考えている。また結合の強固でない化合物は化合物生成エネルギーが低いためにエネルギーの高い空孔型欠陥を取りうることは無いと考えられる。

しかし本モデルに十分に適合しない化合物についてより精度良く欠陥構造を判別するためには別のモデルを考える必要がある。またモデル的に適合すると考えられるB2型で、かつ規則化エネルギーの高いNiAlのNi過剰側における予測される欠陥構造は空孔型である。しかし実験的には置換型であることが判明している[37BRA]。これは空孔形成エネルギーとして純金属の値を使用したためであると考えらる。このため空孔形成エネルギーについても化合物に適応した計算手法が必要である。

Table 1-1

Types of defect structure in various nonstoichiometric intermetallic compounds judged by Simple Cellular Method (SCM), where ASD stands for anti-structure defect and for SD for structure defect.

Note that notations in the parenthesis are the experimental results.

compound A:B	structure	$H_{(A \times B)}$ kJ/mol	$H_V(A)$ kJ/mol	$H_V(B)$ kJ/mol	A rich	B rich	ref.
TiC	B1	-93	—	140	SD (SD)	—	67GOL
NiTi	B2	-35	115	140	ASD	ASD	—
NiAl	B2	-65	115	63	SD (ASD)	SD (SD)	37BRA
CoAl	B2	-55	120	63	ASD (ASD)	SD (SD)	39BRA
PdAl	B2	-85	125	63	SD (ASD)	SD (SD)	69ETT
NiGa	B2	-38	115	63	ASD (ASD)	SD (SD)	69ETT
FeAl	B2	-25	135	63	ASD (ASD)	ASD (ASD)	32BRA1
TiAl	L1 ₀	-38	89	114	ASD (ASD)	ASD (ASD)	88VUJ
CuPt	L1 ₁	-10	113	113	ASD (ASD)	ASD (ASD)	—
Ni ₃ Al	L1 ₂	-38	98	115	SD (ASD)	ASD (ASD)	81NOG
Ti ₃ Al	D0 ₁₉	-25	114	140	ASD	ASD	—
Al ₃ Ti	D0 ₂₂	-37	90	63	SD	ASD	—

1-3 結晶構造を考慮した化合物の欠陥構造の予測法の開発とその応用

1-3-1 BEM (Binding Energy Method) の構築における基本仮定

先の単純セルモデルでは結晶構造を考慮せず、過剰原子はクラスタリングすると仮定した。しかしより精度よく欠陥構造を判別するためには結晶構造を考慮する必要がある。1-2-1 で仮定したように生成する空孔または置換型欠陥は共に安定に存在することはないため、欠陥構造の判別にはどちらか一つの欠陥が存在する空間を考慮すれば十分である。そして結晶全体ではその空間が平均的に繰り返されているとしてよい。したがってそれぞれの欠陥を含む同一原子数での内部エネルギーを比較することにより、安定な欠陥構造を判別できる。本モデルでは構成金属間化合物中に特定の配置を考え、空孔型欠陥と置換型欠陥の内部エネルギーを原子間結合エネルギーに基づき評価する。ここで最も注意せねばならない点は、前述したように空孔を考える場合は凝集エネルギーを考えねばならない点である。これは通常の計算手法では格子数が増えないために比較に際して純金属の項が相殺されるのに対し、空孔を考慮する場合にはその量が一般には定まらないため基準エネルギー値が変化するためである。

本手法の開発にあたり、原理を簡明に説明するため、先の単純セルモデルにおいて示した仮定に加えさらに次の仮定を置く。

- (11) 結合エネルギーは Miedema らによる計算式と純金属における凝集エネルギーにより求める。
- (12) 原子-空孔間結合エネルギーは副格子を考慮した原子間結合エネルギーに依存する。

これらに基づき、欠陥構造の有無を予測する。本手法は、原子間結合エネルギーにより内部エネルギーを計算するために Binding Energy Method、略して BEM と呼ぶこととする。

1-3-2 BEM による欠陥構造判別手法の開発

A: BEM による判別手法の構築

上記に示した仮定ならびに各化合物の結晶構造とその最近接原子を考慮し、それぞれ置換型欠陥と空孔型欠陥を含む結晶の全結合エネルギーを計算する。計算例としてここでは典型的な AB 型である B1 (NaCl type), B2 (CsCl type), L1₀

(CuAu type), L1₁ (CuPt type)、A₃B型では L1₂, D0₁₉, D0₂₂ 型金属間化合物を選んだ。各化合物中の最近接原子の種類とその数を Table 1-2に示す。

以下 A-A原子対の結合エネルギーを H_{AA} 、B-B原子対の結合エネルギーを H_{BB} 、A-B原子対の結合エネルギーを H_{AB} 、A, B原子と i サイトに存在する空孔との結合エネルギーをそれぞれ $H_{Av}^{(i)}$, $H_{Bv}^{(i)}$ として示す。空孔についてはその位置を明確にするため空孔生成サイトを付記する。

Table 1-2 The types of compounds and the kinds and numbers of the first nearest neighbors of each compound.

TYPE	A site	B site
B1	6B	6A
B2	8B	8B
L1 ₀	4A, 8B	8A, 4B
L1 ₁	6A, 6B	6A, 6B
L1 ₂	8A, 4B	12A
D0 ₁₉	8A, 4B	12A
D0 ₂₂	8A, 4B	12A

(A-I) AB型金属間化合物の欠陥構造

AB型化合物は化学量論組成組成において Aと Bの原子比が 1:1である。一つの欠陥を含む組成としてはある体積中にA 原子が 1個過剰な組成を考えれば十分である。すなわち A:B が $x+1:x-1$ (xは整数) であるとする。以下 A原子サイトを A サイト、B原子サイトを Bサイトと呼び、それぞれ()の後に atA, atBとして示す。また vは空孔を示し、原子および空孔に添えられた数字はそれぞれの個数を表すとする。各欠陥構造の場合の原子配列と内部エネルギーは以下に表される。

A)空孔型欠陥を取る場合の原子配列

A原子は Aサイトにのみ配置し、Bサイトには空孔が生成する場合に原子配列は $(A_{x+1})_{atA}$, $(B_{x-1}, v_2)_{atB}$ として表される。この場合の各化合物中の全結合エネルギーは、それぞれの最近接原子種とその数により以下に表される。

$$(B1) \quad H(SD, A) = (12x-12)H_{AB} + 24H_{Av}^{(B)} \quad (1-7)$$

$$(B2) \quad H(SD, A) = (16x-16)H_{AB} + 32H_{Av}^{(B)} \quad (1-8)$$

$$(L1_0) \quad H(SD, A) = (4x+4)H_{AA} + (4x-4)H_{BB} + (16x-16)H_{AB} + 32H_{Av}^{(B)} + 16H_{Bv}^{(B)} \quad (1-9)$$

$$(L11) \quad H(ASD, A) = (6x+6)H_{AA} + (6x-18)H_{BB} + (12x-12)H_{AB} + 24H_{AV}^{(B)} + 24H_{BV}^{(B)} \quad (1-10)$$

B) 置換型欠陥を取る場合の原子配列

Bサイトに空孔が形成されずに過剰な A原子が Bサイトに置換する場合、すなわち全原子配列が $(A_x)_{atA}, (B_{x-1}, A_1)_{atB}$ として示される場合の各化合物の全結合エネルギーは前述と同様に下記に表される。

$$(B1) \quad H(ASD, A) = 12H_{AA} + (12x-12)H_{AB} \quad (1-11)$$

$$(B2) \quad H(ASD, A) = 16H_{AA} + (16x-16)H_{AB} \quad (1-12)$$

$$(L10) \quad H(ASD, A) = (4x+16)H_{AA} + (4x-8)H_{BB} + (16x-8)H_{AB} \quad (1-13)$$

$$(L11) \quad H(ASD, A) = (6x+12)H_{AA} + (6x-12)H_{BB} + 12xH_{AB} \quad (1-14)$$

以上より各欠陥構造を含む結晶内部エネルギーが求められる。よって出現する欠陥構造はこれらの大小を比較することで求められる。SCMと同様に空孔型欠陥の内部エネルギーから置換型欠陥の内部エネルギーを引いて得られる式を判別式 J とする。するとそれぞれの化合物に対する J は以下の式で表される。

$$J(B1) = 12 (2H_{AV}^{(B)} - H_{AA}) \quad (1-15)$$

$$J(B2) = 16 (2H_{AV}^{(B)} - H_{AA}) \quad (1-16)$$

$$J(L10) = 4 (-3H_{AA} + H_{BB} - 2H_{AB} + 8H_{AV}^{(B)} + 4H_{BV}^{(B)}) \quad (1-17)$$

$$J(L11) = 6 (-H_{AA} - H_{BB} - 2H_{AB} + 4H_{AV}^{(B)} + 4H_{BV}^{(B)}) \quad (1-18)$$

なお、B原子が過剰な場合は各判別式の A原子と B原子を入れ換えた式により判別ができる。

(A-II) A_3B 型金属間化合物の欠陥構造

A_3B 型の場合には A原子数と B原子数が異なるため A原子過剰な場合と B原子過剰な場合の 2種に分類して考える必要がある。以下この 2種に分けて議論を進

める。なおここで考慮する3種の A_3B 型化合物($L1_2, D0_{22}, D0_{19}$)は第二近接原子以上の原子配列は異なるものの最近接原子対の関係は同一である。このため本計算ではこれらの結晶構造間に相違は見らず、すべて同一の結果となる。

i) A原子が化学量論組成より多い場合

合金組成を $A:B$ の原子数として $3x+3:x-3$ とする。

a) 空孔型欠陥が生成する場合の内部エネルギー

A原子はAサイトにのみ配置し、不足するBサイトに空孔が導入される場合、すなわち全原子配列が $(A_{3x})_{atA}, (B_{x-3}, V_4)_{atB}$ として示される場合の A_3B 型化合物の内部エネルギー $H(SD, A)$ は

$$(A_3B) \quad H(SD, A) = (24x+24)H_{AA} + (24x-72)H_{AB} + 96H_{AV}^{(B)} \quad (1-19)$$

b) 置換型欠陥が生成する場合の内部エネルギー

A原子が不足するBサイトに置換する場合、すなわち全原子配列が $(A_{3x})_{atA}, (B_{x-3}, A_3)_{atB}$ として示される場合、内部エネルギー $H(ASD, A)$ は

$$(A_3B) \quad H(ASD, A) = (24x+72)H_{AA} + (24x-72)H_{AB} \quad (1-20)$$

以上の(1-19)~(1-20)式によりA原子が化学量論組成より過剰な A_3B 型金属間化合物の場合についての欠陥構造判別式は以下の式(1-21)に表される。

$$\begin{aligned} J(A_3B, A) &= H(SD, A) - H(ASD, A) \\ &= \{(24x+24)H_{AA} + (24x-72)H_{AB} + 96H_{AV}^{(B)}\} - \{(24x+72)H_{AA} + (24x-72)H_{AB}\} \\ &= -48H_{AA} + 96H_{AV}^{(B)} \\ &= 48(2H_{AV}^{(B)} - H_{AA}) \end{aligned} \quad (1-21)$$

(ii) B原子が化学量論組成より多い場合

A原子が $3x-3$ 個、B原子が $x+3$ 個からなる化合物について考える。

a) 空孔型欠陥を生成する場合

化学量論組成より過剰である B原子はすべて B原子サイトにのみ配置されるため、不足する A原子サイトに組成的に空孔が導入される。このときの全原子配列は $(A_{3x-3}, V_{12})_{atA}, (B_x+3)_{atB}$ となる。したがって全内部エネルギー $H(SD, B)$ は、

$$(A_3B) H(SD, B) = (24x-120)H_{AA} + (24x-24)H_{AB} + 192H_{AV}^{(A)} + 96H_{BV}^{(A)} \quad (1-22)$$

となる。

b)置換型欠陥を生成する場合

化学量論組成に対し不足する A原子サイトに過剰である B原子が置換するため、全原子配列は $(A_{3x-3}, B_3)_{atA}, (B_x)_{atB}$ と表される。このときの全内部エネルギー $H(ASD, B)$ は、

$$(A_3B) H(ASD, B) = (24x+72)H_{AA} + (24x-72)H_{AB} \quad (1-23)$$

となる。

出現する欠陥構造は上記の(1-22)～(1-23)式で示される生成自由エネルギーのうちより安定となる構造である。このため B原子過剰となる A_3B 型金属間化合物の欠陥構造判別式として以下の(1-24)式が示される。

$$\begin{aligned} J(A_3B, B) &= H(SD, B) - H(ASD, B) \\ &= \{(24x-120)H_{AA} + (24x-24)H_{AB} + 192H_{AV}^{(A)} + 96H_{BV}^{(A)}\} \\ &\quad - \{(24x+72)H_{AA} + (24x-72)H_{AB}\} \\ &= -192H_{AA} + 48H_{AB} + 192H_{AV}^{(A)} + 96H_{BV}^{(A)} \\ &= 48 (H_{AB} + 4H_{AV}^{(A)} + 2H_{BV}^{(A)} - 4H_{AA}) \end{aligned} \quad (1-24)$$

したがって $L1_2, D0_{19}, D0_{22}$ 型構造の A_3B 型化合物の場合、A原子過剰な場合には(1-21)式により、B原子が過剰な場合には(1-24)式により生成する欠陥構造の予測ができる。

B: 原子間結合エネルギー

(B-I) 原子-原子間結合エネルギーの算出法

原子-原子間結合エネルギーは電子論等から正確に求める方がより理論的ではある、ここでは簡便に予測を行うため次の方法で求める。A-B 間結合エネルギー H_{AB} は、同種金属間におけるエネルギー項と異種金属間における項の 2 つの和により定められ、

$$H_{AB} = \left(-\frac{1}{2} (H_{coh}^A + H_{coh}^B) + V_{AB} \right) / Z \quad (1-25)$$

と表される。ここで H_{coh}^A, H_{coh}^B は A, B 金属の凝集エネルギーであり、 V_{AB} は規則化エネルギーとよばれる異種原子間結合が生成する場合に過剰に吸収するエネルギーである。なおここでは放熱する方向をエネルギーの正の値とする。先の化合物形成エネルギー $\Delta H(A \times B)$ は 1mol の化合物が生成する際に外部から取り入れるエネルギーであるが、 V_{AB} は 1mol の A-B 結合が生成した場合に外部から取り入れるエネルギーである。言葉を変えると、 V_{AB} は 1mol の A 原子 (または B 原子) を溶質とし、B(A) 原子を溶媒とする無限希釈溶液の生成熱等しい。それぞれの原子間結合エネルギーと規則化エネルギーとの関係を模式的に Fig. 1-2 に示す。生成熱は熱量計などの使用により実験的に求めることが可能であるが、ここでは仮定したように Miedema らの半経験式を用いる [80MIE]。

(B-II) 原子-空孔間結合エネルギーの導出

これまでに述べてきた計算手法により欠陥構造の予測が可能であると考えられるが、予測の際に最も問題となる点是用いる空孔形成エネルギーまたは原子-空孔間結合エネルギーである。このうち空孔形成エネルギーについては、場合に依っては陽電子消滅法などにより実験的に計測が可能である [84WAN]。しかし原子-空孔間エネルギーは実験的な計測ができない。このため理論的にあるいはパラメータフィッティングにより原子-空孔間結合エネルギーを求める必要がある。Doyama らは種々の純金属 (A 金属) の空孔形成エネルギーと凝集エネルギーの間に Fig. 1-3 に示す一定の比例関係があることを見いだした [76DOY]。すなわち凝集エネルギーを E_{coh} 、空孔形成エネルギーを E_v^F とすると、 E_v^F は

$$E_v^F = -0.29 E_{coh} \quad (1-26)$$

として示される。さらに Doyama らの手法による空孔諸量の導出を以下に示す。結

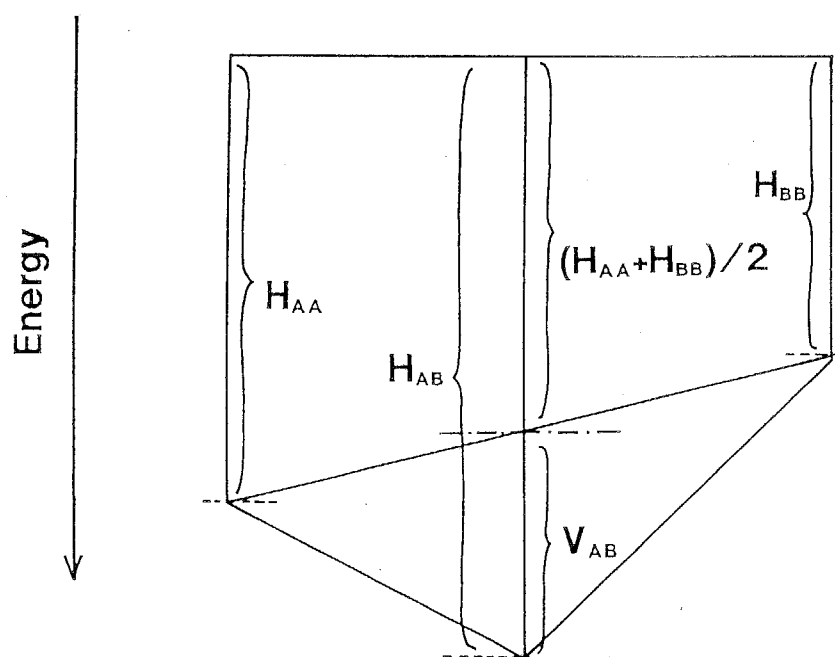


Fig.1-2 Interrelation between heat of formation for a AB compound and those for pure constituent elements defining the deviation from segregation limit by V_{AB} .

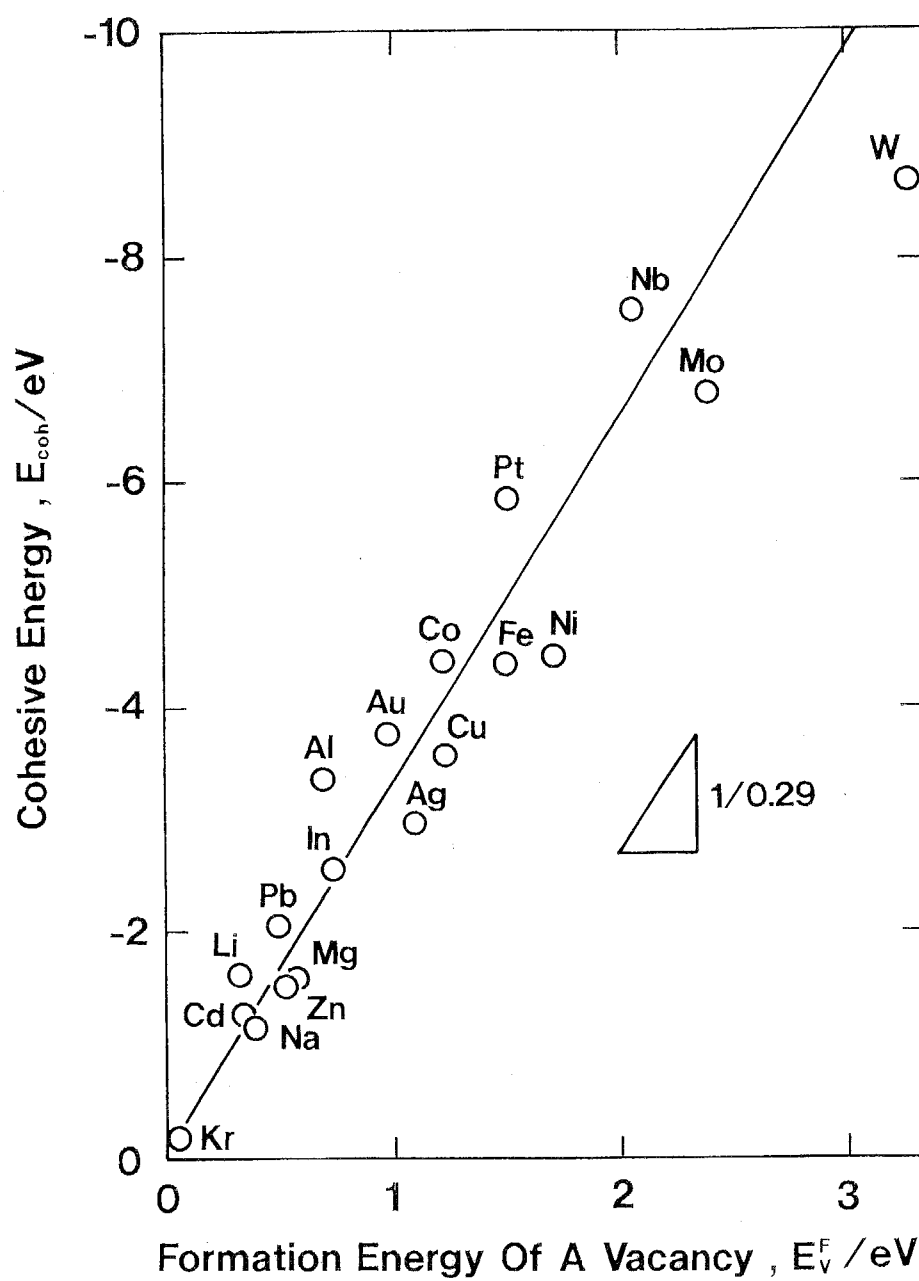


Fig.1-3 Relationship between cohesive energy E_{coh} and the formation energy of a vacancy E_v^F in pure metals.

合エネルギー H_{AA} 、最近接原子数 Z とすると凝集エネルギーは (1-32)式に示される。

$$E_{coh} = 2 H_{AA} / Z \quad (1-27)$$

空孔形成エネルギー E_v^F は空孔を1個生成するエネルギーであるから、原子-空孔間結合エネルギーを H_{Av} とすると、

$$E_v^F = Z H_{Av} - E_{coh} \quad (1-28)$$

となる。したがって (1-32)式を変形して、

$$H_{Av} = (E_{coh} - E_v^F) / Z \quad (1-29)$$

となり、この (1-33) 式により原子-空孔間結合エネルギーが求められる。Fig. 1-4 に原子間結合エネルギーと凝集エネルギーの関係を示す。やはり明らかに両者の間に、

$$H_{Av} = 0.35 H_{AA} \quad (1-30)$$

という比例関係が存在する。

化合物の欠陥構造を予測するために、純金属で成立する (1-34) 式を化合物に拡張解釈することとする。(1-34)式は原子-空孔間結合エネルギーが原子間結合エネルギーの 0.35 倍となることを示している。金属間化合物ならば空孔形成法は金属と同様であろうから、やはりこの関係式が成立するであろう。ならば A, B 2元金属間化合物において空孔が j サイト ($i = A$ or B) に生成した場合、 i サイトの原子 ($i = A$ or B) との結合エネルギー H_{iv} は、

$$H_{iv} = 0.35 H_{ii} \text{ (v at i site) or } 0.35 H_{ij} \text{ (v at j site)} \quad (1-31)$$

として表されると考えられる。

Shinodaらはこの考えに基づき、 $L1_2$ 型 Ni_3Al 中の原子-空孔間結合エネルギーと原子間結合エネルギーの比例定数を種々に変化させ空孔濃度を計算した。その結果、比例定数が 0.325から 0.350の間ときに最も実験結果を正確に反映することを示唆した[92SH12]。このため本章では、異種サイト間における原子-空孔

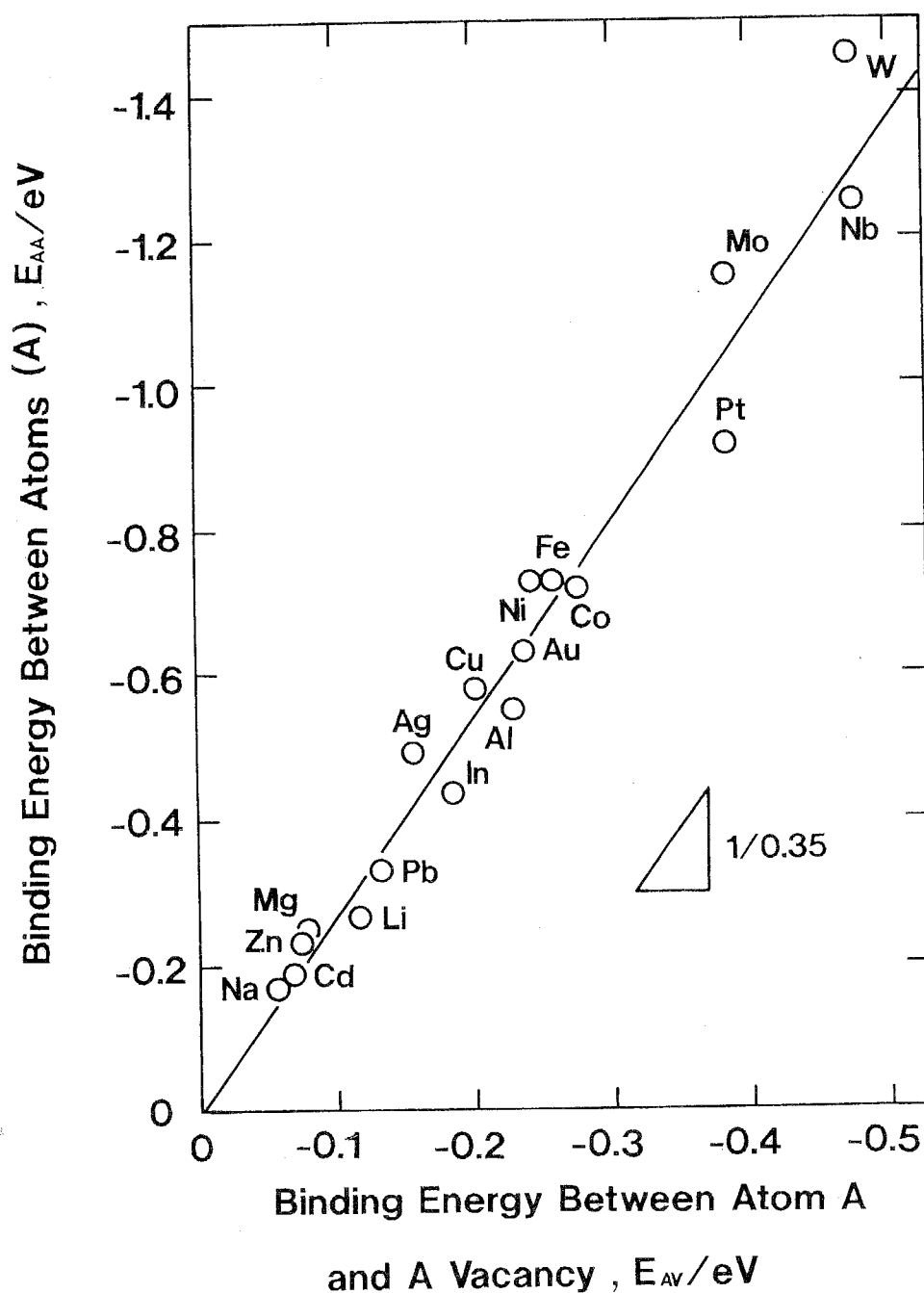


Fig.1-4 Relationship between E_{AA} and E_{AV} , where E_{AA} and E_{AV} being the binding energies between atoms and between an atom and vacancy in pure metal A, respectively.

間結合エネルギー H_{ij} に原子-原子間結合エネルギー H_{ij} を結び付ける比例定数として、0.33という値を採用することとする。この 0.33 という比例定数についてはさらに本論文第3章でその正当性を議論する。すなわち異種サイト間における原子-空孔間結合エネルギーとして、

$$H_{iv} \text{ (v at j site)} = 0.33 H_{ij} \quad (i, j = A \text{ or } B) \quad (1-31)$$

という関係式により導出する。

1-3-3 BEMによる欠陥構造の判別の結果と考察

本手法による各種金属間化合物の欠陥タイプを分類した図を Table 1-3に示す。BEMによる予測結果と実験結果が非常に良く一致することから BEM による予測精度は十分であり、実験的に欠陥タイプが求まっていない化合物についても十分に予測が可能であるといえる。

また予測精度が十分なことから、本章で仮定した化合物中の原子-空孔間結合エネルギーは、Doyamaらの純金属における関係式を拡張解釈した (1-34) および (1-35) 式にて十分な精度で見積ることができるといえる。

本手法は fitting を行った Lenard-Jonesポテンシャルや Morseポテンシャル等のポテンシャル関数と原子位置の決定を行うことにより複雑な結晶構造を有する金属間化合物へ適用が可能であり、簡便に欠陥構造を予測することができると考えられる。

2 元金属間化合物中の欠陥構造のタイプは理論により明かに化学量論組成からのずれる方向、すなわち A(B) 原子が過剰(不足)するか、その逆であるか、ということにのみ依存する。このため目的とする金属間化合物の組成を化学量論組成からずらして使用する場合には、使用に際し利点となるかあるいは少なくとも欠点とならない欠陥構造を生成する組成とすべきである。例えば B2型 NiAlを強度と延性を必要とする高温構造用材料として使用する場合、空孔型欠陥の生成しクリープ抵抗の低くなる Alの過剰である組成を選ぶことは賢明とは言えない[67 HAG]。しかし脆くとも低温での強度のみ必要であるならば、置換型よりはるかに大きな欠陥強化をもたらす空孔型欠陥を付与する組成を選択すべきである[68 PAS]。

Table 1-3

Types of defect structure in various nonstoichiometric intermetallic compounds judged by Binding Energy Method (BEM), where ASD stands for anti-structure defect and for SD for structure defect.

Note that notations in the parenthesis are the experimental results.

compound A:B	structure	E_{coh}^A kJ/mol	E_{coh}^B kJ/mol	H_{AB} kJ/mol	A rich	B rich	ref.
TiC	B1	-468	-711	-670	(SD)	—	67GOL
NiTi	B2	-428	-468	-588	ASD	ASD	—
NiAl	B2	-428	-327	-467	(ASD)	(SD)	37BRA
CoAl	B2	-424	-327	-450	(ASD)	(SD)	39BRA
PdAl	B2	-376	-327	-538	(ASD)	(SD)	69ETT
NiGa	B2	-428	-271	-410	(ASD)	(SD)	69ETT
FeAl	B2	-413	-327	-414	(ASD)	(ASD)	32BRA
TiAl	L1 ₀	-468	-327	-533	(ASD)	(ASD)	88VUJ
CuPt	L1 ₁	-336	-564	-482	(ASD)	(ASD)	—
Ni ₃ Al	L1 ₂	-428	-327	-467	(ASD)	(ASD)	81NOG
Ti ₃ Al	D0 ₁₉	-468	-327	-533	ASD	ASD	—
Al ₃ Ti	D0 ₂₂	-327	-468	-533	SD	ASD	—

1-4 結言

本章では、金属間化合物の化学量論組成からのずれにともない導入される種々の欠陥構造のうち、主として空孔型欠陥と置換型欠陥のどちらの欠陥タイプが生成するかを予測する手法の確立を行い、また実際に予測を行った。欠陥構造予測手法としては、極めて簡単に任意の化合物について欠陥構造が予測できる SCMと、結晶構造を正確に考慮した BEMという 2つのモデルを提案した。さらに実際に種々の金属間化合物にこれらにより種々の金属間化合物について構造欠陥のタイプ予測を行った。これらをまとめ、以下に箇条書として結論を示す。

1) 基底状態に近い金属間化合物の、化学量論組成からのずれにより生成する欠陥構造の予測手法を 2つ構築した。一つは結晶構造を考慮しないが任意の化合物における欠陥構造の予測が可能である SCM法、他は結晶構造を正確に考慮し原子間結合エネルギーから自由エネルギーを算出する BEM法である。

2) SCM は簡単な計算により欠陥構造の予測が可能であり、多くの金属間化合物の欠陥構造をよく反映する。しかし過剰原子がクラスタリングしない場合、または空孔形成エネルギーを正確に算出できない場合には予測精度は十分ではない。

3) BEMにより、AB型 $B1$, $B2$, $L1_0$, $L1_1$ 構造、および A_3B 型 $L1_2$, $D0_{19}$, $D0_{22}$ 構造の欠陥構造判別式を構築し、実際に欠陥構造のタイプ予測を行った。BEM による予測結果と実験報告されている化合物の欠陥構造の比較により、BEM による予測精度は十分であるといえる。またこれら以外の金属間化合物についても、同様の計算構築を行うことにより十分正確に欠陥構造の予測が可能である。

4) 欠陥構造のタイプは化学量論組成からのずれる方向が一定ならば変化しない。目的とする 2元組成金属間化合物が化学量論組成の両側で欠陥構造が異なる場合には使用に応じた欠陥構造が生成する組成を選択すべきである。

5) Doyamaらの純金属における原子-空孔間結合エネルギーの導出式を基に、サイト依存性を取入れることで化合物に拡張した原子-空孔間結合エネルギー導出式を求めた。この式により欠陥構造が正確に求まることから、この拡張式は化合物における原子空孔間結合エネルギーを正確に反映する。

第1章

第2章 有限温度における金属間化合物中の空孔濃度の予測

2-1 緒言

2-2 点近似に基づく空孔濃度の予測とその応用

2-3 CVMに基づく空孔濃度の予測とその応用

2-4 結言

2-1 緒言

次世代高温構造用材料としては超耐熱合金として使用される Ni 基耐熱合金の主要構成相である $L1_2$ 型金属間化合物 Ni_3Al や比強度の高い $L1_0$ 型 $TiAl$ などが注目されている [85LIP, 87STO]。これらの金属間化合物は融点 (T_m) の 0.8 倍程度となる温度での使用を期待されている。この温度範囲はいずれもクリープ変形が問題となる $0.5T_m$ 以上であり、このような温度域でのクリープ変形には拡散が大きく関与することが良く知られている。金属、化合物中の拡散は空孔の濃度と移動度に非常に密接に関係するため、原子の拡散が種々の性質に大きく影響を及ぼすような高温で使用する金属間化合物の材料設計のために、化合物中の空孔濃度を予測・制御することは高温構造用金属間化合物の設計に対し不可欠であるといえる。

第1章においても議論したように、 Ni_3Al などの構造用金属間化合物は機械的性質の向上のために化学量論組成からずれた組成、すなわち非化学量論組成を用いるケースがほとんどである。非化学量論組成の金属間化合物にはほぼ 0K から空孔型欠陥か置換型欠陥のどちらかの欠陥が導入される。例えば空孔型欠陥を生成する化合物では容易に 10^{-2} にも達する空孔が導入される [37BRA]。

しかし大きな濃度の空孔型欠陥が高温でも安定に存在するとは配列のエントロピー上考えにくい。また一般的には規則化エネルギーの大きい金属間化合物は高温でも空孔濃度は小さいといわれるが [67HAG]、金属間化合物中の空孔濃度の組成による影響を調べた研究はほとんど存在しない。このため本章では組成と温度がおよぼす空孔濃度への影響について議論し、高温での使用を目的とする金属間化合物の空孔濃度の予測・設計手法の確立を目的とする。

計算手法としては非常に簡便で一般的に使用される点近似手法 [35BRA] と現在の種々の計算手法中もっとも正確にエントロピーを考慮できるクラスター変分法 (Cluster Variation Method : CVM) [51KIK] を用いる。計算対象とする化合物は先に述べた $L1_2$ 型 Ni_3Al 、 $L1_0$ 型 $TiAl$ 、 $B2$ 型 $NiAl$ など耐熱合金として注目されている化合物とする。

2-2 点近似に基づく空孔濃度の予測とその応用

2-2-1 非化学量論組成金属間化合物中の空孔の分類

通常の金属・固溶体では温度上昇に伴い空孔の増加により配列のエントロピーが増大する。金属中の平衡空孔濃度は高温で 10^{-3} 程度である [73SEE]。非化学量論組成中の空孔濃度も配列のエントロピーによる影響が主要な影響を占めるならばやはりこの程度に近づこうとするであろう。

内部原子の表面のキンク上への移動により空孔を導入することが理論計算手法

として一般的であるのでここでもその手法を採用する。この際に表面状態は変化しないとしてよい。よって Fig. 2-1に示すように化学量論組成化合物では right site に存在する原子 (right atom) を表面上の right site に移動させることにより空孔が形成されると考える。ここで非化学量論組成において置換型欠陥を生成する化合物での空孔形成法は、置換型欠陥から空孔型欠陥に移行するために必要なエネルギーが空孔形成エネルギーであると考えられる。これは Fig. 2-2に模式的に示すように、空孔の生成の際に wrong atom がエネルギー的に安定である right site へ移行することにより系全体としては空孔形成エネルギーを低くできるためである。したがって非化学量論組成化合物の空孔形成エネルギーは、化学量論組成化合物の空孔形成エネルギーよりも低いと考えられる。この考えによると、化学量論組成からのずれにともない、空孔濃度は化学量論組成より大きく上昇する。この非化学量論組成金属間化合物の欠陥構造タイプの移行による空孔を "熱組成的空孔 (Thermo-structural (T-S) Vacancy)" と呼ぶ。Fig. 2-3に熱組成空孔の生成様式を示す。また純金属中の空孔と同様に単にエントロピー的に導入される通常の形成法による空孔を "熱空孔 (Thermal (T) vacancy)" と呼ぶ。これらはいずれも熱により存在するものであるため、この2種を併せて "熱的空孔 (Thermal Induced (TI) Vacancy)" と呼ぶ。また温度に依存せずに存在する空孔を "非熱的空孔 (Athermal (AT) Vacancy)" と呼び、さらに化学量論組成からのずれにより組成的に導入される空孔を "組成的空孔 (Structural (S) Vacancy)" と呼ぶ。Table 2-1 に化学量論組成からずれた組成を有する金属間化合物中の空孔の種類とその形成法を示す。

Table 2-1

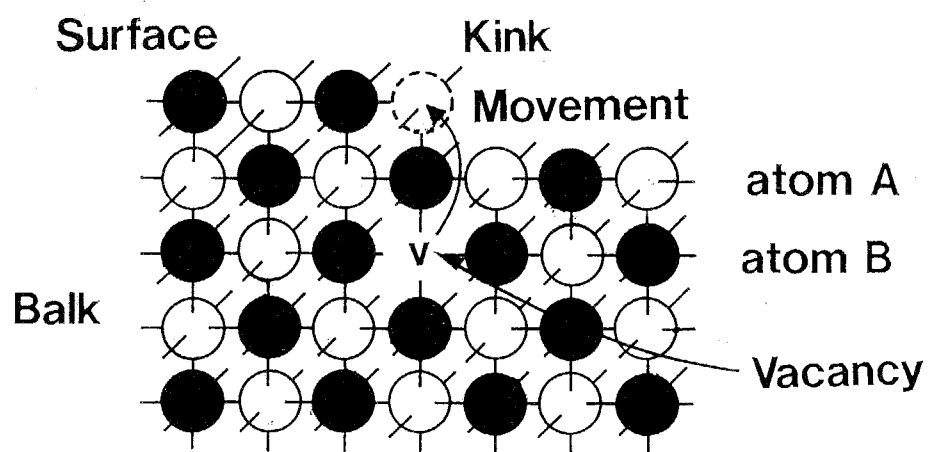
The types and origins of various vacancies in an off-stoichiometric intermetallic compound.

CLASSIFICATION	TYPE OF VACANCY	ORIGIN
Thermally Induced	THERMAL	ENTROPY (CONFIGURATION, VIBRATION)
	STRUCTURAL	ENTHALPY (FELMI ENERGY, e/a , etc)
Athermal	THERMO-STRUCTURAL	SHIFTING from ASD to SD

ASD; Anti-Structure Defect

SD ; Structure Defect

Formation Way of Thermal Vacancy



Stoichiometric Composition

Atoms Move from Right Site to Right Site.

Fig. 2-1 A schematic for the method of formation of thermal vacancies.

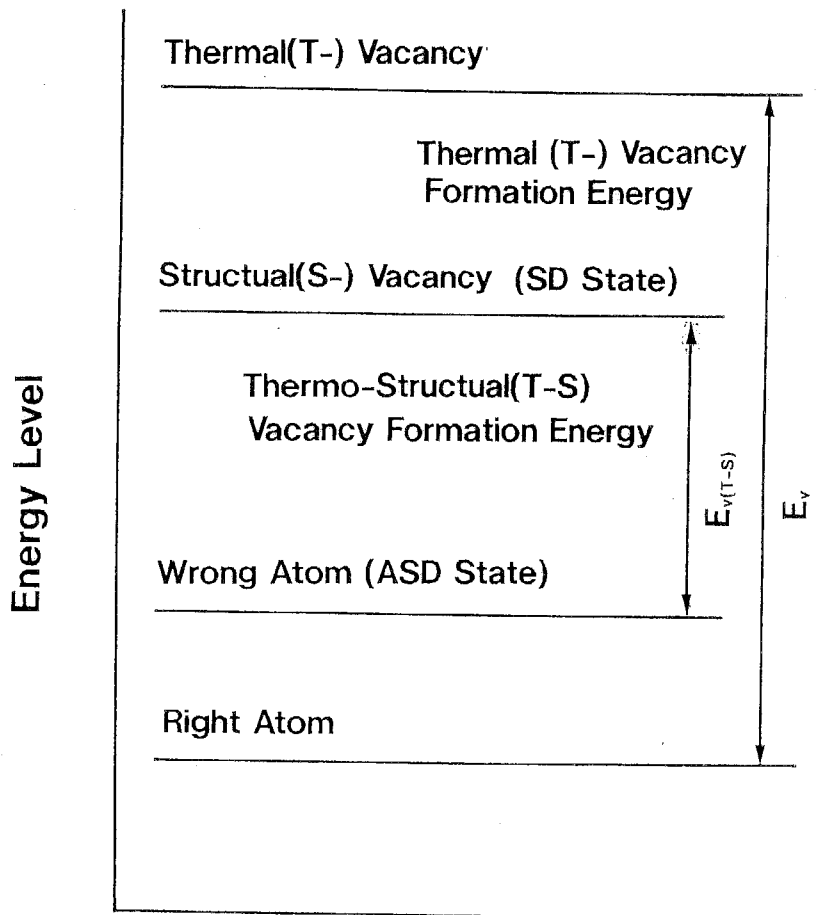


Fig.2-2 Depiction to show that total vacancy formation energy would be lower if it is formed through the movement of a wrong atom to the right site to shift from antistructure defect to structure defect.

Formation Way of Thermo-Structual Vacancy

B2 type AB compound

A-rich alloy
(Off-Stoichiometry)

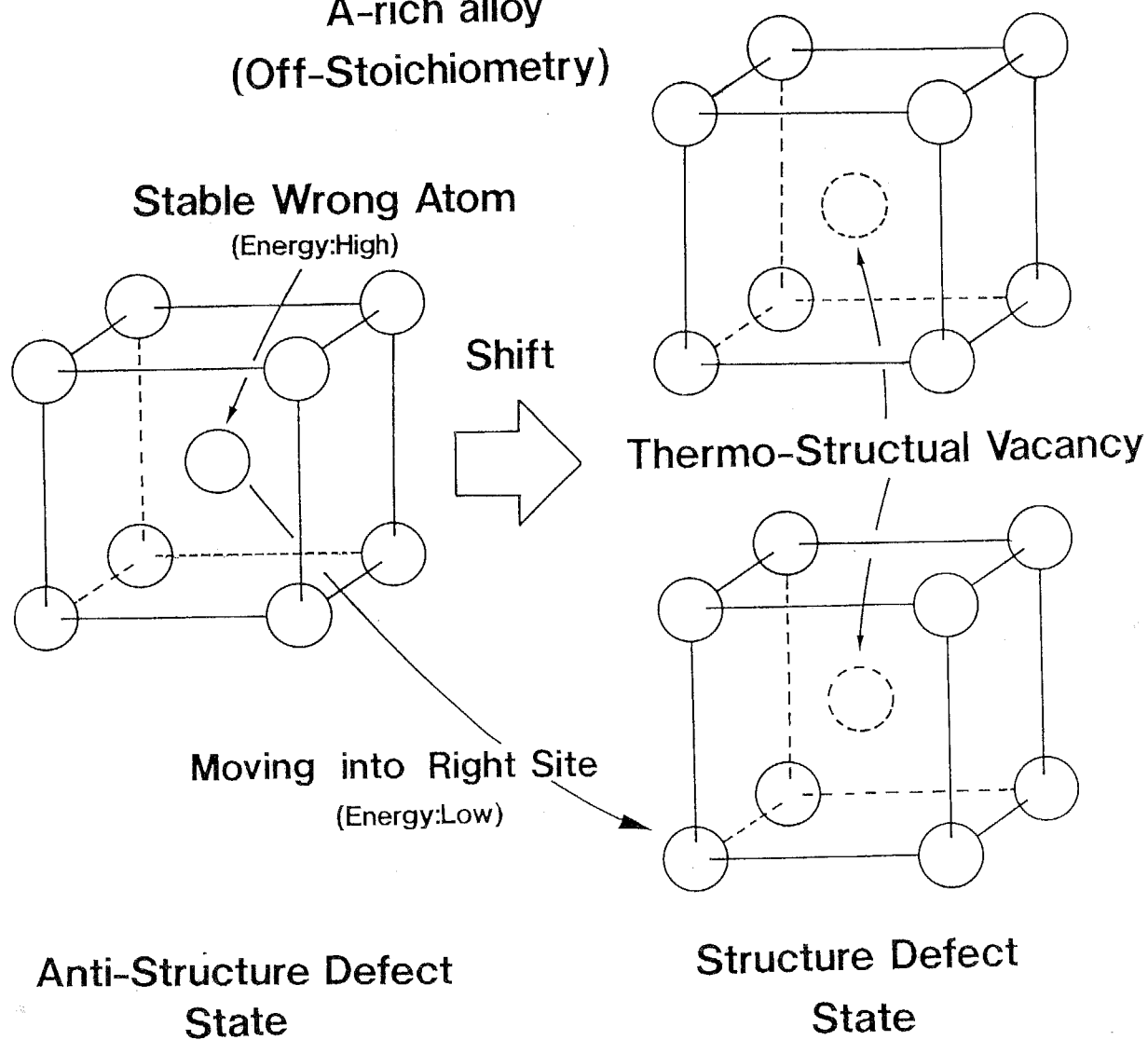


Fig. 2-3 A schematic for the method of formation of thermo-structural vacancies in B2 type AB compound at its A-rich side of off-stoichiometry.

2-2-2 点近似に基づく点欠陥の計算法

点近似によれば、金属中の熱的点欠陥濃度は次の式で表される。

$$N_v = \exp\left(\frac{S_f}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_f}{RT}\right) \quad (2-1)$$

ここで N_v は熱的点欠陥濃度、 S_f は 1mol の点欠陥の形成によるエントロピー、 H_f は 1mol の点欠陥形成に必要なエンタルピー、 R は気体定数である。エントロピー項である $\exp(S_f/R)$ は通常の純金属中の空孔では 1~10 程度である [60SIM]。この空孔形成によるエントロピーとは配置のエントロピーと振動のエントロピーを含み、エントロピーの正確な計算は非常に困難である。しかしエントロピー項による影響は 10 倍程度であるため、半定性的な議論においてはこの項を定数としても余り影響を受けない。この理由は点欠陥濃度に対しては温度変数を含むエンタルピー項の方がはるかに大きな影響を与えるためである。したがって以下の点近似による計算にあたり、エントロピー項の値を 1 とする。

2-2-3 MPAM (Modified Point Approximation Method) による金属間化合物の空孔濃度の計算手法

以下に点近似をベースとする非化学量論組成における金属間化合物の空孔濃度の計算手法を述べる。この手法を点近似を改良したという意味でこれ以降 MPAM (Modified Point Approximation Method) と呼ぶ。以下に使用する記号は第一章で定義している。なお、化合物はおもに規則化エネルギーの高い Berthollide 型を取り扱うこととするため、高温においても規則度は低下しないと仮定する。

A) AB 型金属間化合物の空孔濃度

第一章で述べたとうり、目的とする金属間化合物が化学量論組成からずれた組成を有する場合、基底状態においては完全な空孔型欠陥か完全な置換型欠陥を生成する。この欠陥タイプに基づき非化学量論組成中の空孔量を求める。ここではまず AB 型である B2, L1a, L1i 構造を有する金属間化合物について空孔濃度の計算方法を構築する。

基底状態における内部エネルギーの導出

まず第一に基底状態における AB 型化合物の内部エネルギーを求める。化学組成を $A_{x+1}B_{x-1}$ とする。ただし x は 1 以上の整数である。取扱において B 原子が過剰な組成を考慮する場合には、以下の式の A, B を入れ換えれば良いため、こ

ここでは重複を避けるため特に記さない。以下の取扱は第一章でも行っているが、MPAMの構築にあたり重要であるため再び独立に記載する。まず基底状態において空孔型欠陥が安定に生成する場合には、AB型金属間化合物中の原子の占有位置は

$$(A_{x+1})_{atA} (B_{x-1}, V_2)_{atB} \quad (2-2)$$

となる。この場合には組成的空孔が2個存在する。このとき空孔型欠陥を有する化合物の全結合エネルギー H_{SD} は、

$$B2 : H_{SD} = (8x-8)H_{AB} + 16H_{AV}^{(B)} \quad (2-3)$$

$$L10 : H_{SD} = (2x+2)H_{AA} + (2x-6)H_{BB} + (8x-8)H_{AB} + 16H_{AV}^{(B)} + 8H_{BV}^{(B)} \quad (2-4)$$

$$L11 : H_{SD} = (3x+3)H_{AA} + (3x-9)H_{BB} + (6x-6)H_{AB} + 12H_{AV}^{(B)} + 12H_{BV}^{(B)} \quad (2-5)$$

となる。

置換型欠陥の場合、空孔型欠陥と同様に原子配置位置は、

$$(A_V)_{atA} (B_{x-1}, A_1)_{atB} \quad (2-6)$$

となる。この場合、置換型欠陥は1個存在する。置換型欠陥を有する金属間化合物の全結合エネルギー H_{ASD} は

$$B2 : H_{ASD} = 8H_{AA} + (8x-8)H_{AB} \quad (2-7)$$

$$L10 : H_{ASD} = (2x+8)H_{AA} + (2x-4)H_{BB} + (8x-4)H_{AB} \quad (2-8)$$

$$L11 : H_{ASD} = (3x+6)H_{AA} + (3x-6)H_{BB} + 6H_{AB} \quad (2-9)$$

となる。これらの関係式を用いて化学量論組成からずれた組成を有するAB型金属間化合物の空孔濃度を求める。計算式を欠陥構造タイプ別に導出する。

(A-1)基底状態において置換型欠陥が安定であるAB型金属間化合物の空孔濃度

基底状態において置換型欠陥の方が安定な化合物では、1個の置換型欠陥が消失するときに熱組成的空孔が2個生ずることとなる。それぞれに対応するエネルギー

ギー差 ΔH を

$$\Delta H = H_{SD} - H_{ASD} \quad (2-10)$$

とすると、それぞれの結晶構造により ΔH は次のように書ける。

$$B2 : \Delta H = 16H_{AV}^{(B)} - 8H_{AA} \quad (2-11)$$

$$L10 : \Delta H = 16H_{AV}^{(B)} + 8H_{BV}^{(B)} - 4H_{AB} - 6H_{AA} - 2H_{BB} \quad (2-12)$$

$$L11 : \Delta H = 12H_{AV}^{(B)} + 12H_{BV}^{(B)} - 6H_{AB} - 3H_{AA} - 3H_{BB} \quad (2-13)$$

これら ΔH は 2個の熱組成的空孔を形成し、かつ 1個の B サイトにある A原子を Aサイトに戻すために必要なエネルギーである。実際にはこれらの結合エネルギーは 1molあたりのエネルギーとしている。このため 1molの Bサイトへの熱組成的空孔形成エネルギー $H_V(TS, B)$ は (2-11)-(2-13)式を 1/2倍した値となり、

$$B2 : H_V(TS, B) = 8H_{AV}^{(B)} - 4H_{AA} \quad (2-14)$$

$$L10 : H_V(TS, B) = 8H_{AV}^{(B)} + 4H_{BV}^{(B)} - 2H_{AB} - 3H_{AA} - H_{BB} \quad (2-15)$$

$$L11 : H_V(TS, B) = 6H_{AV}^{(B)} + 6H_{BV}^{(B)} - 3H_{AB} - 3H_{AA}/2 - 3H_{BB}/2 \quad (2-16)$$

として表される。

これより非化学量論組成ならびに温度の影響により導入される Bサイト中での熱組成的空孔濃度 ($N_V(\text{comp})$ として示す) は (2-1)式を用いて

$$N_V(\text{comp}) = \exp(-H(TS, B)/RT) \quad (2-17)$$

となる。一般に空孔濃度は非常に高い場合ですら 10^{-4} 程度であるため、(2-17)式は、

$$1 \gg \exp(-H(TS, B)/RT) \quad (2-18)$$

と見なすことができる。また通常のエントロピー的に導入される熱空孔濃度も純

金属で 10^{-4} 程度であるため、原子間結合エネルギーの高い金属間化合物でもこれ以上大幅に空孔濃度が大きくなるとは考えられない。したがって A, B両サイトにそれぞれ生じるサイト当りの熱空孔濃度も、(2-18)式同様

$$\exp(-H_V(A)/RT) \ll 1 \quad (2-19)$$

$$\exp(-H_V(B)/RT) \ll 1 \quad (2-20)$$

としてよい。ここで $H_V(A)$, $H_V(B)$ はそれぞれ熱空孔形成エネルギーである。熱組成的空孔量の半分の wrong atomが right siteへ移動すること、および規則度が低下しないと仮定するならば、化合物中に導入されるすべての空孔を考慮した原子配置は以下に示される。

$$\begin{aligned} & (A_x + \exp(-H_V(B)/RT), V_x \cdot \exp(-H_V(A)/RT)) \text{ at A} \\ & (B_{x-1}, A_{1-\exp(-H_V(ST,B)/RT)}, V_2 \exp(-H_V(ST,B)/RT) + (x-1) \cdot \exp(-H_V(B)/RT)) \text{ at B} \end{aligned} \quad (2-21)$$

過剰原子サイトである A原子サイトでは通常熱空孔しか存在しないと考えられるため、熱空孔濃度にサイト数 x を掛けた値が空孔の数となる。Bサイトに生ずる熱組成空孔は最大で 2個であるため、その確率を掛けた値が Bサイトの熱組成空孔数となる。

このとき熱組成空孔の半分の数の A原子が Aサイトに戻る。Bサイトの B原子数は $(x-1)$ 個であるため、Bサイトの熱空孔は $(x-1)$ に熱空孔の確率を掛けた数となる。これらはいずれも 2次的な欠陥濃度、すなわち移行した A原子に伴う熱空孔の増加等を考慮していないが、これらは確率的に無視できるほど濃度が低いため無視できる。

(2-21)では Aサイトと Bサイトの比が一定に保たれなくてはならないというサイト保存則が成立していないが、この理由は(2-21)で考慮している原子数が近似による結果であるためである。さらに正確な議論をするためにはより複雑な計算が必要であるが、エントロピーを定数として扱う程度の計算においては十分な近似といえよう。

(2-21)により合金中の A サイト、B サイトそして合金全体の空孔濃度である N_A , N_B , そして N_V はそれぞれのサイトまたは全体の空孔数をそれぞれの格子数で割った値となるため、それぞれ、

$$\begin{aligned}
 N_A &= x \cdot \exp(-H_V(A)/RT) / (x + \exp(-H_V(ST, B)/RT) + x \cdot \exp(-H_V(A)/RT)) \\
 &= \exp(-H_V(A)/RT) \quad (2-22)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 N_B &= (2\exp(-H_V(ST, B)/RT) + (x-1) \cdot \exp(-H_V(B)/RT)) \\
 &\quad / (x + \exp(-H_V(ST, B)/RT) + (x-1) \cdot \exp(-H_V(B)/RT)) \\
 &= \exp(-E_V(B)/RT)/2 + \exp(-H_V(ST, B)/RT)/x \quad (2-23)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 N_V &= (x \cdot \exp(-H_V(A)/RT) + 2\exp(-H_V(ST, B)/RT) + (x-1) \cdot \exp(-H_V(B)/RT)) \\
 &\quad / (2x + 2\exp(-H_V(ST, B)/RT) + x \cdot \exp(-H_V(A)/RT) + (x-1) \cdot \exp(-H_V(B)/RT)) \\
 &= \exp(-H_V(A)/RT)/2 + \exp(-H_V(B)/RT)/2 + \exp(-H_V(ST, B)/RT)/x \quad (2-24)
 \end{aligned}$$

となる。以上の計算において、空孔の量は非常に少ないため、空孔によるサイト数の変化はほぼ無視できると近似した。

実際の計算法において、例えば組成を $A_{51}B_{49}$ と表記すると、化学量論組成からのずれに起因して導入される空孔量は(32)式に $x = 50$ を代入すれば求められる。すなわち化合物の組成を原子パーセントで $A_{50+y}B_{50-y}$ と表記する場合には、(2-22)から(2-24)式に、

$$x = 50 / y \quad (2-25)$$

を代入すれば良いことになる。したがって近似式である(2-22)から(2-24)式を(2-25)式を用いて書き直すと、空孔濃度はそれぞれ

$$N_A = \exp(-H_V(A)/RT)/2 \quad (2-26)$$

$$N_B = \exp(-H_V(B)/RT)/2 + y \cdot \exp(-H_V(B)/RT)/50 \quad (2-27)$$

$$N_V = y \cdot \exp(-H_V(ST, B)/RT)/50 + (\exp(-H_V(A)/RT) + \exp(-H_V(B)/RT))/2 \quad (2-28)$$

となる。(2-26)～(2-28)式により非化学量論組成のAB型金属間化合物の空孔濃度を予測することができる。

(A-II)基底状態において空孔型欠陥が安定である AB型金属間化合物の空孔濃度

次に基底状態において組成的空孔が存在する空孔型欠陥が安定に生成するAB型化合物について空孔濃度を求める。Bサイトに 1mol A原子を置換させ、かつ Bサイトに存在した組成的空孔 2mol を消失させるためのエネルギー $H_A(B)$ はそれぞれの結晶構造において、

$$B2 : H_A(B) = 8H_{AA} - 16H_{AV} \quad (2-29)$$

$$L10 : H_A(B) = 4H_{AB} + 6H_{AA} + 2H_{BB} - 16H_{AV} - 8H_{BV} \quad (2-30)$$

$$L11 : H_A(B) = 6H_{AB} + 3H_{AA} + 3H_{BB} - 12H_{AV} - 12H_{BV} \quad (2-31)$$

として表される。

基底状態において導入される組成的空孔濃度を $N_{V(comp)}$ とすると、これは(2-2)の原子配列より、

$$N_{V(comp)} = 1/(x+1) \quad (2-32)$$

となる。組成的空孔濃度は B2型 NiAlの場合最大 4×10^{-2} にも達する。空孔型欠陥が安定である場合にも、温度上昇に伴いわずかながら不規則化が進む。完全に不規則化した合金では、空孔濃度は高くても 10^{-3} 程度である。したがって、温度上昇にともない空孔が減少し、熱により導入される置換型欠陥が増加するであろう。組成的に導入される空孔濃度は熱的に導入される空孔濃度よりも十分に大きい場合、置換型欠陥の濃度が十分小さければ、

$$\exp(-H_A(B)/RT) \ll 1, \quad (2-33)$$

としてよい。これより空孔型欠陥をとる化合物の全原子配置は(2-21)と同様、近似的に

$$\begin{aligned} & (A_{x+1} \exp(-H_A(B)/RT), V_{(x+1)} \exp(-H_V(A)/RT))_{at A} \\ & (B_{x-1}, A \exp(-H_A(B)/RT), V_{2-2} \exp(-H_A(B)/RT) + (x-1) \exp(-H_V(B)/RT))_{at B} \end{aligned} \quad (2-34)$$

となる。これより置換型欠陥の濃度、すなわち Bサイト中の A原子の濃度 (N_s と

する) はさらに近似を行うことで、

$$N_s = \exp(-H_A(B)/RT) / (2x+2) \quad (2-35)$$

となる。また A サイトの空孔濃度 N_A 、B サイトの空孔濃度 N_B 、全空孔濃度 N_v はそれぞれ

$$N_A = \exp(-H_v(A)/RT)/2 \quad (2-36)$$

$$N_B = \exp(-H_v(B)/RT)/2 + (2-2\exp(-H_A(B)/RT)/(2x+2)) \quad (2-37)$$

$$N_v = \exp(-H_v(A)/RT)/2 + \exp(-H_v(B)/RT)/2 + (2-2\exp(-H_A(B)/RT)/(2x+2)) \quad (2-38)$$

となる。

ここで組成を $A_{50+y}B_{50-y}$ と表記するときは、(2-36)~(2-38)式から、A原子がBサイトに置換する置換型欠陥の濃度 $N_{s(AatB)}$ は

$$N_{s(AatB)} = y \exp(-H_A(B)/RT) / (100+2y) \quad (2-39)$$

と表され、また A, B 各サイトの空孔濃度は

$$N_A = \exp(-E_v(A)/RT) / 2 \quad (2-40)$$

$$N_B = y(2-2\exp(-H_A(B)/RT))/(100+2y) + \exp(-E_v(B)/RT)/2 \quad (2-41)$$

となる。また全空孔濃度 N_v は

$$N_v = \exp(-H_v(A)/RT)/2 + \exp(-H_v(B)/RT)/2 + y(1-\exp(-H_A(B)/RT))/(50+y) \quad (2-42)$$

となる。

B) A_3B 型金属間化合物の空孔濃度

次に A_3B 型金属間化合物である主に $L1_2$, $D0_{19}$, $D0_{22}$ 型化合物を取り扱うこととする。最近接原子対のみを考慮した場合、これらの結晶構造は同一と考えられる。

また A_3B 型金属間化合物の構成元素比は 3:1 であるため、組成としては A が過剰である場合と B が過剰である場合の 2通りを別個に取り扱わなければならない。
すなわち、

- (1) 構成元素 A が化学量論組成より多い場合、化合物の組成を $A_{3x+3}B_{x-3}$ とする。
- (2) 構成元素 B が化学量論組成より多い場合、化合物の組成を $A_{3x+1}B_{x+1}$ とする。

という 2種の場合に分けて考える。

以下の取扱は本質的には AB 型の場合と同じである。したがって置換型欠陥の場合を詳細に述べ、空孔型欠陥が安定である化合物の空孔濃度に関しては化合物の原子配置と空孔濃度算出式のみを示すこととする。

B-1) A_3B 型金属間化合物のうち構成元素 A が化学量論組成より多い場合
基底状態における内部エネルギー

空孔型欠陥を生ずる場合、原子はほぼ基底状態において、

$$(A_{3x+3})_{atA}, (B_{x-3}, V_4)_{atB} \quad (2-43)$$

と配置する。この場合の全結合エネルギー H_{SD} は (2-44) に示される。

$$H_{SD} = (12x+12)H_{AA} + (12x-36)H_{AB} + 48H_{AV}^{(B)} \quad (2-44)$$

置換型欠陥を生ずる場合には原子は

$$(A_{3x})_{atA}, (B_{x-3}, A_3)_{atB} \quad (2-45)$$

と配置し、この場合の全結合エネルギー H_{ASD} は (2-47) 式となる。

$$H_{ASD} = (12x+36)H_{AA} + (12x-36)H_{AB} \quad (2-46)$$

(B-I) 置換型欠陥が安定である A-rich A_3B 型金属間化合物の空孔濃度

空孔型および置換型欠陥の 2種の欠陥タイプのエネルギー差である ΔH は、

$$\Delta H = 48H_{AV}^{(B)} - 24H_{AA} \quad (2-47)$$

となる。欠陥タイプの移行に必要となる ΔH は 4mol の空孔を B サイトに形成して B サイトにある A 原子 3mol を A サイトに移動するエネルギーである。したがって 1mol の空孔を B サイトに生成するためのエネルギー $H_v(ST, B)$ は (2-47) 式の 1/4 の値となるため、

$$H_v(ST, B) = 12H_{Av}^{(B)} - 6H_{AA} \quad (2-48)$$

となる。このため B サイトに導入される熱組成的空孔量 $N_v(comp)$ は、(2-45) と (2-48) 式から

$$N_v(comp) = 4 \exp(-H_v(ST, B)/RT) \quad (2-49)$$

となる。熱組成空孔が4個生成するならば、Bサイトに存在する3個の wrong atom が A サイトに戻るため、この場合の全原子配置は次のように示される。

$$\begin{aligned} & (A_{3x+3\exp(-H_v(ST, B)/RT)}, V_{3x} \cdot \exp(-H_v(A)/RT))_{atA} \\ & (B_{x-3}, A_{3-3\exp(-H_v(ST, B)/RT)}, V_{4\exp(-H_v(ST, B)/RT)+x} \cdot \exp(-H_v(B)/RT))_{atB} \end{aligned} \quad (2-50)$$

(2-50) 式において A サイトと B サイトの比は正確に 3:1とはなっていない。これは AB 型の場合と同様に二次的な欠陥濃度を無視したためである。これよりそれぞれのサイトの空孔濃度は近似的に以下のように表される。

$$N_A = 3 \exp(-H_v(A)/RT)/4 \quad (2-51)$$

$$N_B = \exp(-H_v(ST, B)/RT)/x + \exp(-H_v(B)/RT)/4 \quad (2-52)$$

$$N_v = 3\exp(-H_v(A)/RT)/4 + \exp(-H_v(ST, B)/RT)/x + \exp(-H_v(B)/RT)/4 \quad (2-53)$$

合金組成を原子パーセントで示し $A_{75+y}B_{25-y}$ と表記する場合の空孔濃度はこれらの式の x に、

$$x = 75 / y \quad (2-54)$$

を代入することで示される。すなわち

$$N_A = \exp(-H_V(A)/RT) \cdot 3/4 \quad (2-55)$$

$$N_B = y \exp(-H_V(ST,B)/RT)/75 + \exp(-H_V(B)/RT)/4 \quad (2-56)$$

$$N_V = \exp(-H_V(A)/RT) \cdot 3/4 + y \exp(-H_V(ST,B)/RT)/75 + \exp(-H_V(B)/RT)/4 \quad (2-57)$$

(2-55)～(2-57)式より置換型欠陥を有する A過剰 A₃B型の空孔濃度を計算できる。以上は L1₂構造または第一近接原子関係が L1₂と酷似する化合物についての計算である。しかし (2-55)～(2-57)式は結晶構造には依存しない関係式であるため、他の A₃B型化合物についてもその熱空孔形成エネルギーや熱組成的空孔の形成エネルギーが算出できるならば、有限温度での空孔濃度が計算できる。

(B-II)空孔型欠陥が安定である A-rich A₃B型金属間化合物の空孔濃度

基底状態において空孔型欠陥が安定である場合、1molの置換型欠陥を生成するために必要なエネルギー $H_A(B)$ は (2-44)と (2-45)式を用いて、

$$H_A(B) = 8H_{AA} - 16H_{AV}(B) \quad (2-58)$$

となる。(2-58)式と (2-48)の原子配列から熱的に導入される置換型欠陥の濃度 $N_{S(comp)}$ は

$$N_{S(comp)} = 3 \exp(-H_A(B)/RT) / (4x + 4(1 - \exp(-H_A(B)/RT))) \quad (2-59)$$

となる。したがって全原子配置は

$$\begin{aligned} & (A_{3x+3-3\exp(-H_A(B)/RT)}, V(3x+3) \cdot \exp(-E_V(A)/RT))_{atA} \\ & (B_{x-3}, A_{3\exp(-H_V(B)/RT)}, V(4(1-\exp(-H_V(B)/RT)) + x \cdot \exp(-E_V(B)/RT)/4)_{atB} \end{aligned} \quad (2-60)$$

となる。合金組成を $A_{75+y}B_{25-y}$ と表記する場合は、(61)式から熱的に Bサイトに導入される A原子の置換型欠陥の濃度 $N_{S(AatB)}$ は (2-54)および(2-60)式から、

$$N_s(AatB) = y \exp(-H_A(B)/RT) / [100 + 4y(1 - \exp(-H_A(B)/RT)) / 3] \quad (2-61)$$

となる。ここで $N_s(AatB) \ll 1$ であれば (2-61) 式は

$$N_s(AatB) = y \exp(-H_A(B)/RT) / [100 + 4y/3] \quad (2-62)$$

として表せる。またこの場合の A, B サイトの空孔濃度 N_A, N_B は

$$N_A = 3 \exp(-H_V(A)/RT) / 4 \quad (2-63)$$

$$N_B = \exp(-H_V(B)/RT) / 4 + (1 - \exp(-H_A(B)/RT)) / (25/y + 1) \quad (2-64)$$

となる。ならば全空孔濃度 N_V は

$$N_V = 3 \exp(-H_V(A)/RT) / 4 + \exp(-H_V(B)/RT) / 4 + (1 - \exp(-H_A(B)/RT)) / (25/y + 1) \quad (2-65)$$

となる。これより空孔型欠陥が安定に存在する化合物では (2-63)-(2-65) 式により空孔濃度が、また (2-62) 式により置換型欠陥の濃度が予測できる。

B-2) A_3B 型金属間化合物のうち構成元素 B が化学量論組成より多い場合
基底状態における内部エネルギー

B-rich A_3B 型金属間化合物が空孔型欠陥を生成する場合、基底状態における原子位置は

$$(A_{3x-1}, V_4)_{atA}, (B_{x+1})_{atB} \quad (2-66)$$

と表せる。空孔型欠陥が安定であるときの全結合エネルギー H_{SD} は

$$H_{SD} = (12x-20)H_{AA} + (12x-4)H_{AB} + 32H_{AV}(A) + 16H_{BV}(A) \quad (2-67)$$

となる。置換型欠陥が生成する場合、原子位置は

$$(A_{3x-1}, B_1)_{atA}, (B_x)_{atB} \quad (2-68)$$

と表せるので、置換型欠陥が安定であるときの全結合エネルギー H_{ASD} は

$$H_{ASD} = (12x-8)H_{AA} + 4H_{BB} + (12x+4)H_{AB} \quad (2-69)$$

となる。

(B-III)置換型欠陥が安定である B-rich A_3B 型金属間化合物の空孔濃度

(2-68), (2-69)式より、A サイトに 1molの熱組成的空孔を形成するエネルギー $H_V(ST, A)$ は

$$H_V(ST, A) = 8H_{AV}^{(A)} + 4H_{BV}^{(A)} - 3H_{AA} - H_{BB} - 2H_{AB} \quad (2-70)$$

と表せる。非化学量論組成の影響により Aサイトに導入される空孔量 $N_V(comp)$ は、(2-68)および (2-70)式から

$$N_V(comp) = 4 \exp(-H_V(ST, A)/RT) \quad (2-71)$$

となる。

またこれより合金中での置換型欠陥が安定である B-rich A_3B 型金属間化合物の全原子位置は、

$$\begin{aligned} & (A_{x-1}, B_{1-\exp(-H_V(A)/RT)}, V_{4\exp(-H_V(A)/RT)+3x\exp(-E_V(A)/RT)})_{atA} \\ & (B_{x+\exp(-H_V(A)/RT)}, V_{x\exp(-E_V(B)/RT)})_{atB} \end{aligned} \quad (2-72)$$

と表せる。(2-72)式より、A, B両サイトの空孔濃度 N_A, N_B 、全空孔濃度 N_V は以下の通りになる。

$$N_A = (4\exp(-H_V(ST, A)/RT) + 3x \exp(-H_V(A)/RT)) / 4x \quad (2-73)$$

$$N_B = \exp(-H_V(B)/RT) / 4 \quad (2-74)$$

$$N_V = \exp(-H_V(ST, A)/RT) + 3\exp(-H_V(A)/RT)/4 + \exp(-H_V(B)/RT)/4 \quad (2-75)$$

合金組成を $A_{75-y}B_{25+y}$ と表記する場合の、 x と y との関係は、

$$x = 25/y \quad (2-76)$$

であるため、空孔濃度は

$$N_A = 3 \exp(-H_{V(ST,A)}/RT)/4 + 4 \exp(-H_{V(B)}/RT)/x \quad (2-77)$$

$$N_B = \exp(-H_{V(B)}/RT)/4 \quad (2-78)$$

$$N_V = 3 \exp(-H_{V(A)}/RT)/4 + \exp(-H_{V(B)}/RT)/4 + 4 \exp(-H_{V(ST,B)}/RT)/x \quad (2-79)$$

と表される。これら (2-77)~(2-79) 式より B-rich A_3B 型の空孔濃度を計算できる。

(B-IV) 空孔型欠陥が安定である B-rich A_3B 型金属間化合物の空孔濃度

空孔型欠陥が基底状態において安定である場合、1molの置換型欠陥を A サイトに生成するために必要なエネルギー $H_B(A)$ は (2-69), (2-70) 式より

$$H_B(A) = 12H_{AA} + 4H_{BB} + 8H_{AB} - 32H_{AV(A)} - 16H_{BV(A)} \quad (2-80)$$

である。A サイトに生じる B 原子の置換型欠陥の濃度 $N_{S(BatA)}$

$$N_{S(BatA)} = \exp(-H_B(A)/RT) \quad (2-81)$$

となる。したがってこの場合の全原子配置は

$$\begin{aligned} & (A_{3x-1}, B \exp(-H_B(A)/RT), V_{4-4 \exp(-H_B(A)/RT) + 3(x+1) \exp(-H_{V(A)}/RT)})_{atA} \\ & (B_{x+1- \exp(-H_B(A)/RT)}, V_{(x+1) \exp(-H_{V(B)}/RT)})_{atB} \end{aligned} \quad (2-82)$$

となる。これより各サイトおよび全体の空孔濃度は以下の式で示される。

$$N_A = (4 - 4 \exp(-H_B(A)/RT) + 3(x+1) \exp(-H_{V(A)}/RT)) / 4(x+1) \quad (2-83)$$

$$N_B = (x+1) \exp(-H_{V(B)}/RT) / 4(x+1) \quad (2-84)$$

$$N_V = [(4-4\exp(-H_{B(A)}/RT) + 3(x+1)\exp(-H_{V(A)}/RT) + (x+1)\exp(-H_{V(B)}/RT))] / 4(x+1) \quad (2-85)$$

合金組成を $A_{75-y}B_{25+y}$ と表記する場合は、(2-76)および (2-83)～(2-85)式より、

$$N_A = y(1-\exp(-H_{B(A)}/RT))/25 + 3\exp(-H_{V(A)}/RT)/4 \quad (2-86)$$

$$N_B = \exp(-H_{V(B)}/RT) / 4 \quad (2-87)$$

$$N_V = y(1-\exp(-H_{B(A)}/RT))/25 + 3\exp(-H_{V(A)}/RT)/4 + \exp(-H_{V(B)}/RT)/4 \quad (2-88)$$

と書き表すことができる。これらの式より基底状態において空孔型欠陥が安定である A_3B 型金属間化合物の空孔濃度を決定できる。

2-2-4 MPAMによる計算結果と考察

計算の対象とする化合物

MPAMによる計算の一例として AB 型化合物としては $B2$ 型 $NiAl$ 、 A_3B 型化合物としては $L1_2$ 型 Ni_3Al を取り上げる。 $Ni-Al$ 2元系に出現するこれら 2 つの金属間化合物は、いずれも高い規則化エネルギーのため融点が高く、単相存在領域は化学量論組成の両側に存在する[86SIN]。また優れた性質からそれぞれ高温構造用材料として期待されている金属間化合物であり、これらに関する多くの研究が存在するためにモデル化合物として選んだ。第一章でも取り上げたように、 $NiAl$ の化学量論組成からのずれにともなう欠陥タイプは、 Ni 過剰側で置換型欠陥、 Al 過剰側で空孔型欠陥である[37BRA]。また Ni_3Al の欠陥タイプは、 Ni 、 Al いずれが過剰の場合においても置換型欠陥である[81NOG]。

空孔形成エネルギー

$NiAl$ における空孔の形成エネルギーの計算結果を Table 2-2 に、および Ni_3Al における空孔形成エネルギーを Table 2-3 に示す。化学量論組成における空孔形成エネルギーは結晶内部原子をそれぞれの最密面上のキンの right site 上に移すエネルギーを近似的に計算した値である。

Table 2-2 Calculated vacancy formation energies in NiAl.
Notice that T-S vacancy formation energy in
Al-rich NiAl being negative (SD state).

B2 NiAl (kJ/mol)	STOICHIOMETRY	Ni-rich	Al-rich
Ni site	105 (MPAM)	105 (MPAM)	(-5) (MPAM)
Al site	170 (MPAM)	90 (MPAM)	170 (MPAM)

Table 2-3 Calculated vacancy formation energies in Ni₃Al,
and those reported previously, Notice that T-S
vacancy formation energy in Al-rich NiAl being
negative (SD state).

L1 ₂ Ni ₃ Al (kJ/mol)	STOICHIOMETRY	Ni-rich	Al-rich
Ni site	120 (MPAM) 160 (EAM) 135 (CVM)	120 (MPAM) 155 (P. A.) 155 (CVM)	115 (MPAM) 120 (CVM)
Al site	175 (MPAM) 180 (EAM) 175 (CVM)	93 (MPAM) 125 (CVM)	175 (MPAM) 200 (CVM)

MPAM: Modified Point Approximation Method

CVM : Cluster Variation Method

P.A.: Position Annihilation study [84WAN]

EAM : Embedded Atom Method [86CHE]

Table 2-2で Al-rich NiAl の Niサイトにおける空孔形成エネルギーが負の値となっている理由は、この組成で空孔型欠陥が安定に存在することを意味する。また置換型欠陥をとる非化学量論組成においては化学量論組成に比べて空孔形成エネルギーがかなり減少することがわかる。

Table 2-3ではNi₃Alの空孔形成エネルギーの計算結果にあわせて実験結果も付記した。Ni₃Al は高温構造用材料として最も古くから研究が行われているが、空孔に関連する研究は、直接クリープと結び付く空孔拡散の活性化エネルギーに関するものがほとんどである。実験結果としては Ni rich Ni₃Alを試料とした陽電子消滅法による測定[84WAN] が存在するのみであるが、本計算結果と良く一致している。一般に化合物は多数の構成元素と副格子からなるため、実験的に空孔の形成エネルギーの測定は困難であり、その理由は測定した空孔形成エネルギーがどのサイト、どの原子による空孔かということをはっきりとすることが困難なためである。

MPAMによる手法においても、化学量論組成の空孔形成エネルギーの評価が困難であることは確かである。しかし、非化学量論組成における不足原子サイトでの空孔が仮定したように right siteへの wrong atomの移動を伴うならば、形成エネルギーの物理的意味は明解であり、かつ計算結果も実験等と一致するはずである。Table 2-3において MPAMと測定値がよく一致していることから、本手法はかなり正確に空孔形成エネルギーを評価しているといえ、またこのことは、逆に非化学量論組成において存在する空孔の相当な量が熱組成空孔であると考えられる。

空孔濃度

Fig. 2-4 に1273Kにおける NiAlの空孔濃度の組成依存性を示す。Al過剰側で極端に空孔濃度が上昇する理由は、この組成では組成的空孔が多数存在する構造欠陥が安定であることによる。すなわち非熱的に存在する数パーセントにも及ぶ空孔量から見た場合には、熱的に導入される 10^{-4} 程度の空孔濃度の増加はほとんど誤差に過ぎない。またNi過剰側での空孔濃度は、化学量論組成から離れると共に増加はするもののほぼ一定と考えてもよい程度である。これは化学量論組成での空孔形成エネルギーを正確に見積っていないことが原因であろう。しかしNiAlにおける拡散係数の測定では、Ni過剰側において若干拡散係数が小さくなることが知られており[87HAG]、Al 過剰側で観察されるように、空孔濃度が上昇する場合には拡散係数は増大することが期待されるが、Fig. 2-4の NiAlにおける計算結果は、このような拡散係数の組成依存性は説明しきれないが、その傾向とは矛盾しないといえよう。

Fig. 2-5は 1273Kにおける Ni₃Alの空孔濃度の計算結果である。Kimによる空孔

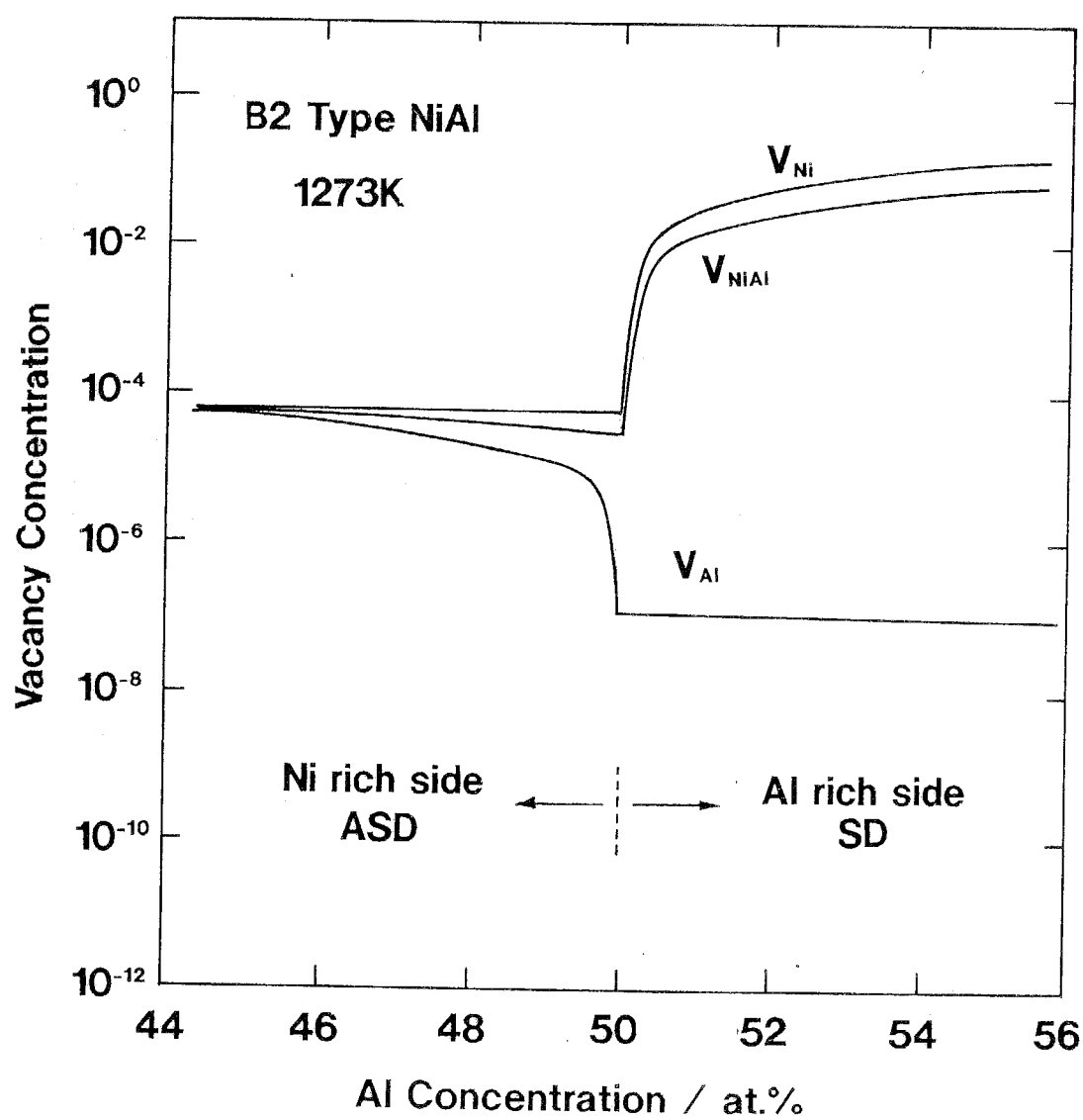


Fig.2-4 The composition dependence of vacancy concentration in B2 type NiAl alloys at 1273K. Total vacancy concentration is V_{NiAl} , that at Ni-site V_{Ni} and that at Al-site V_{Al} , which are the results calculated by using MPAM.

を取り入れた Bragg-Williams 近似により Ni_3Al の空孔濃度を計算した結果を (B.W.) として共に示す [91KIM]。さらに陽電子消滅法による実験結果も同時に記載した [84WAN]。Kimらの計算は Ni-Al, Ni-v, Al-vの相互作用をコンピュータにより 3次元的な最小二乗法により実験結果とフィッティングをした値を用いているため、理論的とは考えられない。MPAMによる結果は、他の結果と比較し定性的には一致するものの次の2点が異なる。すなわち (1) 全体として空孔濃度が高く計算される、(2) Alサイトの空孔濃度が化学量論組成で極端に低い、という点である。これは繰り返すが、化学量論組成の空孔形成エネルギーの計算法に問題が残ることと、エントロピーを正確に考慮していないこと、によると考えられ、これらの問題点を解決する必要がある。

このようにMPAMは、問題点もあるが非常に簡単な計算手法として、空孔濃度、空孔形成エネルギーをよく反映する。このことから化合物の材料設計の指針として有用である。次節では MPAM の欠点を補うより正確な空孔に関する諸量の予測手法の確立を試みる。

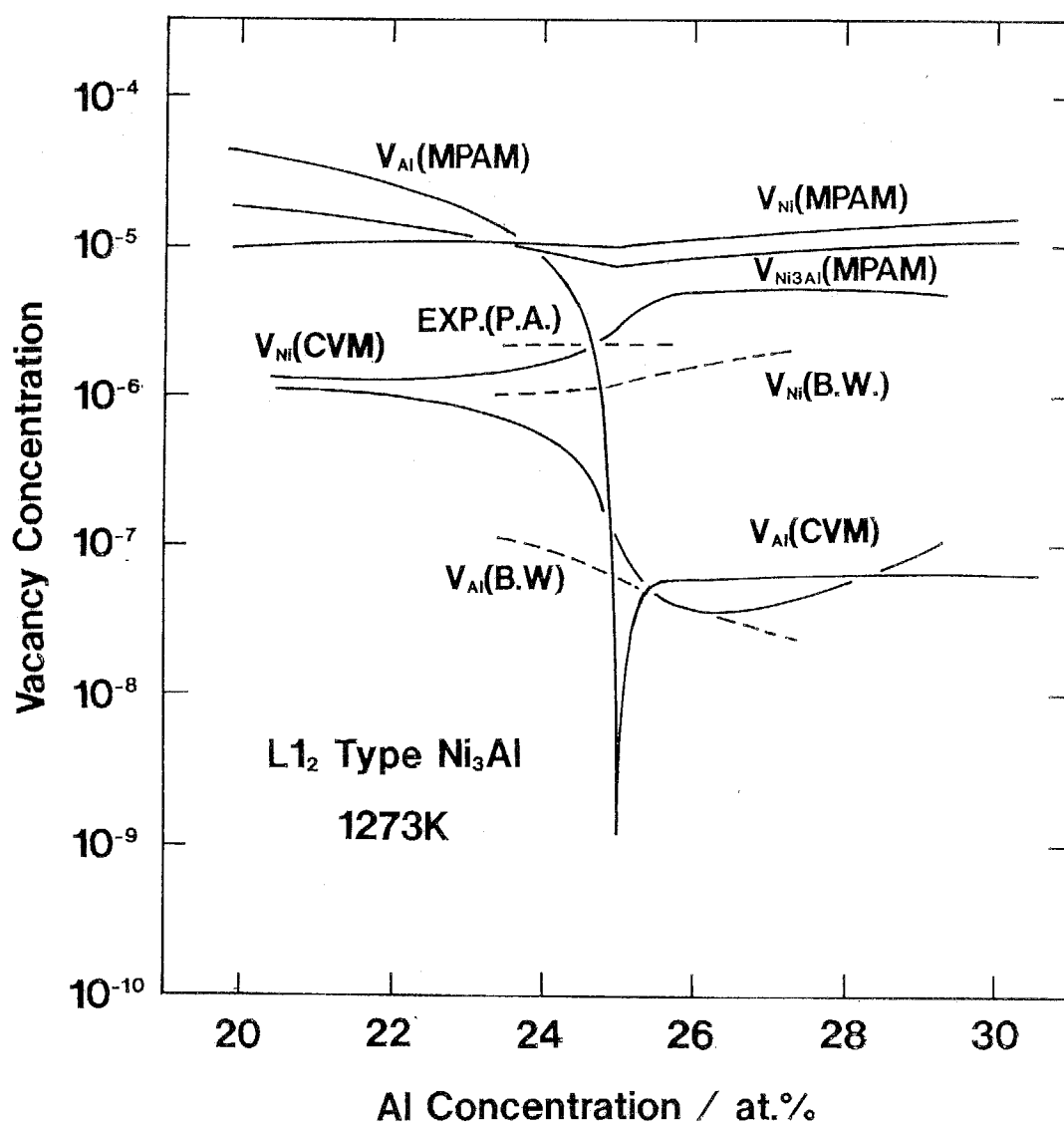


Fig. 2-5 Results of the various vacancy concentrations, V_{Ni3Al} , V_{Ni} and V_{Al} as a function of Al concentration in $L1_2$ type Ni_3Al alloys. Together shown are those obtained by CVM : Cluster Variation Method, P.A. : Positron Annihilation method, and B.W. : Bragg-Williams Approximation for comparison.

2-3 CVMに基づく空孔濃度の予測とその応用

2-3-1 従来の系の自由エネルギー計算手法

統計熱力学手法により相の安定性または状態図を理解あるいは予測しようとする試みは数多い。相の安定性に関しては Bragg-Williamsや Gorskyによる規則-不規則変態の理論[34BRA1, 34BRA2, 28GOR]、基底状態での相安定性を第 n 近接原子対の相互作用と関係付けた Kanamori[66KAN, 75KAB] や、Cahnの Ground State Analysisなどがある[71RIC, 72ALL]。

平衡状態図を理論的に予測しようとする試みには、マクロ的な熱力学モデルによる手法とミクロ的モデルの2種が存在する。マクロ的な熱力学アプローチとしては Kaufman[70KAU]や Nishizawaら[79NIS]による連続体モデルが代表的な手法である。これは実験的に求めた比熱や生成熱等の熱力学データからできるだけ単純なモデルにより広範囲に状態図を求める手法である。この代表として CALPHAD法(Computer Calculation of Phase Diagram)が著名である。

もう一つが Landau と Lifshitzによるミクロ的な統計熱力学アプローチである[37LAN1, 37LAN2, 42LIF1, 42LIF2]。これは結晶構造、原子間相互作用、原子配列の自由度などの基礎的データから理論的に系の自由エネルギーを求める方法である。代表的な手法の一つとして Monte Carlo 法[80PHA, 81BIN, 82BON]がしばしば用いられる。もう一つの代表的な手法が、Kikuchiにより開発されたクラスター変分法(CVM:Cluster Variation Method)である[51KIK]。クラスター変分法は相互作用のある粒子の集まりを取り扱うための熱力学的手法であり、局所的な微視構造(短範囲規則)が考慮でき、現在のところ最もよい近似でエントロピーを求めることができる手法である。このため van Ballの具体的な計算以後、Sanchez、de Fontaine らを中心としたグループにより発展し、理論的な状態図計算の最も有力な手法であるといえる。

2-3-2 CVMによる計算原理

結晶中の原子間には、反発性あるいは吸引力の相互作用力が働いており、力の大きさやその影響を及ぼす範囲も原子の種類によって異なっている。また、2つの原子の間に働く対相互作用力に加えて、3対、4対などの多体原子間相互作用力も働く。単純な例として、A-B 2元系2次元格子において、同種原子間には反発性の、異種原子間には吸引力の相互作用力が最近接対のみに働くと考える[86MOR]。今格子点 1に A原子が存在すると、吸引力相互作用力により、隣の格子点 2, 3には、B原子の存在する確率が高くなる。そしてこの B原子の存在によって格子点 4, 5, 6には A原子の存在する確率が高くなる。これを繰り返していくと 1つの原

子配列が形成される。そこでこの2次元格子点上における n 番目の格子点に存在する A 原子に着目してみると、これは $n-1$ 番目の格子点と $n-2$ 番目の格子点上の B 原子の吸引力相互作用力によって存在確率を高められている。そもそも $n-1$ 番目の格子点と $n-2$ 番目の格子点上に B 原子が存在するのは $n-3$ 、 $n-4$ 、 $n-5$ 番目の A 原子の影響であり、さらにこれらの A 原子はその格子点の隣接原子である B 原子の影響を受けていることになる。このように考えると1番目の格子点に A 原子が存在したことが結果として n 番目の格子点に位置する原子の種類に影響を及ぼしたことになる。すなわち原子間相互作用力がたとえ最近接対のみに限定されていたとしても、原子間の相関は、はるかに広範囲に及ぶ。この原子間相関こそが原子配列の自由度、すなわちある原子配列がどの程度の確率で存在し得るかという配列のエントロピーに直接反映されるわけである。Bragg-Williams(B-W) 近似では、点の原子間相関しか考慮に入れることができないために、エントロピーは溶質原子のみの関数で与えられる。したがって溶質原子の濃度が等しい原子配列に対するエントロピーは、Bragg-Williams近似では全て同じ値となり、原子配列を区別するためには、点だけでなく原子対や四角形の原子相関までエントロピーに考慮する必要がある。

クラスター変分法は、広範な原子間相関を考慮し得る為に、配置のエントロピーを厳密に計算することができる。原子間相関は原理的には幾らでも広範囲にとり得るが、実際には数値計算上の制約から最大限度が存在する。クラスター変分法では、用いる最大クラスターでその近似度を表わすが、先ほどの B-W 近似は最大クラスターを点 (point) とした一番近似度の低い点近似にしか過ぎない。ここでは不規則 fcc 2 元系合金を対象とし最大クラスターを四面体 (tetrahedron) とした四面体近似 (tetrahedron 近似) を採用し、クラスター変分法を用いたエントロピー項の計算を簡単に説明する。

tetrahedron 近似におけるエントロピー項 S は、tetrahedron クラスターまでのそれぞれのサブクラスター濃度の関数として表され、不規則相に関しては次のように与えられる。

$$S_{dis} = S(x_i, y_{ij}, z_{ijk}, w_{ijkl}) \quad (2-89)$$

ここで i, j, k, l はそれぞれ原子種を表しており、A のときに 1、B のときに 2 とする。 x_i ($i=1, 2$) は点確率 (point probability) で任意の格子点上に第 i 種の原子を見いだす確率であり、これは i 原子の濃度である。 y_{ij} ($i, j=1, 2$) は、対確率 (pair probability) で任意の最近接格子点対上に第 i 種の原子と第 j 種の原子の原子対を見いだす確率である。 z_{ijk} ($i, j, k=1, 2$) は三体確率 (triangle probability)

-ity)で、 W_{ijkl} ($i, j, k, l=1, 2$) は、四面体確率 (tetrahedron probability)を表しており、Table 2-4に 30種類のクラスター確率変数がまとめてある。16種類の四面体確率は、次の規格化条件を満足しており、

$$\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 W_{ijkl} = 1 \quad (2-90)$$

またその他のサブクラスター確率変数は、それぞれ以下のような関係を持っている。

$$\left. \begin{aligned} z_{ijk} &= \sum_{l=1}^2 W_{ijkl} \\ y_{ij} &= \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 W_{ijkl} \\ x_i &= \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 W_{ijkl} \end{aligned} \right\} \quad (2-91)$$

配置のエントロピー項は、クラスター変分法では次の式で与えられる [78SAN]。

$$S = Nk_B \left(\sum_{(r,t)} \gamma(r,t) \sum_i x_i(r,t) \ln x_i(r,t) \right) \quad (2-92)$$

ここで (r,t) は、 r 個の格子点からなる t 型のクラスターを表している。最大クラスターが n 個の格子点からできている場合、係数 $\gamma(r,t)$ は、

$$\gamma(n,t) = -N(n,t)/N \quad (2-93)$$

$$\gamma(r,t) = -N(r,t)/N - \sum_{q=r+1}^n \sum_s M(r,t;q,s) \gamma(q,s) \quad (1 \leq r \leq n) \quad (2-94)$$

で与えられる。 $N(r,t)$ は (r,t) クラスターの総数、 N は格子点の総数であるから $N(r,t)/N$ は 1格子点あたりの (r,t) クラスターの数で、 $M(r,t;q,s)$ は (q,s) クラスターの中に含まれる (r,t) サブクラスターの総数である。tetrahedron 近似の場合 $n=4$ で typeは1通りであるから

$$\gamma(4,1) = -N(4,1)/N \quad (2-95)$$

となる。tetrahedronクラスターに対する 1 格子点の寄与は 1/4、ある格子点か

Table 2-4 Cluster probability variables in a disordered phase.

	i	i	X_i
1	●	1	X_1
2	○	2	X_2

● atom A ; 1

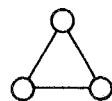
○ atom B ; 2

	i—j	i	j	Y_{ij}
3	●—●	1	1	Y_{11}
4	●—○	1	2	Y_{12}
5	○—●	2	1	Y_{21}
6	○—○	2	2	Y_{22}

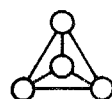
Cluster

○ Point

○—○ Pair



Triangle



Tetrahedron

	$\begin{smallmatrix} i \\ j \end{smallmatrix} \triangle k$	i	j	k	Z_{ijk}
7		1	1	1	Z_{111}
8		1	1	2	Z_{112}
9		1	2	1	Z_{121}
10		1	2	2	Z_{122}
11		2	1	1	Z_{211}
12		2	1	2	Z_{212}
13		2	2	1	Z_{221}
14		2	2	2	Z_{222}

	$\begin{smallmatrix} i \\ j \end{smallmatrix} \triangle k$	i	j	k	l	W_{ijkl}
15		1	1	1	1	W_{1111}
16		1	1	1	2	W_{1112}
17		1	1	2	1	W_{1121}
18		1	1	2	2	W_{1122}
19		1	2	1	1	W_{1211}
20		1	2	1	2	W_{1212}
21		1	2	2	1	W_{1221}
22		1	2	2	2	W_{1222}

	$\begin{smallmatrix} i \\ j \end{smallmatrix} \triangle k$	i	j	k	l	W_{ijkl}
23		2	1	1	1	W_{2111}
24		2	1	1	2	W_{2112}
25		2	1	2	1	W_{2121}
26		2	1	2	2	W_{2122}
27		2	2	1	1	W_{2211}
28		2	2	1	2	W_{2212}
29		2	2	2	1	W_{2221}
30		2	2	2	2	W_{2222}

ら作られる tetrahedron クラスターの数は 8 個、よって 1 格子点あたりのクラスターの数は 2 である。よって

$$\gamma(4,1) = -N(4,1)/N = -2 \quad (2-96)$$

となる。次に $r=3$ つまり triangle の場合を考える。tetrahedron 近似では triangle の type は 1 通りであるから、

$$\begin{aligned} \gamma(3,1) &= -N(3,1)/N - \sum_{q=4}^4 \sum_s M(3,1;q,s) \gamma(q,s) \\ &= -N(3,1)/N - M(3,1;4,1) \gamma(4,1) \end{aligned} \quad (2-97)$$

tetrahedron クラスターに含まれる triangle クラスターの数は 4 であり、したがって

$$M(3,1;4,1) = 4 \quad (2-98)$$

となる。triangle クラスターに対する 1 格子点の寄与は $1/3$ 、ある格子点から作られる triangle クラスターの数は 24 個であるから、1 格子点あたりの triangle クラスターの数は 8 となる。

$$N(3,1)/N = 8 \quad (2-99)$$

式 (2-96), (2-98), (2-99) を式 (2-97) に代入すると

$$\gamma(3,1) = -8 - 4 \times (-2) = 0 \quad (2-100)$$

となる。以下 pair, point も同様にして

$$\gamma(2,1) = 6 \quad (2-101)$$

$$\gamma(1,1) = -5 \quad (2-102)$$

以上より fcc の不規則相に対する配置のエントロピーはクラスター変分法では次

の式で与えられる。

$$S = k_B N \left\{ -5 \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i + 6 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_{ij} \ln y_{ij} - 2 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 w_{ijkl} \ln w_{ijkl} \right\} \quad (2-103)$$

このようにクラスター変分法の四面体近似ではエントロピー項は tetrahedron クラスターまでの合計 22個のクラスター確率変数の関数になっている。B-W近似では、エントロピー項は

$$S_{B-W} = S(x_i) \quad (2-104)$$

のように 2個の確率変数のみの関数である。このようにクラスター変分法を用いると広範な原子間相関をエントロピー項に取り入れることが可能である。系の熱力学関数として Helmholtzの自由エネルギーをとるとそれは次式のように

$$F = U - TS \quad (2-105)$$

内部エネルギー U とエントロピー S とで与えられる。エントロピー項を B-W 近似やクラスター変分法を用いて計算し、これと濃度に依存しない一定の値を持つ原子間相互作用力とを組み合わせる内部エネルギーを求めて自由エネルギーを算出する。クラスター変分法の四面体近似と組み合わせた場合を例にとると、考慮できる原子間相関の原子間距離は最近接対までであるので原子間相互作用力は最近接対に限定する。したがって内部エネルギーは

$$E = 1/2 \omega N \{ v_{AA} y_{AA} + v_{AB} (y_{AB} + y_{BA}) + v_{BB} y_{BB} \} \quad (2-106)$$

で与えられる。ここで ω は配位数、 N は格子点の総数であり、 v_{AA} 、 v_{AB} 、 v_{BB} はそれぞれ AA、AB、BB原子対の原子間相互作用力、 y_{AA} 、 y_{AB} 、 y_{BA} 、 y_{BB} は最近接対に AA、AB、BA、BB原子対が来る確率で、クラスター変分法の対確率である。この内部エネルギー式とエントロピー項と合わせて Helmholtzの自由エネルギーは、

$$F = F(T, v_{ij}, x_i, y_{ij}, z_{ijk}, w_{ijkl}) \quad (2-107)$$

のように温度 T と濃度に依存しない i - j pairの原子間相互作用力 v_{ij} とそれぞれのサブクラスター確率変数の関数となる。最も客観的な結果を与える Monte Carlo シミュレーションの結果 [82BON] 最も近いのは tetrahedron-octahedron 近似による状態図であり自由エネルギー式に広範な原子間相関を考慮する必要があることがわかる。

以上に述べたように、クラスター変分法は現在の理論計算においては最も正確なエントロピーを考慮することができる。このため本章においてクラスター変分法を金属間化合物中の空孔濃度の計算ができるように拡張する。

2-3-3 CVMによる $L1_2$ 型金属間化合物 Ni_3Al の空孔濃度の計算

モデル化合物として fccを基調とする A_3B 型化合物である $L1_2$ 型金属間化合物を選ぶ。この理由は $L1_2$ 型には Ni_3Al などクリープ抵抗が問題となる高温構造用材料として重要な化合物が多いためである。

a) 空孔濃度の計算における条件

構成元素 A, B からなる $L1_2$ 型 A_3B について考える。この $L1_2$ 型化合物は温度 T において、 n_1 個の B 原子（原子種 1）、 n_2 個の A 原子（原子種 2）、および n_3 個の空孔（原子種 3）からなるとする。ここで相の安定性を考えるため、圧力 P でのギブスの自由エネルギー G を考えることとする。自由エネルギー G が空孔数の変化に対し極小となるため、以下の2つの条件式が得られる [92SHI1]。

(i) 結晶中の全原子種の数 $N(=\sum_i^3 n_i)$ が保存される。この場合次の条件式が得られる。

$$\frac{d\bar{G}}{dc_3} = N \frac{d\bar{G}}{dc_3} = N \sum_i^3 \frac{d\bar{G}}{dc_i} dc_i = N \sum_i^3 \mu_i dc_i = 0 \quad (2-108)$$

ここで

$$c_1/(c_1+c_2) = \phi \quad (\phi: \text{constant}) \quad (2-109)$$

$$\mu_i = \partial \bar{G} / \partial c_i \quad (2-110)$$

$$G = \bar{G} / N \quad (2-111)$$

とすると 上記の条件は

$$-\phi \mu_1 - (1-\phi) \mu_2 + \mu_3 = 0 \quad (2-112)$$

となる。

(ii) 原子種 1 (B原子) と原子種 2 (A原子) の数が一定に保たれるという条件の基に空孔数は変化する。このときの条件式は、

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_3} \right)_{n_1, n_2} = \frac{\partial (\bar{G} N)}{\partial n_3} = G + N \frac{\partial \bar{G}}{\partial n_3} = 0 \quad (2-113)$$

となる。

(i) の条件では、空孔の形成の際に結晶中の原子を格子の外に取り去る必要があり、このため空孔形成に余分なエネルギーが必要となる。しかし (ii) の条件ではそのような余分なエネルギーが必要とはならない。このため、空孔計算においては第二の条件を用いる。

(2-113)式における $(\partial \bar{G} / \partial n_3)_{n_1, n_2}$ は空孔の化学ポテンシャルであり、 μ_3^* とする。 i 原子種の化学ポテンシャル μ_i^* は (2-114) 式で定義する。

$$\mu_i^* = \Omega + \mu_i \quad (2-114)$$

ここで、

$$\Omega = G - \sum_{i=1}^n \mu_i c_i \quad (2-115)$$

Ω はグランドポテンシャルといわれる CVM では基本となる因子である。また μ_i は有効化学ポテンシャル、 μ_i^* は過剰化学ポテンシャルである。以上の式を用いると、(2-113) 式は以下に書き直せる。

$$\mu_3^* = \Omega + \mu_3 = 0 \quad (2-116)$$

以下、この (2-116) 式の条件を空孔濃度の計算に用いる。

b) 4 面体 (tetrahedron) 近似による Ω と μ_i の計算

a) より、空孔濃度はある一定の $P, T, \mu_i (i=1, 2, 3)$ での最小となる Ω を求めることに帰着した。以下 Shinoda の計算に基づき計算を行う [92SH12]。このためラグランジュの未定係数法を用い、 Ω をより一般化する。

$$\Omega = G' - \sum \mu_i' c_i - \lambda (1 - \sum c_i) \quad (2-117)$$

ここで λ はラグランジュ係数である。(2-117) 式を満足する Ω の安定点は次の式を

満足する。

$$d(\Omega - \lambda \sum_i c_i) = d(G' - \sum_i \mu_i^* c_i - \lambda) \quad (2-118)$$

$\sum_i c_i = 1$ の条件の下、(2-118)式は以下の式が成立するときに成り立つ。

$$\Omega = \lambda, \quad G' = G \quad (2-119)$$

次に Tetrahedron近似による CVM 計算により[51KIK, 74KIK, 77KIK]、エントロピー S およびエンタルピー H を求める。 S, H とも point cluster変数 $x_i^a, x_j^b \dots$ 、pair cluster変数 $y_i^{b_j^a}, y_i^{a_k^c} \dots$ および tetrahedron cluster変数 z_{ijkl}^{abcd} の関数である。ここで z_{ijkl}^{abcd} は 4面体中の i, j, k, l 原子(原子種: 1, 2, 3)がそれぞれ b 副格子(Al site)および a, c, d 副格子(Ni site)にそれぞれ配置することを示す。 x, y は z に依存する変数であり、 z は (2-116) 式を満足させる変数である必要がある。また point cluster変数は $L1_2$ 構造の場合

$$x_i^a = (4c_i - x_i^b)/3 \quad (2-120)$$

および

$$x_i^c = x_j^d = x_i^a \quad (2-121)$$

である。以上の式は初期条件を変えることにより fcc不規則相および bcc相にも適応させることができる[89ACK]。

CVMの計算に当たって、

$$\sum_{ijkl} z_{ijkl} = 1 \quad (2-122)$$

を満足するある有効化学ポテンシャルに適応するように z_{ijkl} の値を計算する。ここで c_i は次の式で与えられる。

$$c_i = (x_i^b + x_i^a + x_i^c + x_i^d)/4 \quad (2-123)$$

ここで、 x はそれぞれ下記の式で表される。

$$x_i^b = \sum_{jkl} z_{ijkl}, x_i^a = \sum_{ikl} z_{jikl}, x_i^c = \sum_{jkl} z_{jkil}, x_i^d = \sum_{jkl} z_{jkli} \quad (2-124)$$

しかし本手法では (2-122) 式のもとに c_i を固定する。このとき z_{ijkl} は (2-123) 式の代わりに次の (2-125) 式を満足させねばならない。

$$\sum_{jkl} (z_{ijkl} + z_{jikl} + z_{jkil} + z_{jkli}) - 4c_i = 0 \quad (2-125)$$

これらの式をある濃度 c_i のもとに μ_i, μ^* および Ω を求めることができる。ここでは

$$\sum_i \mu_i = 0 \quad (2-126)$$

という条件のもとに μ_3 を計算することで空孔濃度の計算ができる。

c) 原子間結合相互作用およびエンタルピー

本計算手法では相互作用パラメータが最も重要となる。本論文第一章でも述べたように、空孔を含む相安定性の計算では相互作用パラメータのみでは計算ができず、計算にあたっては原子間結合エネルギーそのものを考慮する必要がある。ここでは先の第一章と同様に、原子間結合エネルギーを純金属の凝集エネルギーと Miedema らによる相互作用パラメータから算出した。これを Case I とする [80 MIE]。さらに原子間の距離の影響を取り入れるため、モデルポテンシャルとして Lenard-Jones (L-J) ポテンシャルを用いた。L-J ポテンシャルは本来は von der Waals 力が働く場合の 2 体間ポテンシャルであるが、金属性結合にも使用できることが知られている。また Enomoto らは L-J ポテンシャルにより Ni-Al-X 系の状態図を計算し、実験事実とよく一致することを報告している [89 ENO, 84 SAN]。L-J ポテンシャルによる、Ni-Al 系のエネルギーを Case II および Case III とする。Table 2-5 に Case I, II, III における Ni-Al 系の結合エネルギーの値を示す。

空孔の考慮にあたり、空孔を 1 つの要素として考えるために、"ghost bond" を取り入れた。これは空孔を 1 つの原子としてみなすモデルであり、実際には原子の無い空孔との相互作用を考慮するものである [76 DOY]。原子-空孔間結合エネルギーを、第一章で示した Doyama らの原子-空孔間結合エネルギーの導出式を化合物に拡張解釈した式 (以後 Modified Doyamas' Equation と呼ぶ) により求めた。ただし原子-原子間結合エネルギーと原子-空孔間結合エネルギーの比は正確にわからないため、比例定数 (f_1) を 0.35 および 0.325 とする 2 種を考慮した。

一原子あたりのエンタルピー H は結合エネルギーとクラスター変数により次の

Table 2-5 Energy parameters used in the calculations for Case I and II.

2. Energy parameters for the calculation

	case 1	$e_{ij}^{2)}$	case.2 ⁴⁾ e_{ij}^0	r_{ij}/r_{22}
$e_{22}(Ni - Ni)$	$-17.13^{1)}$	$0.987e_{22}$	17.13 $(17.11)^{5)}$	1.00
$e_{11}(Al - Al)$	$0.766e_{22}$	$0.548e_{22}$	$0.766e_{22}^0$ $(0.754e_{22}^0)$	1.149 (1.149)
$e_{12}(Ni - Al)$	$1.11e_{22}$	$0.992e_{22}$	$1.00e_{22}^0$ $(0.973e_{22}^0)$	1.053 (1.050)
$w_{12}^{3)}$	-3.94	-3.93		
<u>Al - V</u>				
$e_{13}^{\beta\alpha} =$	$fact1^{6)} * e_{12}$			$(Al/Ni \rightarrow Al/V)$
$e_{31}^{\beta\alpha} =$	$fact1 * e_{11}$			$(Al/Al \rightarrow Al/V)$
<u>Ni - V</u>				
$e_{32}^{\beta\alpha} =$	$fact1 * e_{12}$		$= e_{13}^{\beta\alpha}$	$(Ni/Al \rightarrow Ni/V)$
$e_{23}^{\alpha\alpha} =$	$fact1 * e_{22}$			$(Ni/Ni \rightarrow Ni/V)$
<u>V - V</u>				
$e_{33}^{\beta\alpha} =$	$fact1 * e_{13}^{\beta\alpha} * fact2^{7)}$			$(Al/Ni \rightarrow Al/V \rightarrow V/V)$
$e_{33}^{\alpha\alpha} =$	$fact1 * e_{23}^{\alpha\alpha} * fact2$			$(Ni/Ni \rightarrow Ni/V \rightarrow V/V)$

1) unit; kcal/mol

2) $e_{ij}(r) = e_{ij}^0[(\frac{r_{ij}}{r})^8 - 2(\frac{r_{ij}}{r})^4]$ at $c_1 = 0.25$ 3) $w_{12} = e_{12} - (e_{11} + e_{22})/2$

4) M.Enomoto and H.Harada, ISIJ 28(1988) 783

5) J.M.Sanchez et al., Acta Metall 32(1984)1519

6) $fact1=0.35$ (standard)7) $fact2=1.00$

ように表される。

$$H = \omega \sum_{ijkl} (e_{ij}y_{ij} + e_{ji}y_{ji} + e_{ik}z_{ik} + e_{ki}z_{ki} + e_{il}z_{il} + e_{li}z_{li})/12 + PV$$

$$= \omega \sum_{ijkl} (e_{ijkl}z_{ijkl})/2 + PV \quad (2-127)$$

ここで原子間結合エネルギーはサイト依存性がなく、原子-空孔間のみサイト依存性があると仮定して計算を行う。原子-空孔間結合エネルギーも Table 2-5 に共に示す。

2-3-4 CVMによる計算結果ならびに考察

a) 空孔濃度の判断基準

以上の式により実際に $L1_2\text{Ni}_3\text{Al}$ の空孔濃度について計算を行った。計算の集束性を高めるため neutral iteration method (NI法)を用いた[77KIK2, 77KIK3]。Fig. 2-6に化学量論組成における 1273K での空孔濃度を示す。空孔濃度計算の判定における先に示した 2つの条件の違から、(i)の条件では空孔濃度は 10^{-26} 程度と物理的に受け入れられない値となる。しかし (ii)の条件では 10^{-6} 程度と満足できる結果を示す。Fig. 2-6の結果から、空孔濃度の判定には $\mu_3 + \lambda = 0$ を満足する条件が適していると結論できる。

b) 計算による Ni_3Al 中の空孔濃度

Fig. 2-7は 1273Kにおける Ni_3Al の空孔濃度の組成依存性を示した図である。なお結合エネルギーは Case I における値を使用した。 $V_{\text{Ni}}, V_{\text{Al}}$ はそれぞれのサイトにおける空孔濃度、 c_3 は系全体における空孔濃度を示す。空孔濃度は化学量論組成で最小値である 2.5×10^{-6} 程度ととなり、陽電子消滅法 (PA: Positron Annihilation) による結果とよく一致する[85DAS]。しかし PAによる結果では化学量論組成で最小値を示すいわゆる "valley-like" とならず、むしろ化学量論組成を挟んで階段状に変化する "step-like" 型を示す。計算結果が一致しない理由は $f1$ の値か結合エネルギーの組成依存性を考慮しないことに問題があると考えられる。

このため、次に $f1$ の値を 0.35および 0.325とする Case II について同様の計算を行った。この結果をFig. 2-8に示す。Case IIにおける空孔濃度は組成に対し step-likeとなり Case Iより実験事実により近づく。しかし実験結果およびKimの実験事実と合うようにパラメータを用いた B-W 近似による計算[91KIM]などとはまだ一致しない。しかし Fig. 2-9に示すように、結合エネルギーに組成依存性

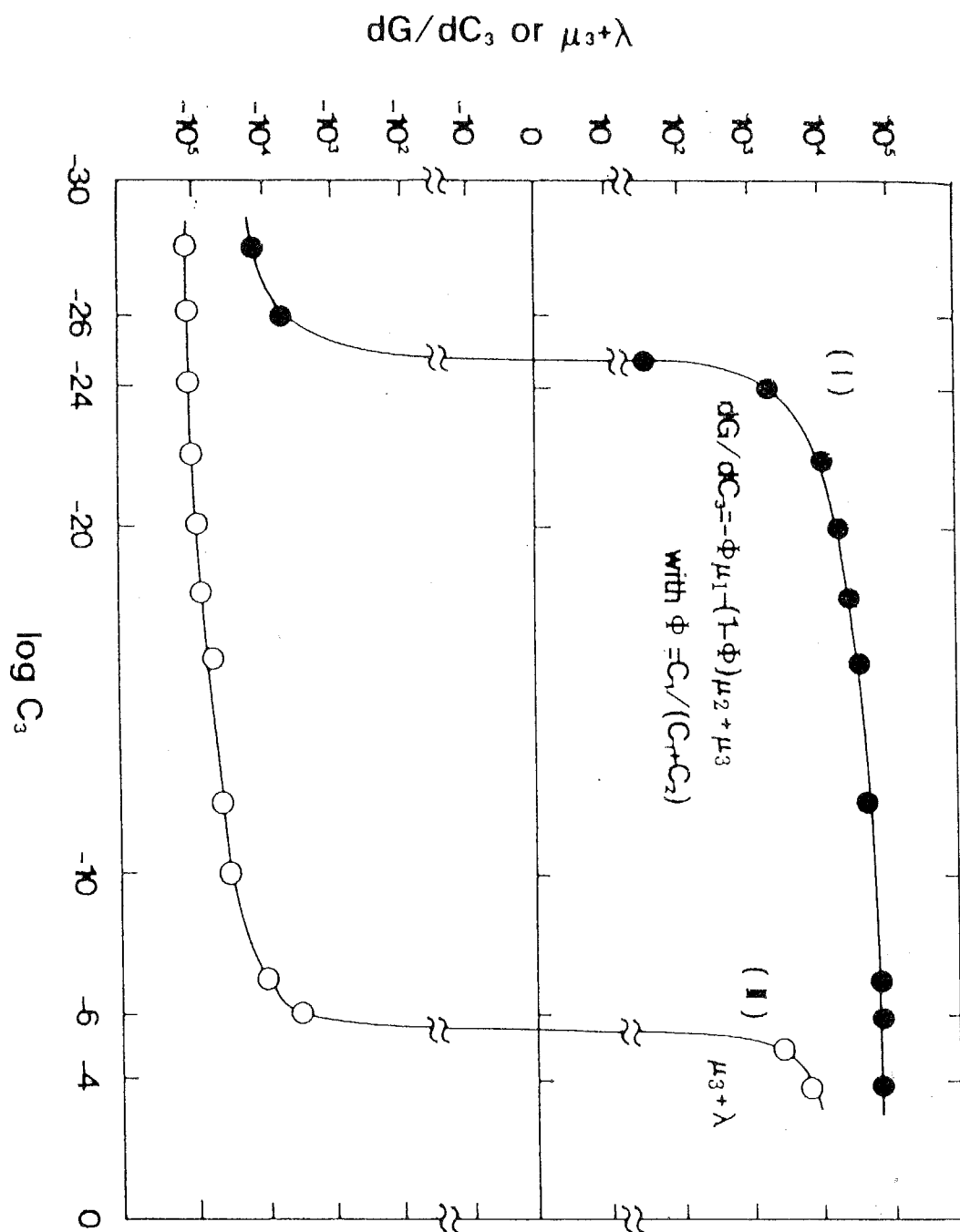


Fig. 2-6 Two critical functions dG/dC_3 and $\mu_3 + \lambda$ for finding the solution of vacancy concentration C_3 in Ni_3Al alloys. The solution is just a value of C_3 where $\mu + \lambda = 0$ is satisfied.

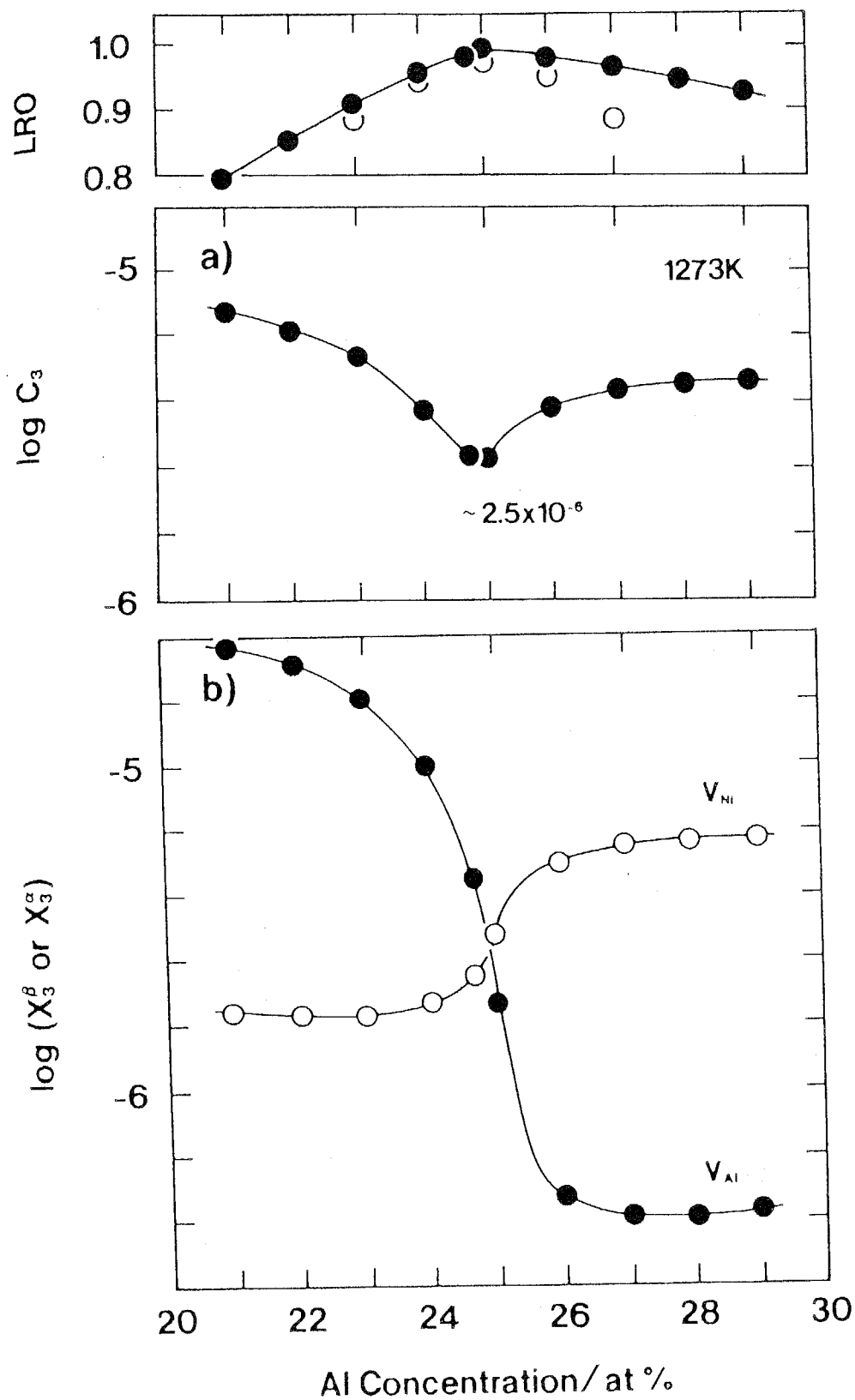


Fig.2-7 Relationship of a) C_3 vs. Al content and of b) the Ni-site vacancy concentration V_{Ni} or Al-site one V_{Al} vs. Al coccentration in Ni_3Al alloy calculated under the condition of Case I for the interaction parameters.

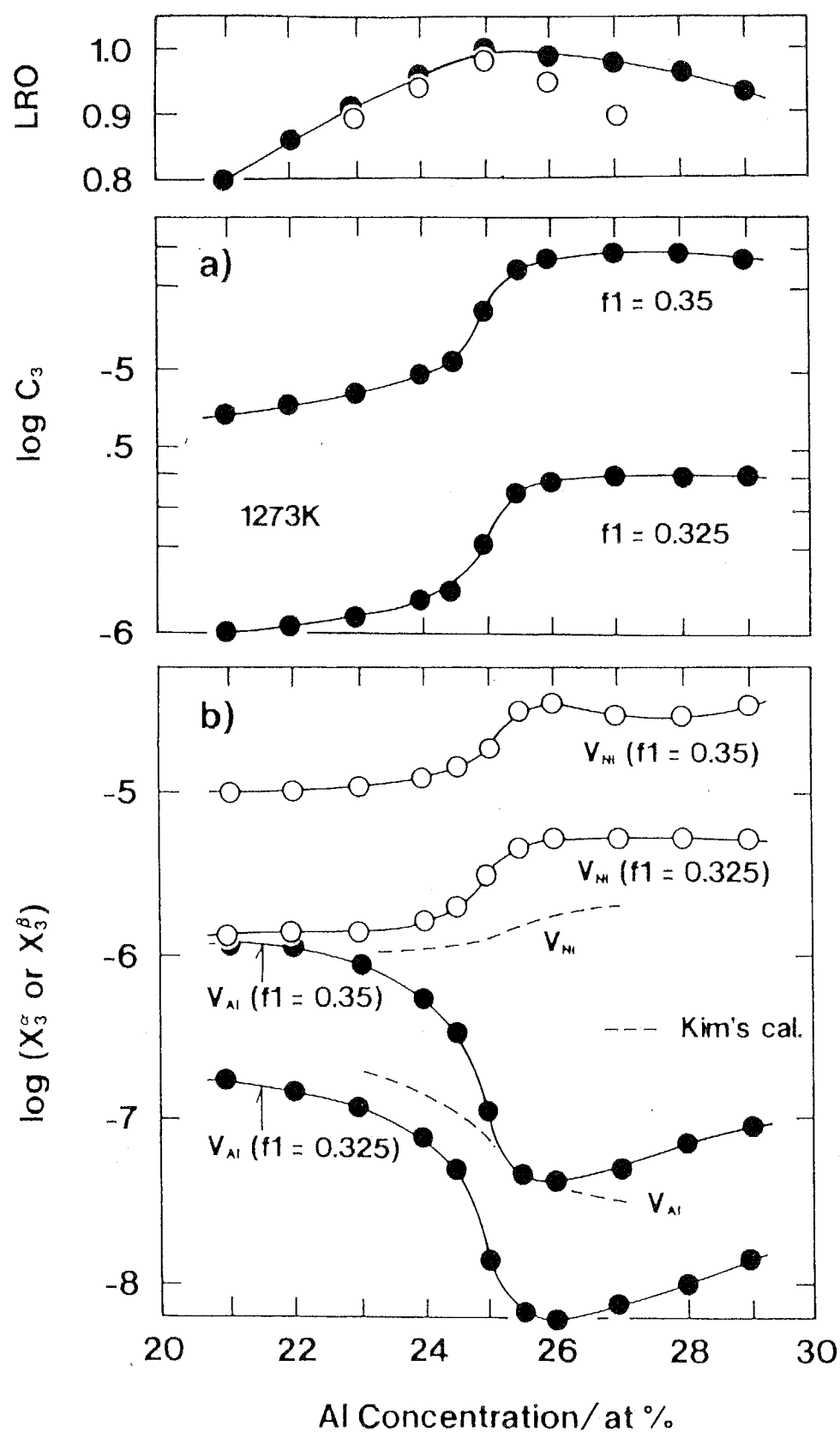


Fig.2-8 Relationships of a) C_3 vs. Al concentration and of b) V_{Ni} (or V_{Al}) vs. Al concentration in Ni_3Al alloys under the condition of Case II, where two values, viz. 0.325 and 0.35 were adopted for a multiplying factor, f_1 , for the interaction parameters between vacancy and metallic atoms.

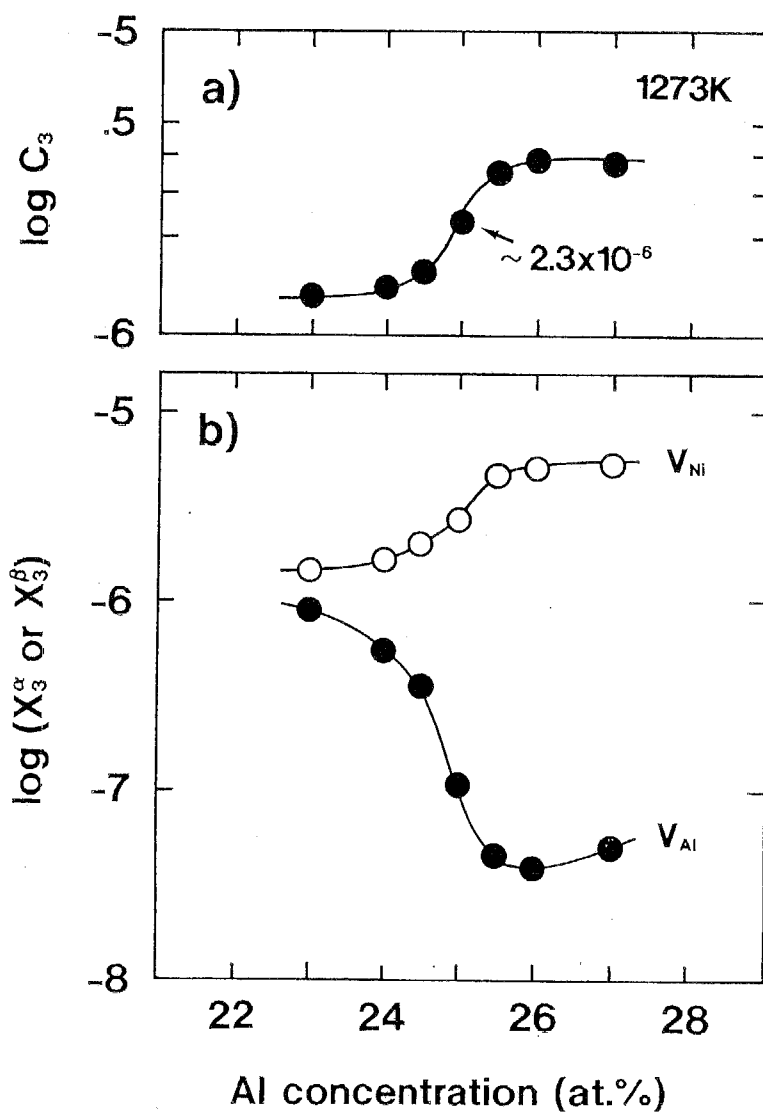


Fig. 2-9 Relationships of a) C_3 vs. Al concentration and of b) V_{Ni} (or V_{Al}) vs. Al concentration in Ni_3Al alloys under a modified condition of Case III, which is a little different from Case II in such a respect that only the f_1 for the interaction parameter, e_{32} , is 0.35 and all the other f_1 values are 0.325.

を取入れ、かつ Ni-Al サイト間における原子-空孔結合エネルギーのみ原子-原子間結合エネルギーの0.35倍であり、その他の原子-空孔間結合エネルギーはすべて元の原子-原子間結合エネルギーの0.325倍であるとする Case III の計算結果は実験結果と定量的に一致する。この理由は以下のように考えられる。Ni₃Al のように強い規則化エネルギーを有する化合物の異種原子間結合は、共有あるいはイオン結合性を有する。したがって同種原子間において原子-空孔間結合が生成した場合、一方の空孔は考慮する原子と同じ符号の電荷を有する。このため純金属の状態よりもやや空孔との結合力が低下すると思われる。ただし以上の考察は最近接原子間のみを考慮しているため、この記述が十分正確であるかはなお議論せねばならないといえる。

Case III の計算より、空孔濃度は明らかに Ni 過剰側で空孔濃度が低く、Al 過剰側で高い。これは Ni₃Al のクリープ抵抗が Ni 過剰側で高く、Al 過剰側で低いという実験事実と対応すると考えられる [90HAY]。

また 1273K における Ni₃Al の空孔濃度と原子-空孔間結合エネルギー導出に用いる f_1 の値との関係を Fig. 2-10 に示す。この図より、 f_1 が 0.3 より小さいかまたは 0.4 より大きい場合には物理的に受け入れられない値を示すことが解る。これより Doyama らの空孔結合力に関する経験則は化合物中でもよい近似で成立することが解る。

先の MPAM による空孔濃度の組成依存性を示した Fig. 2-5 に Case III の結果を付記した。CVM と MPAM の計算結果は定性的にはよく一致するといえる。また MPAM における化学量論組成における不連続点が、規則度まで正確に考慮した CVM では認められなくなる。このため化学量論組成近傍の計算には MPAM は適当ではなく、正確なエントロピー評価の可能である CVM が適しているといえる。また CVM を用いる際にも定量的な計算のためには原子間相互作用の濃度依存性を評価する必要性、および実際の空孔濃度をある程度実験的に見積る必要がある。

c) 空孔形成エネルギー

Fig. 2-11 にそれぞれのサイトにおける空孔形成エネルギーの組成依存性を示す。空孔形成エネルギーはそれぞれの組成において、空孔濃度に対しアレニウス型の整理を行い、これを外挿することで求めることができる。この結果から、Ni サイトの空孔形成エネルギー (V_{Ni}) と Al サイトの空孔形成エネルギーは、それぞれ化学量論組成を挟んでその原子種が不足する組成では高く、また過剰である組成では低い。またこの結果は実験結果および MPAM による計算と定量的に一致する。

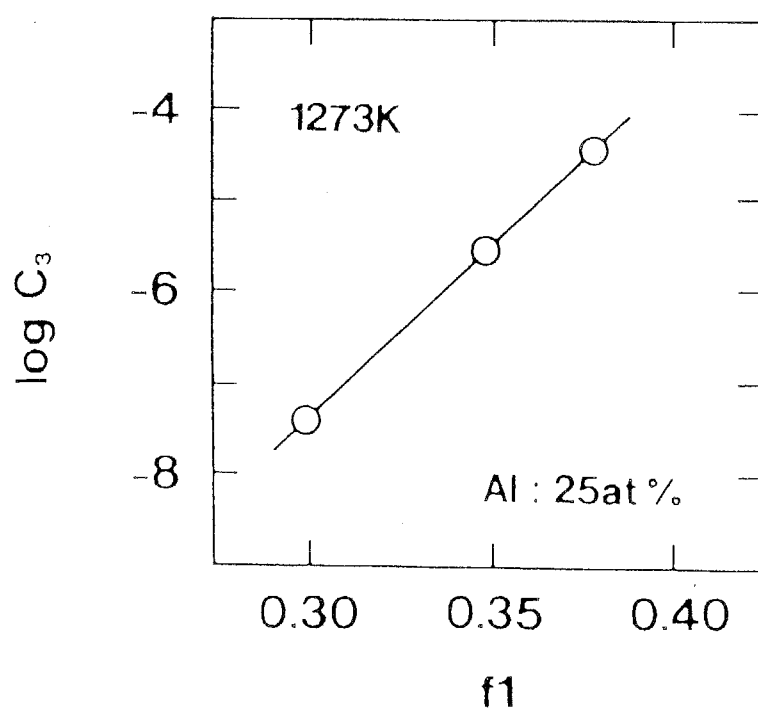


Fig.2-10 Variation in C_3 with varying f_1 for the Case I study.

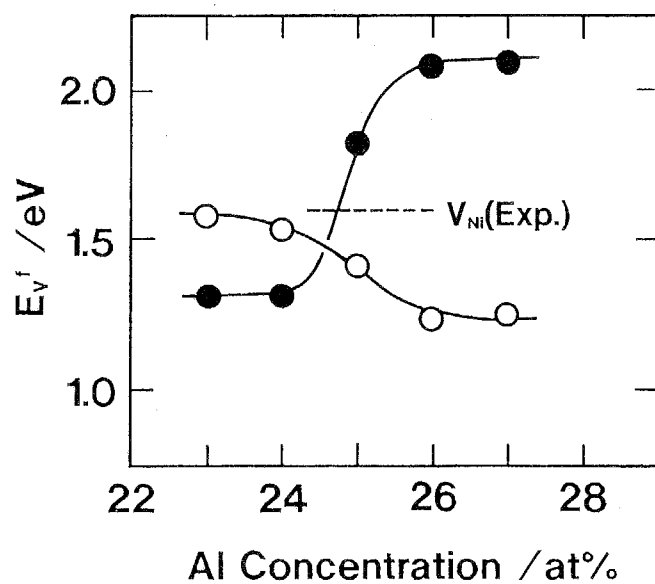


Fig.2-11 Vacancy formation energies, E_v^F , for Ni(α)-sublattice site (V_{Ni}) and for Al(β)-sublattice site (V_{Al}) as a function of Al content in Ni_3Al alloys, calculated the condition of Case III.

2-4 結言

本章ではおもに非化学量論組成における金属間化合物の有限温度における空孔濃度を予測するために、正確にエントロピーの考慮ができないが簡便である点近似法を化合物に拡張した Modified Point Approximation Method (MPAM)を開発した。またこの際に非化学量論組成における空孔形成を、その形成要因から分類した。さらに現在最も正確にエントロピーを考慮できるクラスター変分法 (Cluster Variation Method: CVM)によりL1₂型における空孔濃度計算法を開発した。またそれぞれの手法により実際に Ni-Al系金属間化合物について計算を行った。本章の結論を以下に述べる。

(1) 点近似法および欠陥構造予測法を基に、非化学量論組成金属間化合物の空孔濃度を予測する手法 (MAPM)を開発した。これは規則度の高い化合物、および非化学量論組成において実際とよく一致する。さらに、MPAMにより得られる非化学量論組成での空孔形成エネルギーは、他の手法による結果とよく一致する。

(2) CVMにより任意の組成における金属間化合物の空孔濃度を予測する手法を開発した。これにより得られる空孔濃度は、実験事実と定量的に一致する。またこのCVMに基づく手法により空孔形成エネルギーを計算できる。この結果は他の報告と定量的に一致する。

(3) MPAMによる計算結果は化学量論組成では規則度を考慮できないため不正確となる。またCVMによる場合には計算が非常に困難である。この欠点を補うべく、定性的な傾向を求める場合にはMPAMにより、また正確さが要求される場合にCVMを用いることが適切であるいえる。

第3章 化学量論組成からのずれを考慮した金属間化合物における 第三元素置換挙動の予測法の開発とその応用

3-1 緒言

3-2 置換型欠陥をとる B2型金属間化合物の置換サイトの予測

3-3 空孔型欠陥をも考慮した金属間化合物の置換サイトの予測

3-4 耐摩耗用材料としての B2型金属間化合物 NiTiの機械的性質と 第三元素添加の影響

3-5 結言

3-1 緒言

金属間化合物はその特性を最大限に発揮するために一般には化学量論組成からずれた組成で、また様々な添加元素を加える必要がある。そのため金属間化合物の合金設計において、ある添加元素が構成金属間化合物中のどの副格子に入るか、すなわちどの原子と置換するか、そしてその置換挙動が化学量論組成からのずれとどのような関連を持つかということは重要な問題である。これは次章でも議論するように機械的性質と大きく関連する APB や SF などの面欠陥エネルギー、拡散速度などに大きく関わると考えられるからである。

添加元素の置換方式については、通常、周期律表で同族の元素や隣接した元素は性質の類似性から同じ副格子に入ると言われる。しかし実際に調べるためには、広い範囲にわたる三元状態図の作成や [86SHI, 59GUR, 840CH]、ALCHEMI [86KON, 89MOR] などによる測定、X線による測定 [71KAR, 79FER] を行わなくてはならない。

このため合金設計を効率的に行うためには理論的に添加元素置換サイトを予測する手法が必要となる。Ochiai らは $L1_2$ 型を有する種々の化合物について、多種多様にわたる第三元素を添加した場合にどの方向に固溶するか、およびどの程度固溶するかについて系統的な実験を行っている。また同時に熱力学を基にした添加元素置換サイトの予測法を提唱した [840CH]。Ochiai らの手法は非常にシンプルであり、かつ多くの実験事実とよく一致する。このため他の系についても同様な計算から添加元素置換サイトを予測、議論している論文も多い [91CHI]。

A_mB_n という化合物の添加元素 (C) の置換サイトは、最も単純に考えるならば、 C_mB_n という化合物 (A 原子と置換) と A_mC_n (B 原子と置換) という化合物のどちらが安定であるか、という問題であると考えられる。そして Morinaga らはこのような考え方の基に実際に電子論による分子軌道計算を行い、多くの成果を挙げている [84MOR, 85MOR]。

第三元素の置換サイトに関する上記の思考は重要であるが、忘れてならないことは、添加元素を含む組成は必ず非化学量論組成であるということ、および添加元素の置換により本来のサイトから追い出される元素が存在すること、である。

本章では、従来の化学量論組成または単純な生成熱を考えた添加元素置換サイト予測手法に変わって、化学量論組成からのずれを考慮した理論を構築することを目的とする。このためにおもに置換型欠陥を有する B2 型金属間化合物の添加元素置換サイトの予測法と、さらに空孔型欠陥まで拡張して取り扱うことのできる予測法の確立を行う。これにより実際に計算を行い、金属間化合物の材料設計における基本データの拡充を行う。また B2 型 NiTi を例に取り、その優れた耐摩耗性などの機械的性質に及ぼす第三元素添加の影響と置換挙動の関連を検討する。

3-2 置換型欠陥をとる B2型金属間化合物の置換サイトの予測

3-2-1 目的

B2型は 2つの副格子からなる最も単純な結晶構造のうちの一つである。このため単純に A, B両サイトのみに分類することができる。さらに置換型欠陥しか考慮しないため、添加元素置換サイトに関する理論が単純で簡明になると思われる。そして簡明であるほどより本質的な理解が深まるとと思われる。さらに B2型化合物には NiAl, FeAl など高温構造用、あるいは NiTi, FeTi など形状記憶、水素吸蔵などの機能用材料として開発・研究が行われつつある化合物が多く、材料開発のための基本データが望まれていることも事実である。以下、種々の仮定に基づき置換型欠陥を有する B2型金属間化合物の置換サイト予測法を確立することを試みる。

3-2-1 理論仮定

計算に際して次の仮定を置く。

- (1) どの組成でも常に単一の規則構造を有する金属間化合物をつくる。
- (2) ほぼ 0Kの状態を考慮するためエントロピーの効果は考慮しない。
- (3) 化学量論組成からずれた場合、完全な反構造欠陥をとる。
- (4) 必ず自由エネルギー的に安定な原子配列が生成する。
- (5) 生成自由エンタルピーは構造には依存しない。

ここで自由エネルギーとはヘルムホルツの自由エネルギーを意味する。また仮定より温度、エントロピー項を考慮しないため、内部エネルギーが自由エネルギーに等しい。また置換型欠陥のみを考慮するため、相の安定性は segregation limitからのずれのみを考慮すればよい。これは 空孔生成と異なり、考慮する組成における純粋な要素自身の内部エネルギーの和が一定なためである。また簡単のためには、同種金属の相互作用エネルギーを 0と考えても良い。

金属間化合物の生成自由エンタルピーは求められていない場合が多い。したがってここでも Miedemaらによる計算法を使用する[80MIE]。

3-2-3 B2型金属間化合物の添加元素の置換サイト決定理論

a) 添加元素置換サイトにおける基本的な思考

B2型金属間化合物は A, B 2種類の元素のうち Aがcenter(Aサイト)、Bがcorner(Bサイト)に位置する体心立方格子の規則合金である。ここに第 3元素 C を添加する場合、Aサイトに置換するときはその部分では B2 型金属間化合物 BCという形になる。また、Bサイトに入る場合には ACという化合物を生成したのと同じである。ここでエントロピーを考えずにこれら化合物の生成熱 $\Delta H_{\text{ alloy }}$ のみを考える。単純には添加元素 Cは $\Delta H_{\text{ alloy }}$ が負でより大きい値をとるサイトに入る

であろう。すなわち第一義的に $\Delta H_{\text{ alloy}}(AC)$ と $\Delta H_{\text{ alloy}}(BC)$ の大小でサイトが決定できる。そしてそれらの生成熱が $\Delta H_{\text{ alloy}}(AB)$ より安定な方向であれば、まず C 原子からサイトが決定されていくであろうし、また $\Delta H_{\text{ alloy}}(AC)$ か $\Delta H_{\text{ alloy}}(BC)$ が正であればその元素はそのサイトには固溶せず、2相分離をおこすと考えてよいであろう。

b) 非化学量論組成における添加元素の置換サイト

先の仮定に基づき、添加元素 C が A, B どちらのサイトをとるかを正確に考える。本論文第1章では A 元素と B 元素の比が $X:Y$ として、この組成が $X+a:Y$ に変化した場合を議論した。本章では計算を簡明にしかつ正確に取扱を進めるため、次のような 2つの場合に分けてエネルギー計算を行う。以下、取り扱いを容易にするため全 mol 数を 100 とする。

(i) A 原子がモル分率で 0.5 以上の場合

つまり組成として $A : B : C = 50+X : 50-Y : Y-X$ となる場合

(ii) A 原子, B 原子ともモル分率で 0.5 以下の場合

つまり組成として $A : B : C = 50-X : 50-Y : X+Y$ となる場合

それぞれの場合について添加元素置換サイトを考えることにする。ただしここで $Y \geq X \geq 0$ である。

(i) 2元 B2型金属間化合物の構成元素の片方がモル分率で 0.5 以上の場合

この場合の化学組成は $A : B : C = 50+X : 50-Y : Y-X$ である。以下置換サイトによりさらに以下の 2種に分けて考える。

C 原子がすべて A サイトに入る場合

A サイトには A 原子と C 原子のみ配置し、B サイトには B 原子と過剰の A 原子が置換する。このため化合物の全原子配列は $(A, C)_{\text{atA}}, (B, A)_{\text{atB}}$ となる。このとき体心立方格子単位胞として次の 4種類が生成する。その種類とそのモル分率を Table 3-1 に示す。

ここで α は A 原子が C 原子サイトに隣接する確率である。このため α は 0 以上 1 以下の定数である。

このときの全生成自由エンタルピー $H(a)$ は以下のように表すことができる。

Table 3-1

Possible types of bcc unit cell and their atom fraction for the case where C atoms preferentially occupy A-site. It is assumed that atom fraction of A is larger than 0.5.

	A site	B site	Number of mol (Total=100 mol)
No.1	A atom	A atom	$2\{Y + \alpha(X-Y)\}$
No.2	A atom	B atom	$2\{(50-Y) - (1-\alpha)(Y-X)\}$
No.3	C atom	A atom	$2\alpha(Y-X)$
No.4	C atom	B atom	$2(1-\alpha)(Y-X)$

$$\begin{aligned}
 H(a) = & 2\{Y + \alpha(X-Y)\} \Delta H_{\text{Alloy}}(A, A) \\
 & + 2\{(50-Y) - (1-\alpha)(Y-X)\} \Delta H_{\text{Alloy}}(A, B) \\
 & + 2\alpha(Y-X) \Delta H_{\text{Alloy}}(C, A) \\
 & + 2(1-\alpha)(Y-X) \Delta H_{\text{Alloy}}(C, B)
 \end{aligned} \quad (3-1)$$

ここで $\Delta H_{\text{Alloy}}(A, A)$ は 1mol の純金属 A 原子が bcc 金属となるエンタルピー変化量 (kJ/mol) であり、 $\Delta H_{\text{Alloy}}(A, B)$ は 2種の純金属 A, B から 1mol の B2型 AB ができるときのエンタルピー変化量、 $\Delta H_{\text{Alloy}}(C, A)$ は 2種の純金属 C, A から 1mol の B2型 CA ができるときのエンタルピー変化量、 $\Delta H_{\text{Alloy}}(C, B)$ は 2種の純金属 C, B から 1mol の B2型 CB ができるときのエンタルピー変化量である。以上の全てのエンタルピー変化量は合金化すなわち安定な場合に負であるとする。

ここで仮定より純金属は構造が変化してもその生成自由エンタルピーは変化しない。つまり $\Delta H_{\text{Alloy}}(A, A) = 0$ としてよいため、(3-1)式は次のように書ける。

$$\begin{aligned}
 H(a) = & 2\{(50-Y) - (1-\alpha)(Y-X)\} \Delta H_{\text{Alloy}}(A, B) \\
 & + 2\alpha(Y-X) \Delta H_{\text{Alloy}}(C, A) \\
 & + 2(1-\alpha)(Y-X) \Delta H_{\text{Alloy}}(C, B)
 \end{aligned} \quad (3-2)$$

C原子が B サイトに入る場合

この場合、A サイトには A 原子、B サイトには A, B, C 原子が入るため、その原子配列は $(A)_{\text{atA}}$ 、 $(A, B, C)_{\text{atB}}$ と考えてよい。このとき体心立方格子単位胞として次の 3種類ができる。その種類とそれぞれのモル分率を Table 3-2 に示す。

Table 3-2

Possible types of bcc unit cell and their atom fraction for the case where C atoms preferentially occupy B-site.

It is assumed that atom fraction of A is larger than 0.5.

	A site	B site	Number of mol (Total=100 mol)
No.1	A atom	A atom	2X
No.2	A atom	B atom	2 (50 - Y)
No.3	A atom	C atom	2 (Y - X)

このときの全生成自由エンタルピー $H(b)$ は

$$H(b) = 2X \Delta H_{\text{alloy}}(A, A) + 2(50-Y) \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + 2(Y-X) \Delta H_{\text{alloy}}(A, C) \quad (3-3)$$

となる。ここで $\Delta H_{\text{alloy}}(C, B)$ は 2 種の純金属 A, C から 1mol の B2型 AC が生成する場合のエンタルピー変化量 (kJ/mol) である。ここで $\Delta H_{\text{alloy}}(A, A)=0$ より、(3-3)式は次式に書き換えられる。

$$H(b) = 2(50-Y) \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + 2(Y-X) \Delta H_{\text{alloy}}(A, C) \quad (3-4)$$

以上の計算から第三元素 Cが添加された場合、よりエンタルピー的に安定な構造が生成するならば (3-2)式と (3-4)式の大小で C原子のサイトが決定できる。したがってその判別式を J とすると、J は

$$\begin{aligned} J &= H(a) - H(b) \\ &= 2\{(50-Y)-(1-\alpha)(Y-X)\} \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + 2\alpha(Y-X) \Delta H_{\text{alloy}}(C, A) \\ &\quad + 2(1-\alpha)(Y-X) \Delta H_{\text{alloy}}(C, B) - 2(50-Y) \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) \\ &\quad - 2(Y-X) \Delta H_{\text{alloy}}(A, C) \\ &= 2(1-\alpha)(Y-X) (\Delta H_{\text{alloy}}(C, B) - \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) - \Delta H_{\text{alloy}}(A, C)) \end{aligned} \quad (3-5)$$

となる。ここで C原子のサイトは J がマイナスのとき Aサイト、プラスのときに Bサイトとなる。つまり J の符号のみ考えればよい。(3-5)式を考えると $2(1-\alpha)(Y-X) > 0$ であるから、J の符号は $\Delta H_{\text{alloy}}(C, B) - \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) - \Delta H_{\text{alloy}}(A, C)$

の大小のみで決まる。したがって新たな判別式 J' は、

$$J' = \Delta H_{\text{alloy}}(C, B) - \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) - \Delta H_{\text{alloy}}(A, C) \quad (3-6)$$

となり、この正負を考えれば十分となる。

仮定として $\Delta H_{\text{alloy}}(C, B)$ と $\Delta H_{\text{alloy}}(A, B)$ と $\Delta H_{\text{alloy}}(A, C)$ が同じ程度の大きさであり、かつ負であるとする、 J' はほとんどの場合正になる。つまり A 原子が化学量論組成より多い場合には、添加元素はほとんど B サイトに入ることになる。逆に考えると化学量論組成より多い元素サイトにはほとんど置換しない。

構成元素のうち片方が化学量論組成より過剰である場合、上記では添加元素の置換方式を、すべて A またはすべて B に置換するとした。しかし添加元素が A, B 両サイトに置換するとは考えていない。これは本論文第一章と同じ現象を考えているためである。すなわち ある微小領域で 1 個の添加元素が A サイトに置換するとする。この場合には過剰である A 原子が B サイトに移行する。一方、他の微小領域において添加元素が B サイトに置換する場合においてもやはり A 原子は過剰であるため B サイトに置換する。この両パターンが同時に起こるためには、両パターンのエネルギーが完全に等しくなくてはならないが、これは有り得ない。したがって添加元素はどちらかのサイトにすべて置換することとなる。

また B 原子が過剰である場合には上記の式において A と B を入れ換えた式となるため、省略する。

(ii) 2元 B2型金属間化合物の構成元素 A, B が共にモル分率で 0.5 以下の場合

化学組成を $A : B : C = 50-X : 50-Y : Y+X$ であるとする。この場合も先と同様に場合分けを行う。またここでは $X \leq Y$ とし、固溶するため 2 相分離型に類似する C-C 結合は出来ないと仮定する。

C 原子が A サイトと B サイトに $1-\alpha : \alpha$ の比率で置換し、かつ A 原子が B サイトに置換する場合

この場合 Table 3-3 に示す体心立方単位胞をとる。

Table 3-3

Possible types of bcc unit cell and their atom fraction for the case where C atoms preferentially occupy A-site. It is assumed that atom fraction of A is smaller than 0.5.

	A site	B site	Number of mol (Total=100 mol)
No.1	A atom	B atom	$2\{(50-Y)-(1-\alpha)(X+Y)\}$
No.2	A atom	C atom	$2\alpha(X+Y)$
No.3	A atom	A atom	$2\{Y-\alpha(X+Y)\}$
No.4	C atom	B atom	$2(1-\alpha)(X+Y)$

この場合の全生成自由エンタルピーは

$$\begin{aligned}
 H(a) = & 2\{(50-Y)-(1-\alpha)(X+Y)\} \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) \\
 & + 2\alpha(X+Y) \Delta H_{\text{alloy}}(A, C) \\
 & + 2\{Y-\alpha(X+Y)\} \Delta H_{\text{alloy}}(A, A) \\
 & + 2(1-\alpha)(X+Y) \Delta H_{\text{alloy}}(C, B)
 \end{aligned} \quad (3-7)$$

純金属の生成自由エンタルピーは 0であるから、(3-7)式は

$$\begin{aligned}
 H(a) = & 2\{(50-Y)-(1-\alpha)(X+Y)\} \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) \\
 & + 2\alpha(X+Y) \Delta H_{\text{alloy}}(A, C) + 2(1-\alpha)(X+Y) \Delta H_{\text{alloy}}(C, B)
 \end{aligned} \quad (3-8)$$

さらに (3-8)式を変形して α の関数とすると

$$\begin{aligned}
 H(a) = & 2(50-X-2Y) \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + 2(X+Y) \Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \\
 & + 2\alpha(X+Y) [\Delta H_{\text{alloy}}(A, C) + \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) - \Delta H_{\text{alloy}}(C, B)]
 \end{aligned} \quad (3-9)$$

ただし C原子は優先的に Aサイトに置換し、A原子の数が多いため B原子が A原子サイトに移行しない場合を考えている。そして A-B結合が強いために B-B結合が出来なくなるという条件を満たさなければならない。その条件は

$$0 \leq \alpha \leq Y / (X+Y) \quad (3-10)$$

である。またこの系全体のエンタルピーが最小にならなくてはならない、つまり $H(a)$ が最小にならなくてはならないとすると、(3-9)式から α は

$$\Delta H_{\text{alloy}}(A, C) + \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) - \Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \geq 0 \quad (3-11)$$

のとき

$$\alpha = 0 \quad (3-12)$$

となる。つまりこのときは C 原子は優先的に A サイトに置換される。そしてその条件は (3-11)式を変形して以下のように表せる。

$$\Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \leq \Delta H_{\text{alloy}}(A, C) + \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) \quad (3-13)$$

この条件より C-B 結合によるエンタルピー変化が他の 2 つの和より大きいときには、A 原子より優先的に C 原子が A サイトに入る。このとき (3-9)式は次のように書ける。

$$H(a) = 2(50-X-2Y)\Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + 2(X+Y)\Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \quad (3-14)$$

また

$$\Delta H_{\text{alloy}}(A, C) + \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) - \Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \leq 0 \quad (3-15)$$

のとき

$$\alpha = Y / (X+Y) \quad (3-16)$$

このときは仮定にもかかわらず B サイトにも置換される。そして (3-9)式は

$$\begin{aligned} H(a) = & 2(50-X-Y)\Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + 2Y\Delta H_{\text{alloy}}(A, C) \\ & + 2X\Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \end{aligned} \quad (3-17)$$

となる。

C原子が AサイトとB サイトに $1-\beta:\beta$ の比率で置換し、B原子が Aサイトに置換する場合

この場合、次の Table 3-4に示すような体心立方単位胞になる。

Table 3-4

Possible types of bcc unit cell and their atom fraction for the case where C atoms preferentially occupy B-site.

It is assumed that atom fraction of A is smaller than 0.5.

	A site	B site	Number of mol (Total=100 mol)
No.1	A atom	B atom	$2\{(50-X) - \beta(X+Y)\}$
No.2	A atom	C atom	$2\beta(X+Y)$
No.3	B atom	B atom	$4[\beta(X+Y) - Y]$
No.4	C atom	B atom	$2(1-\beta)(X+Y)$

このときの全生成自由エンタルピー $H(b)$ は以下の式で表せる。

$$\begin{aligned}
 H(b) = & 2\{(50-X) - \beta(X+Y)\} \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + 2\beta(X+Y) \Delta H_{\text{alloy}}(A, C) \\
 & + 4[\beta(X+Y) - Y] \Delta H_{\text{alloy}}(B, B) + 2(1-\beta)(X+Y) \Delta H_{\text{alloy}}(C, B)
 \end{aligned}
 \quad (3-18)$$

ここで純金属の生成自由エンタルピーは 0としているため、(3-18)式は以下の式に書き直せる。

$$\begin{aligned}
 H(b) = & 2\{(50-X) - \beta(X+Y)\} \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + 2\beta(X+Y) \Delta H_{\text{alloy}}(A, C) \\
 & + 2(1-\beta)(X+Y) \Delta H_{\text{alloy}}(C, B)
 \end{aligned}
 \quad (3-19)$$

(3-19)式を変形して β の関数とすると

$$\begin{aligned}
 H(b) = & 2(50-X) \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + 2(X+Y) \Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \\
 & + 2\beta(X+Y) [-\Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + \Delta H_{\text{alloy}}(A, C) - \Delta H_{\text{alloy}}(C, B)]
 \end{aligned}
 \quad (3-20)$$

と変形できる。さらに C原子が優先的に Bサイトに入り、A-B 結合が強いために A-A結合が出来ないという条件を満たすためには、

$$Y/(X+Y) \leq \beta \leq 1 \quad (3-21)$$

が必要である。またこの系全体のエンタルピーが最小にならなくてはならない、つまり $H(b)$ が最小値を示すためには、式(3-20)から β は、

$$\Delta H_{\text{alloy}}(A, C) - \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) - \Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \geq 0 \quad (3-22)$$

のとき

$$\beta = Y/(X+Y) \quad (3-23)$$

となる。この場合では C原子は Aサイトに置換する。そして(3-20)式は

$$H(b) = 2(50-X-Y) \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + 2Y \Delta H_{\text{alloy}}(A, C) + 2X \Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \quad (3-24)$$

となる。次に、

$$\Delta H_{\text{alloy}}(A, C) - \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) - \Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \leq 0 \quad (3-25)$$

のとき、

$$\beta = 1 \quad (3-26)$$

である。この場合 C原子は Bサイトにしか置換しない。このとき (3-25) 式を変形して、

$$\Delta H_{\text{alloy}}(A, C) \leq \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + \Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \quad (3-27)$$

と表わせる。つまり A-C 結合によるエンタルピー変化が、他の 2 つの結合によるエンタルピー変化より大きいときに優先的に Bサイトに置換される。そして式(3-20)は

$$H(b) = 2(50-2X-Y) \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + 2(X+Y) \Delta H_{\text{alloy}}(A, C) \quad (3-28)$$

となる。

3-2-4 B2型における添加元素置換サイトの決定

非化学量論組成において置換型欠陥をとる B2型金属間化合物 ABに第三元素 C を添加した際に、添加元素の置換サイトは次のよう決定される。

構成元素 Aのモル分率が 0.5を越える場合

$$\Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \leq \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + \Delta H_{\text{alloy}}(A, C)$$

のとき優先的に Aサイトに置換される。

$$\Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \geq \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + \Delta H_{\text{alloy}}(A, C)$$

のときは Bサイトに置換される。

2種類の化合物構成元素 A, Bともモル分率で 0.5以下の場合

$$\Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \leq \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + \Delta H_{\text{alloy}}(A, C)$$

の場合は C元素はすべて Aサイトに置換される。

$$\Delta H_{\text{alloy}}(A, C) \leq \Delta H_{\text{alloy}}(A, B) + \Delta H_{\text{alloy}}(C, B)$$

の場合は全ての添加元素 Cは Bサイトに置換される。

$$\Delta H_{\text{alloy}}(C, B) - \Delta H_{\text{alloy}}(A, C) \geq \Delta H_{\text{alloy}}(A, B)$$

かつ

$$\Delta H_{\text{alloy}}(A, C) - \Delta H_{\text{alloy}}(C, B) \geq \Delta H_{\text{alloy}}(A, B)$$

の場合は両サイトに置換される。

以上より、添加元素 Cの置換サイトは次の条件に依存する。

$$(I) \quad \Delta H_{\text{alloy}}(C, B) - \Delta H_{\text{alloy}}(A, C) \leq \Delta H_{\text{alloy}}(A, B)$$

となる場合は、添加元素置換サイトは化学組成に依存せず、すべて Aサイトに置

換する。

$$(II) \Delta H_{\text{Alloy}}(A, C) - \Delta H_{\text{Alloy}}(C, B) \leq \Delta H_{\text{Alloy}}(A, B)$$

となる場合は、添加元素置換サイトは化学組成に依存せず、すべて A サイトに置換する。

(III) (I)(II)以外の場合はすべて A, B の化学量論組成に不足する両サイトに置換する。

3-2-5 計算結果および考察

a) B2 NiTi の添加元素置換サイトの計算

Fig. 3-1 に形状記憶合金として実用化されている NiTi における添加元素置換サイトを示す。横軸は第三元素(M)と Ni との生成熱(ΔH_{NiH})、横軸は Ti との生成熱(ΔH_{TiH})である。図中に Ni site として示した領域は常に Ni と置換する元素、Ti site として示した領域は常に Al と置換する元素を示す。また Both site として示す領域の元素は組成により置換サイトが変化し、Ni が化学量論組成より過剰な場合はすべて Ti サイト、Ti が化学量論組成より過剰な場合はすべて Ni サイト、Ni, Ti とも化学量論組成より不足する場合は両サイトに置換する元素を示す。この図によれば、Co, Pd は優先的に Ni サイトに置換する。また Al は両サイト置換元素であるが、Ti サイト置換領域と非常に隣接しているため、Ti サイトに入りやすい元素であるといえる。また Cr, Fe, Cu は両サイト置換型元素であることが解る。これらの予測結果は NiTi への添加元素置換サイトに対して ALCHEMI 法により系統的な実験を行っている清水らの報告と良く一致する[89NAK, 91NAK, 91TAD]。

b) B2 型 NiAl の添加元素置換サイトの計算

Fig. 3-2 に超合金のコーティング材として用いられ、単相としても高温構造用材料として期待されている NiAl の添加元素置換サイトの計算結果を示す。なお NiAl は Ni 過剰側では置換型欠陥をとるが、Al 過剰側では空孔型欠陥をとるため、Al 過剰な場合には本モデルに適合しないことを前もって述べておく。NiAl に関する添加元素置換サイトの研究はあまり行われていないが、Pd, Pt は優先的に Ni サイトに置換する。また Co, Au, Cr は Ni との相互作用エネルギーが正であるため Al サイトには余り固溶しないと考えられる。また優先的に Al サイトに置換する元素はこの図上には存在しない。

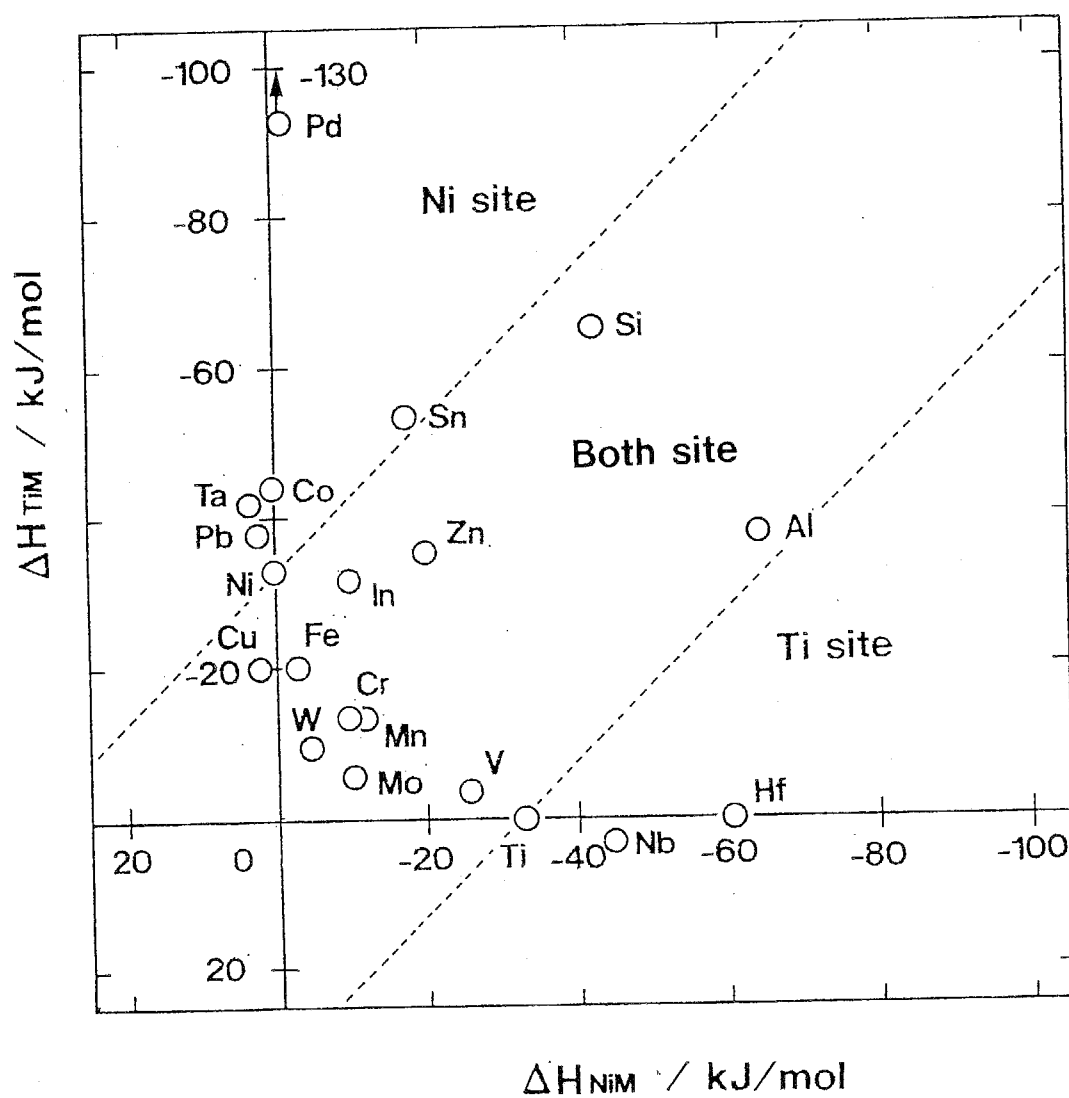


Fig. 3-1 Substitution site of the ternary elements in NiTi, being shown as a function of constituent elements, ΔH_{NiM} and ΔH_{TiM} , where M is a ternary element.

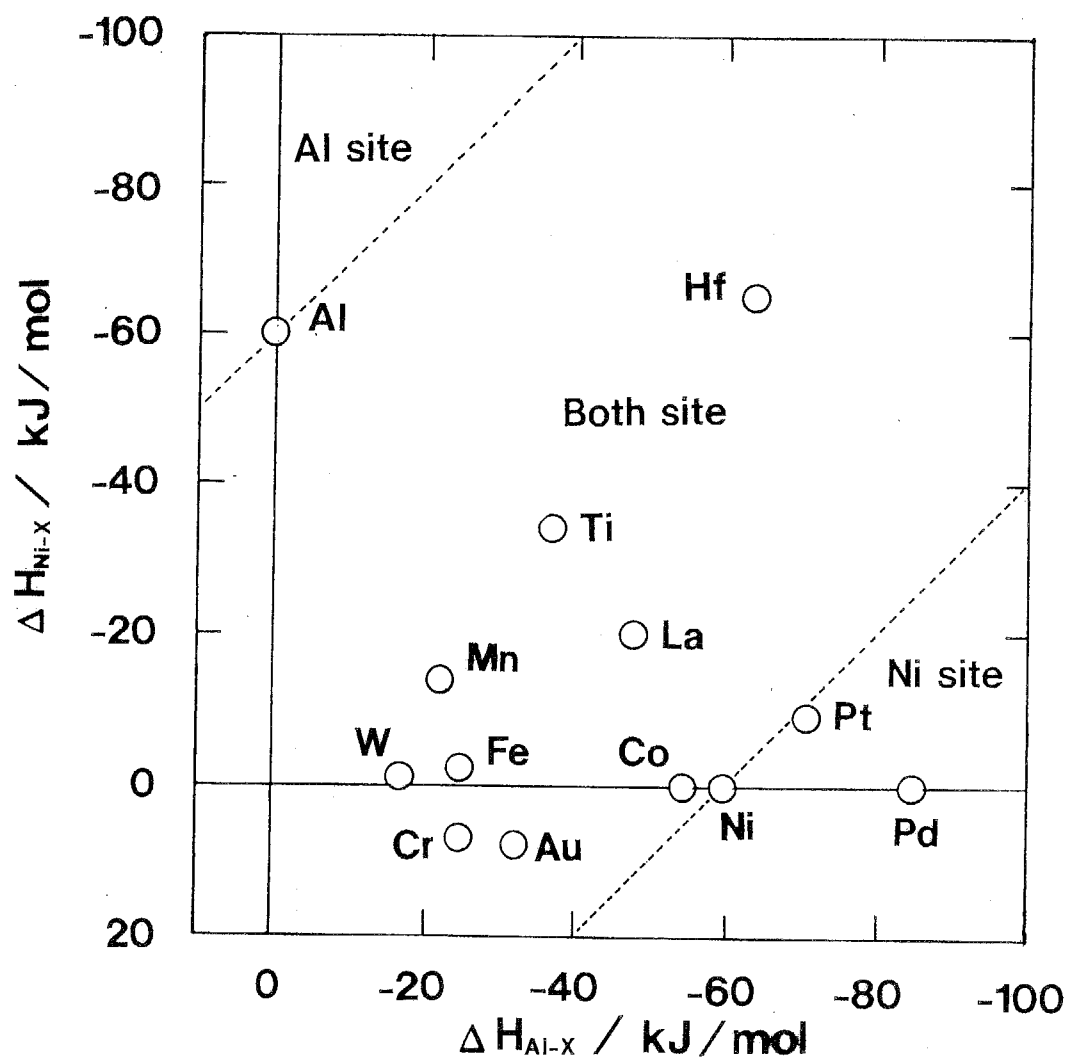


Fig. 3-2 Substitution site of the ternary elements in NiAl, being shown as a function of constituent elements, ΔH_{NiX} and ΔH_{AlX} , where X is a ternary element.

c) 原子寸法による B2 NiTiの添加元素の置換サイト

Fig. 3-3 は第三元素 Mについてその原子半径を Niと Tiの原子半径で割った値を示している。Hume-Rotheryの法則より、一般的には置換する原子半径の $\pm 15\%$ 以内の原子でないと置換できない。そのため B2 NiTi中には Fig. 3-1中に示した Ti, Ni両原子半径の $\pm 15\%$ 以内の原子は両サイトに置換し、どちらか一方のみ $\pm 15\%$ 以内である場合にはそちらとしか置換しないと考えられる。ただし Fig. 3-1の計算には Goldschmidtの半径を用いたが、Goldschmidt半径を直接に B2型NiTiに当てはめることは若干の無理があろう。しかしながらこの計算は Fig. 3-1の本理論計算結果と良い一致を示している。

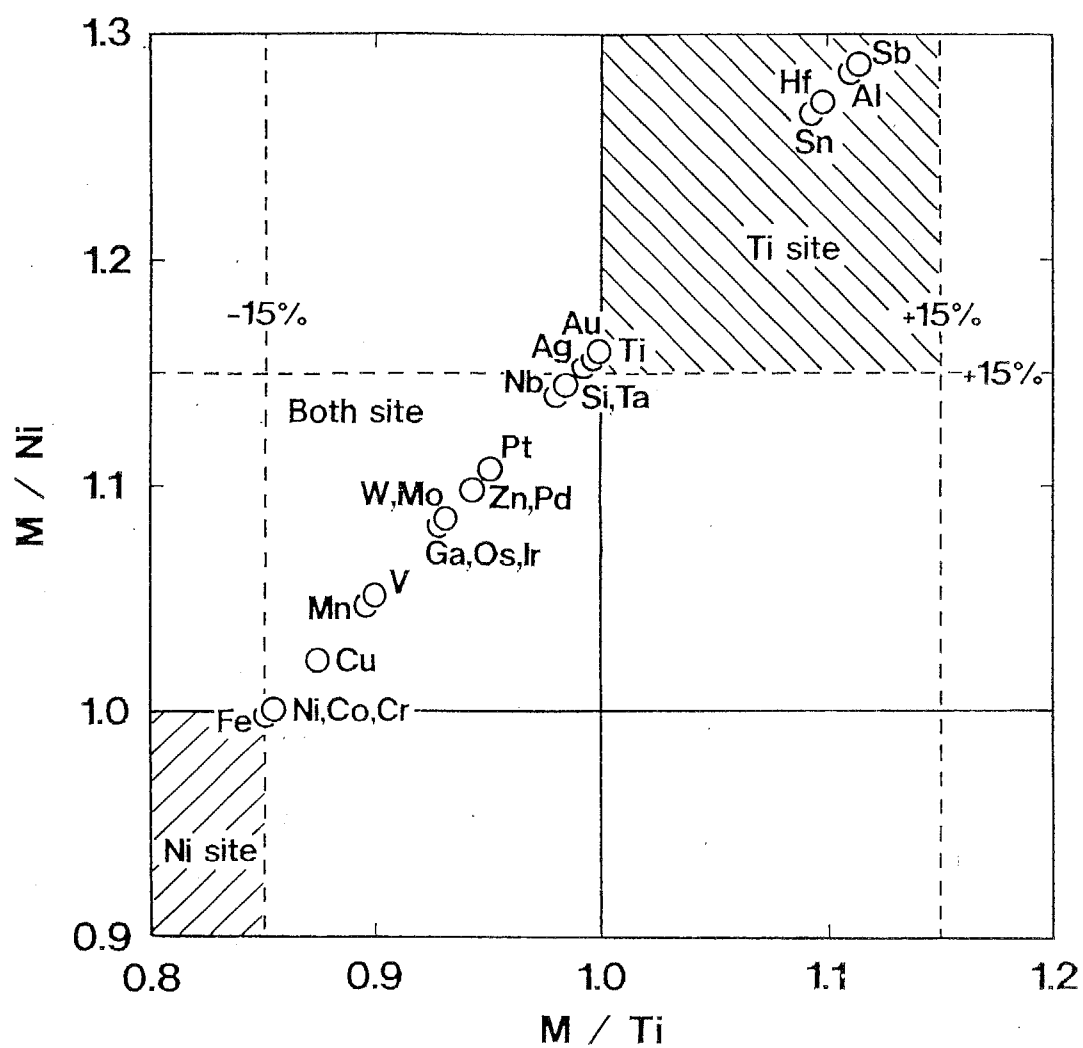


Fig. 3-3 Classification of substitution site for the third element M in B2 type NiTi intermetallic compounds according to the Hume-Rothery's 15% rule. Vertical and horizontal axes are the atomic radius ratio between M and Ni (M/Ni), and M and Ti (M/Ti), respectively.

3-3 空孔型欠陥をも考慮した金属間化合物の置換サイトの予測

3-3-1 目的

前節の理論は、置換型欠陥を有する B2 型金属間化合物にのみ適用でき、B2型以外の副格子が数種存在する場合や、化学量論組成が 1:1 とならない化合物への適用は困難である。また B2 型でも NiAl のように空孔型欠陥を生成する可能性を持つ化合物についての予測は定性的にならざるを得ない。このため新たに種々の金属間化合物に適応できる予測手法が必要となる。本節では、添加元素の置換サイトが組成により特定の配置をとることを考慮し、その配置から内部エネルギーを評価する手法を構築する。このため第一章で用いた BEM (Binding Energy Method) を三元系にまで拡張し、欠陥構造および添加元素置換サイトを生成自由エネルギーの大小により決定することを試みる。

3-3-2 仮定

本手法が成立するために、次のような仮定を置く。

- (1) 第三元素の添加により問題とする金属間化合物の結晶構造は変化しない。
- (2) 任意の組成において単相の化合物が生成する。
- (3) 表面を持たない有限固体とみなす。
- (4) ほぼ 0K の状態を考える。このため自由エネルギーにエントロピーを考慮しない。
- (5) 原子間相互作用パラメータは Miedema らによる計算法により求める [80MIE]。
- (6) 結合エネルギーは 最近接原子間のみ考慮すれば充分とする。
- (7) 原子-空孔間結合エネルギーは、Doyama の式を化合物に拡張した式により導出する [76DOY]。
- (8) 同原子間の結合エネルギーは凝集エネルギーにより求める。
- (9) 導入する添加元素と空孔は置換される格子中に無秩序に入るとし、それぞれ添加元素間や空孔間など特殊な結合は考慮しなくて良いとする。
- (10) 自由エネルギー的に最も安定な構造が出現するとする。

以上のような仮定に基づき、添加元素置換サイトならびに空孔形成の有無を予測する。

3-3-3 3元系にまで拡張した BEM による欠陥タイプおよび添加元素の置換サイトの予測手法

A) 原理

A_mB_n という化合物を考える。この化合物において A 原子の存在する副格子間に

違いはなく、同様に B原子副格子間も差異が無いとする。すなわち、近似的にA, B 2つの副格子からなりたっていると考えてもよい。この化合物に少量の第三元素 Cを添加した場合、不規則化が起こらなければ次の様な各原子のサイト指向性（サイトへの入りやすさ）のパターンがあるはずである。

(P1)化学量論組成より A原子が過剰な場合

- (P1-1) A原子はすべて Aサイトに置換し、かつC原子もすべて Aサイトに置換する場合
- (P1-2) C原子が優先的に Aサイトに置換するが、過剰なA原子は Bサイトにも置換できる場合
- (P1-3) C原子は優先的に Bサイトに置換するが、過剰な A原子もB原子サイトに置換する場合
- (P1-4) C原子は優先的に Bサイトに置換するが、過剰な A原子もA原子サイトにのみ置換する場合

同様に、B原子が化学量論組成より過剰な場合には (P1)のケースについてすべてAと Bを入れ換えればよいとため、以下のようなになる。

(P2)化学量論組成より B原子が過剰な場合

- (P2-1) B原子はすべて Bサイトに置換し、かつC原子もすべて Bサイトに置換する場合
- (P2-2) C原子が優先的に Bサイトに置換するが、過剰なB原子は Aサイトにも置換できる場合
- (P2-3) C原子は優先的に Aサイトに置換するが、過剰な B原子もA原子サイトに置換する場合
- (P2-4) C原子は優先的に A原子サイトに置換するが、過剰な B原子もB原子サイトにのみ置換する場合

次に、A, B 共に化学量論組成より不足する場合は考えられる。このときには以下のパターンに分けられる。

(P3)A, B共に化学量論組成より不足する場合

- (P3-1) 添加元素 Cは優先的に Aサイトに置換するが、A原子もAサイトに置換する場合
- (P3-2) 添加元素 Cは優先的に Aサイトに置換するが、A原子はBサイトに置換で

きる場合

- (P3-3) A原子はすべて Aサイトへ、B原子はすべて Bサイトに置換する。添加元素は双方の不足するサイトに置換する場合
- (P3-4) 添加元素 Cはすべて B原子サイトに置換し、B原子がAサイトに置換できる場合
- (P3-5) 添加元素 Cはすべて B原子サイトに置換し、かつ B原子も Bサイトにのみ置換する場合

添加元素が固溶し、かつ単相であれば以上のような原子配列のうちどれかが出現するはずである。よって組成別にこれらのエネルギーを計算・比較することで出現する原子配列が求められる。以下具体的な計算法を構築する。

B) 計算法

例えば必ず添加元素間結合ができるなどの特別な原子配列が存在しないとすれば上記のパターン分類において、添加元素を含む 2元金属間化合物の原子配列は、それぞれ化合物構成元素が化学量論組成のどちら側に位置するかだけで決まる。言い替えれば、Aの濃度が化学量論組成より 5at%過剰であっても 10at%過剰であってもこの濃度差により添加元素 Cの置換サイトには差異が生じないということである。これは欠陥を一つだけ含むような微小領域を数カ所考えた場合、複数種の欠陥が存在するならばそれら全てが安定ということとなる。どの欠陥も同じエネルギーを有することは有り得ないため、これは最も安定な欠陥が生成するという仮定に反する。したがって上記のP1～P3の 3パターンにおいて、同じパターン内に入るならば同じサイト指向性を示すはずである。このため、それぞれのパターンにおいて最も簡単な取扱ができる組成を任意に選ぶことができ、またこれにより求まるサイト指向性はそのパターンでの全ての組成で同じであるということが出来る。このことから、以下最も取扱が簡単となる組成を選び、添加元素置換サイトを計算する。

計算対象とする化合物として AB型としては B2, L1₀構造、A₃B型としては L1₂, D0₁₉, D0₂₂構造を選んだ。なお第一近接原子対しか考慮しないため、A₃B型の区別はここではできない。また B2について行う計算手法は、係数を変えるだけで B1構造にもすぐに適応できる。

B-1) AB型金属間化合物における添加元素置換サイトの予測手法

(i) B2型金属間化合物

B2型金属間化合物は bccタイプの金属間化合物で A, B二つの副格子からなり、

それぞれの原子は Table 3-6(a)に示すように 8個の最近接原子の最近接原子を持つ。

Table 3-6(a) The number of like and unlike first nearest neighbors in B2 type compound.

B2 type	atom A	atom B
A site	0	8
B site	8	0

添加元素および生成する可能性を持つ空孔濃度は比較的微量である場合を考えよう。したがって添加元素間、空孔間、添加元素－空孔間での結合はほとんど存在しないため、以下の原子間結合のみを考慮すれば良い。なお、Table 3-6(b)はある原子を中心とする最近接原子の種類と数を表す。

Table 3-6(b) The number of atomic bonds of each sublattice site in B2 type compound.

< A site >			< B site >		
A-B:8	A-B:7 -C:1	A-B:7 -v:1	B-A:8	B-A:7 -C:1	B-A:7 -C:1
C-B:8	v-B:8		C-A:8	v-A:8	

(ii) L1₀型金属間化合物

L1₀ 型金属間化合物は fccタイプの金属間化合物であり、A, B 両原子が相互に fcc の (100)面上に層状に積み重なる金属間化合物である。fcc 型のためこの金属間化合物の副格子は 4個あり、各々 12 個の最近接原子を持つ。最近接原子数はどの A, Bサイトにおいても、A原子サイトには A原子が 4個と B原子が 8個、B原子サイトでは A原子が 8個と B原子が 4個と同じである。このため副格子を考慮せず、2個の A, B原子サイトを考慮すれば十分である。また A, B 両原子のサイズの違いにより軸比 (c/a)が 1からずれる、つまり面心正方となるが、ここでは軸比による影響は考慮しない。

Table 3-7(a) The number of like and unlike first nearest neighbors in L1₀ type compound.

L1 ₀ type	A	B
A site	4	8
B site	8	4

このため以下のような結合を考慮すれば良い。

Table 3-7(b) The number of atomic bonds of each sublattice site in B2 type compound.

< A site >			< B site >		
A-A:4 -B:8	A-A:4 -B:7 -C:1	A-A:3 -B:8 -C:1	B-A:8 -B:4	B-A:7 -B:4 -C:1	B-A:8 -B:3 -C:1
	A-A:4 -B:7 -v:1	A-A:3 -B:8 -v:1		B-A:7 -B:4 -v:1	B-A:8 -B:3 -v:1
C-A:4 -B:8	v-A:4 -B:8		C-A:8 -B:4	v-A:8 -B:4	

内部エネルギーの計算法

以上の仮定並びに結晶構造とその最近接原子対を考慮し、以下のような組成の場合に添加元素の置換位置と空孔の形成を考慮した結晶の生成自由エネルギーを計算する。

(P1)構成元素の片方が化学量論組成より多い場合

すなわち $A_{x+1} B_{x-2} C_1$ の場合

(P1-1) 添加元素 Cは Aサイトに優先的に置換され、かつ Aも Aサイトに固執する場合の原子配列は $(A_{x+1}, C_1)_{atA}$, $(B_{x-2}, v_4)_{atB}$ となり、この場合の全結合エネルギーは $H(P1-1)$

$$B2 : H(P1-1) = (16x-48)H_{AB} + 16H_{BC} + 64H_{Av}^{(B)} \quad (3-29)$$

$$L1_0 : H(P1-1) = 4xH_{AA} + (4x-12)H_{BB} + (16x-48)H_{AB} + 8H_{AC} + 16H_{BC}$$

$$+ 64H_{AV}^{(B)} + 32H_{BV}^{(B)} \quad (3-30)$$

(P1-2) 添加元素 Cは Aサイトに優先的に置換されるが、Bサイトに空孔が形成されるよりも A原子が Bサイトに置換した方がエネルギー的に安定な場合の全原子配列が $(A_{x-1}, C_1)_{atA}$, $(B_{x-2}, A_2)_{atB}$ となる場合の全結合エネルギーは

$$B2 : H(P1-2) = 32H_{AA} + (16x-48)H_{AB} + 16H_{BC} \quad (3-31)$$

$$L10 : H(P1-2) = (4x+24)H_{AA} + (4x-16)H_{BB} + (16x-32)H_{AB} + 8H_{AC} + 16H_{BC} \quad (3-32)$$

(P1-3) 添加元素 Cは Bサイトに優先的に置換されるが、Bサイトに空孔が形成されるよりも A原子が Bサイトに置換した方がエネルギー的に安定な場合には全原子配列は $(A_x)_{atA}$, $(B_{x-2}, C_1, A_1)_{atB}$ となり、この場合の全結合エネルギー $H(P1-3)$ は下記に表される。

$$B2 : H(P1-3) = 16H_{AA} + (16x-32)H_{AB} + 16H_{AC} \quad (3-33)$$

$$L10 : H(P1-3) = (4x+16)H_{AA} + (4x-16)H_{BB} + (16x-24)H_{AB} + 16H_{AC} + 8H_{BC} \quad (3-34)$$

(P1-4) 添加元素 Cは Bサイトに優先的に置換され、かつ A原子もAサイトに固執する場合の全原子配列は $(A_{x+1})_{atA}$, $(B_{x-2}, C_1, V_2)_{atB}$ となり、この場合の全結合エネルギーは $H(P1-4)$ は以下となる。

$$B2 : H(P1-4) = (16x-32)H_{AB} + 16H_{AC} + 32H_{AV}^{(B)} \quad (3-35)$$

$$L10 : H(P1-4) = (4x+4)H_{AA} + (4x-20)H_{BB} + (16x-32)H_{AB} + 16H_{AC} + 8H_{BC}$$

$$+ 32H_{AV}^{(B)} + 16H_{BV}^{(B)} \quad (3-36)$$

以上の (P1-1)～(P1-4) の 4 種の場合が考えられ、それぞれのエネルギーが (3-29)～(3-36) 式で求められる。出現する構造は自由エネルギーが最小値となる構造であるため、これらを比較することで添加元素置換サイトが求められる。

なお、B原子が過剰な場合 (P2) は前述の式の A原子と B原子を入れ換えれば良い。

(P3)両構成元素とも不足する場合、

このとき組成を $A_{x-1} B_{x-1} C_2$ として示す。

(P3-1)添加元素 Cは Aサイトに優先的に置換され、かつ Aも Aサイト固執する場合の原子配列は $(A_{x-1}, C_2)_{atA}$, $(B_{x-1}, V_2)_{atB}$ となる。この場合の全結合エネルギー $H(P3-1)$ は、それぞれ以下の式で表される。

$$B2 : H(P3-1) = (16x-48)H_{AB} + 32H_{BC} + 32H_{AV}^{(B)} \quad (3-37)$$

$$L10 : H(P3-1) = (4x-12)H_{AA} + (4x-12)H_{BB} + (16x-48)H_{AB} \\ + 16H_{AC} + 32H_{BC} + 32H_{AV}^{(B)} + 16H_{BV}^{(B)} \quad (3-38)$$

(P3-2) 添加元素 Cは Aサイトに優先的に置換されるが、Bサイトに空孔が形成されるよりも A原子が Bサイトに置換した方がエネルギー的に安定となる場合、原子配列は $(A_{x-2}, C_2)_{atA}$, $(B_{x-1}, A_1)_{atB}$ となる。この場合の全結合エネルギー $H(P3-2)$ はそれぞれ以下の式で表される。

$$B2 : H(P3-2) = (16x-48)H_{AB} + 32H_{BC} + 16H_{AA} \quad (3-39)$$

$$L10 : H(P3-2) = 4xH_{AA} + (4x-8)H_{BB} + (16x-40)H_{AB} + 32H_{BC} + 16H_{AC} \quad (3-40)$$

(P3-3) 両構成元素 A,Bともそれぞれの副格子に固執し、添加元素 C はそのため両サイトに置換する場合、原子配列は $(A_{x-1}, C_1)_{atA}$, $(B_{x-1}, C_1)_{atB}$ となり、この場合の全結合エネルギー $H(P3-3)$ は以下の式となる。

$$B2 : H(P3-3) = (16x-32)H_{AB} + 16H_{AC} + 16H_{BC} \quad (3-41)$$

$$L10 : H(P3-3) = (4x-8)H_{AA} + (4x-8)H_{BB} + (16x-32)H_{AB} + 24H_{AC} + 24H_{BC} \quad (3-42)$$

(P3-4) 添加元素 Cは Bサイトに優先的に置換されるが、Aサイトに空孔が形成されるよりも B原子が Aサイトに置換した方がエネルギー的に安定な場合の原子配列は、 $(A_{x-2}, B_1)_{atA}$, $(B_{x-2}, C_2)_{atB}$ となり、この場合の全結合エネルギー $H(P3-4)$ は以下の式となる。

$$B2 : H(P3-4) = (16x-48)H_{AB} + 32H_{AC} + 16H_{BB} \quad (3-43)$$

$$L1_0 : H(3P-4) = (4x-8)H_{AA} + 4xH_{BB} + (16x-40)H_{AB} + 32H_{AC} + 16H_{BC} \quad (3-44)$$

(P3-5) 添加元素 C は B サイトに優先的に置換され、かつ B も B サイトに固執する場合、全原子配列は $(A_{x-1}, V_2)_{atA}$, $(B_{x-1}, C_2)_{atB}$ となり、全結合エネルギー $H(3P-5)$ は下記の式となる。

$$B2 : H(3P-5) = (16x-32)H_{AB} + 32H_{AC} + 32H_{BV}^{(A)} \quad (3-45)$$

$$L1_0 : H(3P-5) = (4x-12)H_{AA} + (4x-12)H_{BB} + (16x-48)H_{AB} + 32H_{AC} + 16H_{BC} \\ + 16H_{AV}^{(B)} + 32H_{BV}^{(B)} \quad (3-46)$$

以上の (P3-1) ~ (P3-5) の場合が考えらる。B2 構造についてはそれぞれの結合エネルギーは (3-37, 39, 41, 43, 45) 式で求められる。L1₀ 構造については構造は (3-41, 44, 47, 50, 53) 式で求められる。これらの値を比較することで生成自由エネルギーの最も小さい構造がわかり、したがって添加元素置換サイトおよび欠陥構造タイプが求められる。

B-2) A₃B 型金属間化合物の添加元素置換サイト

L1₂ 型, D0₁₉ 型, D0₂₂ 型金属間化合物

L1₂ 型金属間化合物は fcc 型であり、その面心の位置に A 原子、隅に B 原子が配置する、A₃B タイプの典型的な金属間化合物である。fcc タイプなので最近接原子数は A 原子には A 原子が 8 個および B 原子が 4 個、B 原子には A 原子が 12 個となりそれぞれの原子に 12 個となる。この化合物について添加元素置換サイトの予測計算手法を確立する。なお L1₂ 型の場合、最近接原子のみ考慮する場合は D0₁₉, D0₂₂ など最近接原子は同様な配列をするものと区別できないため、これらの結晶構造についても同様な議論が成立する。

このため結晶内部に Table 3-8(b) に示すボンドを考慮すれば良い。

内部エネルギーの計算

以上の仮定並びに結晶構造とその最近接原子対を考慮し、以下のような組成の場合に添加元素の置換位置と空孔の形成を考慮した結晶の生成自由エネルギーを計算する。

Table 3-8(a) The number of the nearest neighbors in L1₂ type compound.

L1 ₂ type	A	B
A site	8	4
B site	12	0

Table 3-8(b) The number of atomic bonds of each sublattice site in B2 type compound.

< A site >			< B site >		
A-A:8 -B:4	A-A:7 -B:4 -C:1	A-A:8 -B:3 -C:1	B-A:12 -B:0	B-A:11 -B:1 -C:0	B-A:11 -B:0 -C:1
	A-A:7 -B:4 -v:1	A-A:8 -B:3 -v:1		B-A:11 -B:0 -v:1	
C-A:8 -B:4	v-A:8 -B:4		C-A:12	v-A:12	

(P1)構成元素 Aが化学量論組成より多い場合

すなわち $A_{3x+3} B_{x-15} C_{12}$ という組成の場合

(P1-1)添加元素 Cは A サイトに優先的に置換され、かつ A原子も A サイトに固執する場合、不足する Bサイトには空孔が導入される。このとき全原子配列は、 $(A_{3x+3}, C_{12})_{atA}$, $(B_{x-15}, V_{20})_{atB}$ となり、この内部エネルギーは以下の式で表される。

$$H(P1-1) = (24x-72)H_{AA} + (24x-456)H_{AB} + 192H_{AC} + 96H_{BC} + 480H_{AV}^{(B)} \quad (3-47)$$

(P1-2)添加元素 Cは A サイトに優先的に置換されるが、Bサイトに空孔が形成するよりも A原子が Bサイトに置換した方がエネルギー的に安定である場合には、全原子配列は $(A_{3x-12}, C_{12})_{atA}$, $(B_{x-15}, A_{15})_{atB}$ となり、全結合エネルギーは次の式で表される。

$$H(P1-1) = (24x+168)H_{AA} + (24x-456)H_{AB} + 192H_{AC} + 96H_{BC} \quad (3-48)$$

(P1-3)B元素は Bサイトに固執し、添加元素 C も Bサイトに置換するが、それでも不足する BサイトにA原子が置換する場合、この原子配列は $(A_{3x})_{atA}$, $(B_{x-15}, C_{12}, A_3)_{atB}$ となり、全結合エネルギーは次のように表される。

$$H(P1-3) = (24x+72)H_{AA} + (24x-360)H_{AB} + 288H_{AC} \quad (3-49)$$

(P1-4)A, B両原子とも各自のサイトに固執し、添加元素 Cは B サイトに優先的に置換される場合、このときまだ原子数が不足する Bサイトに空孔が導入される。すなわち原子配列は $(A_{3x+3})_{atA}$, $(B_{x-15}, C_{12}, V_4)_{atB}$ となり、全結合エネルギーは次のようになる。

$$H(P1-4) = (24x+24)H_{AA} + (24x-366)H_{AB} + 288H_{AC} + 96H_{AV}^{(B)} \quad (3-50)$$

以上の(3-72)～(3-75)式の比較により A原子が化学量論組成より過剰な場合についての添加元素置換サイトを決定できる。

(P2)構成元素 Bが化学量論組成より多い場合

すなわち $A_{3x-15} B_{x+3} C_{12}$ という組成の場合について示す。

(P2-1)添加元素 Cは Aサイトに優先的に置換され、かつ 両構成元素 A, B が各自のサイトに固執する場合、不足する Aサイトには空孔が導入される。すなわち原子配列が $(A_{3x-15}, C_{12}, V_{12})_{atA}$, $(B_{x+3})_{atB}$ となる場合の全結合エネルギーを下の式に示す。

$$H(P2-1) = (24x-312)H_{AA} + (24-120)H_{AB} + 192H_{AC} + 96H_{BC} + 192H_{AV}^{(A)} + 96H_{BV}^{(A)} \quad (3-51)$$

(P2-2)添加元素 Cは A サイトに優先的に置換されるが、不足する A サイトに空孔が形成するよりも B原子が Aサイトに置換した方がエネルギー的に安定な場合、すなわち原子配列が $(A_{3x-15}, C_{12}, B_3)_{atA}$, $(B_x)_{atB}$ となる場合の全結合エネルギーは下の式に示される。

$$H(P2-2) = (24x-240)H_{AA} + 24H_{BB} + (24x-72)H_{AB} + 192H_{AC} + 96H_{BC} \quad (3-52)$$

(P2-3) 添加元素 C は優先的に B サイトに置換するが、不足する A サイトに B 原子が置換する場合、すなわち $(A_{3x-15}, B_{15})_{atA}$, $(B_{x-12}, C_{12})_{atB}$ となる場合の全結合エネルギーは下記に示される。

$$H(P2-3) = (24x-240)H_{AA} + 120H_{BB} + (24x-168)H_{AB} + 288H_{AC} \quad (3-53)$$

(P2-4) A, B 両原子とも各自のサイトに固執し、添加元素 C は B サイトに優先的に置換される場合には、A サイトは原子数が不足するため空孔が導入される。原子配列は $(A_{3x-15}, V_{60})_{atA}$, $(B_{x+3}, C_{12})_{atB}$ となり、このときの全結合エネルギーは下記に示される。

$$H(P2-4) = (24x-600)H_{AA} + (24x-408)H_{AB} + 288H_{AC} \\ + 960H_{AV}^{(A)} + 480H_{BV}^{(A)} \quad (3-54)$$

以上の (3-51) ~ (3-54) 式の比較により最も生成自由エネルギーの低い構造を取ると考えられる。

構成元素 A, B 共に化学量論組成より少ない場合

すなわち組成が $A_{3x-9} B_{x-3} C_{12}$ となる場合

(P3-1) 添加元素 C は A サイトに優先的に置換され、かつ A 原子も A サイトに固執する場合に原子配列は、 $(A_{3x-9}, C_{12})_{atA}$, $(B_{x-3}, V_4)_{atB}$ となり、全結合エネルギーは次式となる。

$$H(P3-1) = (24x-168)H_{AA} + (24x-168)H_{AB} + 96H_{AV}^{(B)} + 96H_{BC} + 192H_{AC} \quad (3-55)$$

(P3-2) 添加元素 C は A サイトに優先的に置換されるが、B サイトに空孔が形成するよりも A 原子が B サイトに置換した方がエネルギー的に安定であり、原子配列が $(A_{3x-12}, C_{12})_{atA}$, $(B_{x-3}, A_3)_{atB}$ となる場合の全結合エネルギーは次式となる。

$$H(P3-2) = (24x-120)H_{AA} + (24x-168)H_{AB} + 192H_{AC} + 96H_{BC} \quad (3-56)$$

(P3-3) A, B 両構成元素ともそれぞれのサイトに固執し、添加元素 C はそのため両サイトに分配される場合、原子配列は $(A_{3x-9}, C_9)_{atA}$, $(B_{x-3}, C_3)_{atB}$ となり、この場合の全結合エネルギーは次式となる。

$$H(P3-3) = (24x-144)H_{AA} + (24x-144)H_{AB} + 216H_{AC} + 72H_{BC} \quad (3-57)$$

(P3-4) 添加元素 C は B サイトに優先的に置換されるが、A サイトに空孔が形成されるよりも B 原子が A サイトに置換する方が安定となる場合、原子配列は (A_{3x-9}, B_9) , $(B_{x-12}, C_{12})_{atB}$ となり、この場合の全結合エネルギーは次式となる。

$$H(P3-4) = (24x-144)H_{AA} + (24x-216)H_{AB} + 72H_{BB} + 288H_{AC} \quad (3-58)$$

(P3-5) 添加元素 C は B サイトに優先的に置換し、かつ A, B 両構成元素とも各自のサイトに固執する場合の原子配列は $(A_{3x-9}, V_{36})_{atA}$, $(B_{x-3}, C_{12})_{atB}$ となり、全結合エネルギーは次式となる。

$$H(P3-5) = (24x-360)H_{AA} + (24x-360)H_{AB} + 288H_{AC} + 576H_{AV}^{(A)} + 288H_{BV}^{(A)} \quad (3-59)$$

以上の (3-55) ~ (3-59) 式の比較により A, B 両構成原子が化学量論組成より不足する場合についての添加元素置換サイトを決定できる。

3-3-4 計算結果および考察

a) B2 NiTi の添加元素置換サイト

Fig. 3-4 は B2 NiTi に対する添加元素の置換サイトを周期律表上に示した図である。Fig. 3-4 a) は Ni が化学量論組成より過剰な場合、b) は Ti が過剰な場合、c) は Ni, Ti とも化学量論組成より不足する場合である。これらは前節で置換型欠陥を仮定して行った計算結果と非常によく対応している。また本計算で第三元素として Ni または Ti を選ぶ、すなわち 2 元系の取扱いを行うと第一章の BEM の予測手法と一致する。すなわち本計算は 2 元系での欠陥構造の計算も含むため、計算プログラムとしてはこちらが汎用であるといえる。

唯木らによる ALCHEMI 法によれば、NiTi 中の Fe, Co は Ni が化学量論組成より過剰な場合でも Ni 側に置換する割合が高い [91TAD]。この傾向は本手法の判別結果のみからでは理解が不可能であり、むしろ前節の Fig. 3-1 に示した B2 型のみの計算手法の方がよりどちらに置換しやすいかという定性的な理解には向いて

B2 type NiTi

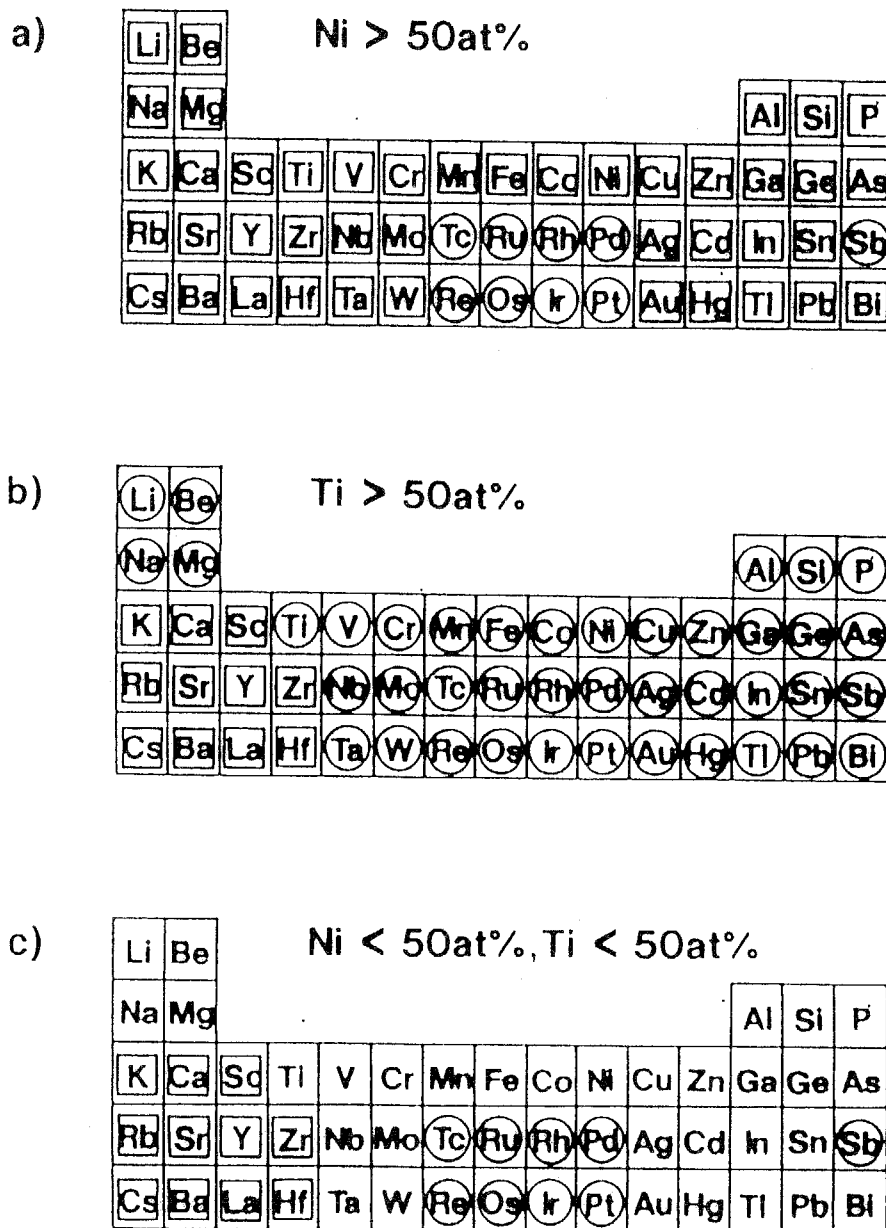


Fig. 3-4 The results on prediction of occupation site for ternary elements in B2 NiTi, where a) Ni-rich side, b) Ti-rich side of off-stoichiometry, and c) both Ni and Ti concentration being less than 50 at%. Elements circled occupy Ni-sites, those with square Ti sites, and unmarked both sites.

いるようである。しかし本計算によれば本節において示した種々のパターン間のエネルギー差が計算でき、例えば点近似によりある程度定量的に温度による影響を考慮することができると考えている。

b) B2 NiAl, FeAl についての計算結果

Fig. 3-5, 3-6にNiAl, FeAlの添加元素の置換サイトを示した。NiAlはAl過剰側で空孔型欠陥を生成することが解る。またAl優先置換する元素はBeのみである。これはBeもAl同様NiとB2相を形成すること、Alとは規則化エネルギーが正であり固溶しないことなどから理解できる[80MIE]。NiAlは高温構造用材料として開発が近年盛んである。NiAlの材料設計において添加元素の置換サイトの情報は重要であり、さらに添加元素の影響に対する統計的な実験データの拡充が望まれる[90SUZ]。

FeAlの添加元素置換サイトの傾向はほぼNiAlと同じである。これは同じ8属のB2型アルミナイドであること、FeAlとNiAlが連続固溶体を形成すること[51BRA]などから理解できる。またNiAlではAlがAlサイトに優先置換する元素であるが、FeAlではSiがAlサイトに優先置換する。これはFeSiが強い化合物であることに関係がある。またここではFeAlは置換型欠陥という結果が得られている。FeAlも電子化合物でありelectron atom ratio (e/a)一定に保たなければならないのであれば、空孔型欠陥となるはずである。状態図ではFeAlの存在領域がAl過剰側で狭く欠陥タイプの測定ができない[69ETT]。この点に関しては相安定に及ばず e/a の効果を調べる上でも実験による測定が望まれる。

c) L1₀型 TiAlの添加元素置換サイト

Fig. 3-7にTiAlへの添加元素置換サイトの予測結果を示す。橋本はTiAlに対し系統的に添加元素を加え、X線回折法により種々の添加元素置換サイトを測定した。その結果Ag, Mn, SbはAlサイト、Nb, ZrなどはTiサイト、Cu, Fe, Ga, Ni, Pt, Vなどは両サイト置換タイプの元素であると結論している[90HAS]。本予測結果によってもSbはAlサイト優先置換、ZrはTiサイト優先置換、遷移金属の多くは両置換型、とよい一致を示す。

d) L1₂型 Ni₃Alの添加元素置換サイト

Fig. 3-8にNi₃Alの添加元素置換サイトの計算結果を示す。千葉らはALCHEMI法によりNi₃Al中のPdの置換位置を求めた結果、組成に依存せず常にNiサイトを置換することを報告した[90CHI]。また計算ではBeが唯一のAl優先置換元素となるが、これはX線回折法による結果とよく一致する[88MAS]。またHf, Fe, Ta

B2 type FeAl

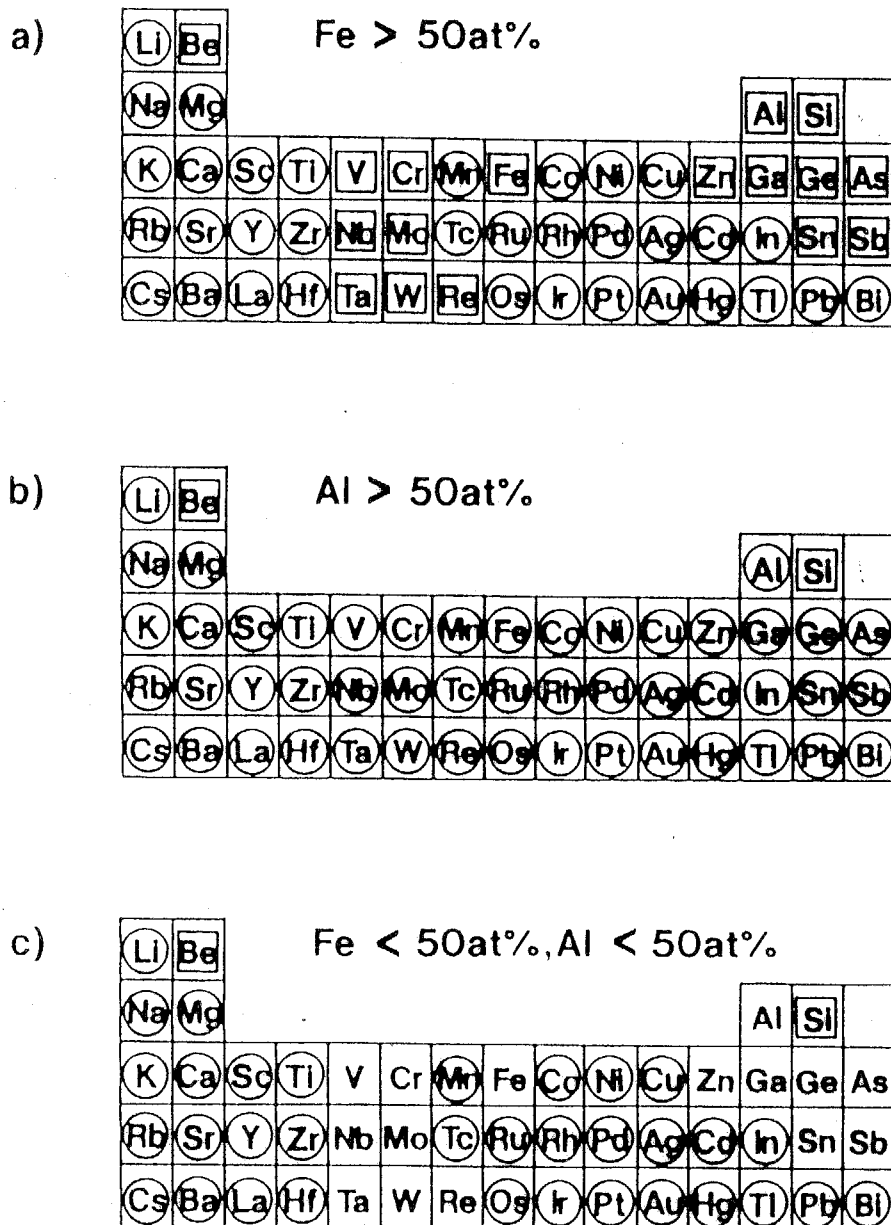


Fig.3-6 The results on prediction of occupation site for ternary elements in B2 FeAl, where a) Fe-rich side, b) Al-rich side of off-stoichiometry, and c) both Fe and Al concentration being less than 50 at%. Elements circled occupy Fe-sites, those with square Al sites, and unmarked both sites.

$L1_2$ type Ni_3Al

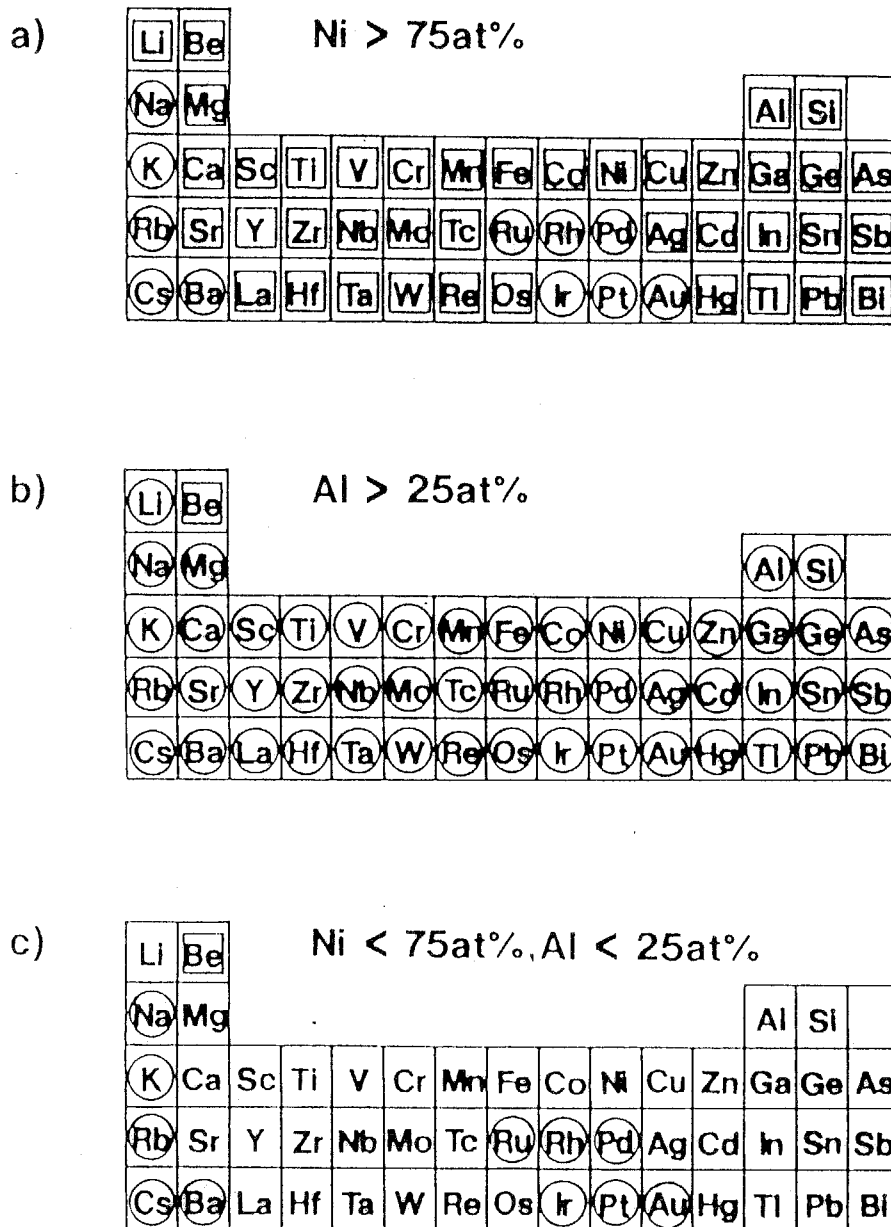


Fig. 3-8 The results on prediction of occupation site for ternary elements in $L1_2 Ni_3Al$, where a) Ni-rich side, b) Al-rich side of off-stoichiometry, and c) both Ni and Al concentration being less than the stoichiometric composition. Elements circled occupy Ni-sites, those with square Al sites, and unmarked both sites.

等とも良い一致を示す[89LIN, 91CHI, 86MIL]。また Fig. 3-9に Ochiaiらによる予測結果を示した。本予測法は組成依存性を正確に考慮できるため、Ochiaiらの手法より優れていると考えられる。

e) $D0_{19}$ 型 Ti_3Al および種々のトリアルミナイドの添加元素置換サイト

Fig. 3-10に $D0_{19}$ 型 Ti_3Al の添加元素置換サイトを示した。今回の計算では先の Fig. 3-7に示した $TiAl$ の置換挙動と全く同じ結果となったことは興味深い。これより Ti_3Al の材料設計には $TiAl$ の情報をかなり利用できることを示唆しているように考えられる。また利用できるデータからは実験事実をよく反映していると考えられる[86KON]。

Fig. 3-11および Fig. 3-12に遷移金属トリアルミナイドである Al_3Ti , Al_3Nb の添加元素置換挙動を示す。もっとも興味深い点はこれらの化合物が Al 過剰側で空孔型欠陥となる点である。これら遷移金属トリアルミナイドは状態図上で1本の線で表される line compoundである。 Al 過剰側で空孔型欠陥が安定であるならば、組成的空孔によりエネルギー的に急激に不安定化することが予想される。このため $D0_{22}$ 相の自由エネルギー曲線は急に立ち上がり2相分離型の傾向を示すと考えられる。また第5章でも詳細に述べるが、添加元素により $L1_2$ 相を安定化かできるのは遷移金属を Al と置換させた場合のみである。これはやはり Al 過剰な場合急激に不安定化するためと考えられる。

このように遷移金属トリアルミナイドが空孔型欠陥になりやすい理由は、 Al -遷移金属間の相互作用が大きく、 Al の凝集エネルギーが低いためである。これより Al を遷移金属で置換させた場合は、熱組成空孔の形成エネルギーも上がると考えられるため、延性や高温強度の増加に有効であると考えられる。

Fig. 3-13に $L1_2$ 型 Al_3Li の添加元素置換サイトを示した。 Al_3Li は純安定相であるが、添加元素により $L1_2$ を安定化させた軽量材料の開発が可能と思われる。また Al と Li の相互作用が小さいことから、大部分の添加元素が優先置換型となる。

f) 原子-空孔間結合エネルギー

先の遷移金属-トリアルミナイドの添加元素置換サイトの計算では、異種原子-空孔間結合エネルギーと原子間結合エネルギーとの比例定数を 0.33 とした。これは比例定数が 0.35 である場合には、化合物構成遷移金属が空孔形成をともない Al 側に置換した場合の方が安定であるという、物理的に意味の無い解が出てしまうことによる。第二章の CVM の計算および今回の添加元素置換サイトの計算から、化合物の空孔計算に関しては、純金属の 0.35 という値より若干エネル

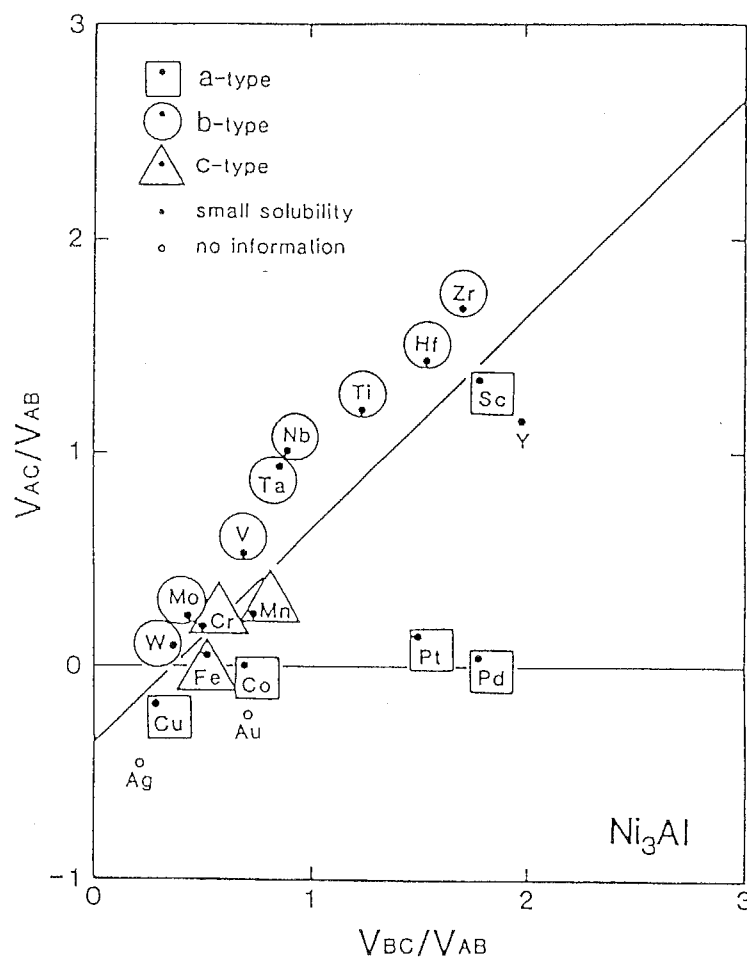


Fig. 3-9 Substitution behavior of transition metals in Ni_3Al after Ochiai et al[900CH]. V_{AB} , V_{BC} and V_{AC} refer bonding energies between Ni and Al, (V_{NiAl}), Al and C, (V_{AlC}), and Ni and C, (V_{NiC}), respectively. The straight line with the slope being 1 divides transition elements into a-type, b-type, and c-type and the intercept depends on the nature of the host compound.

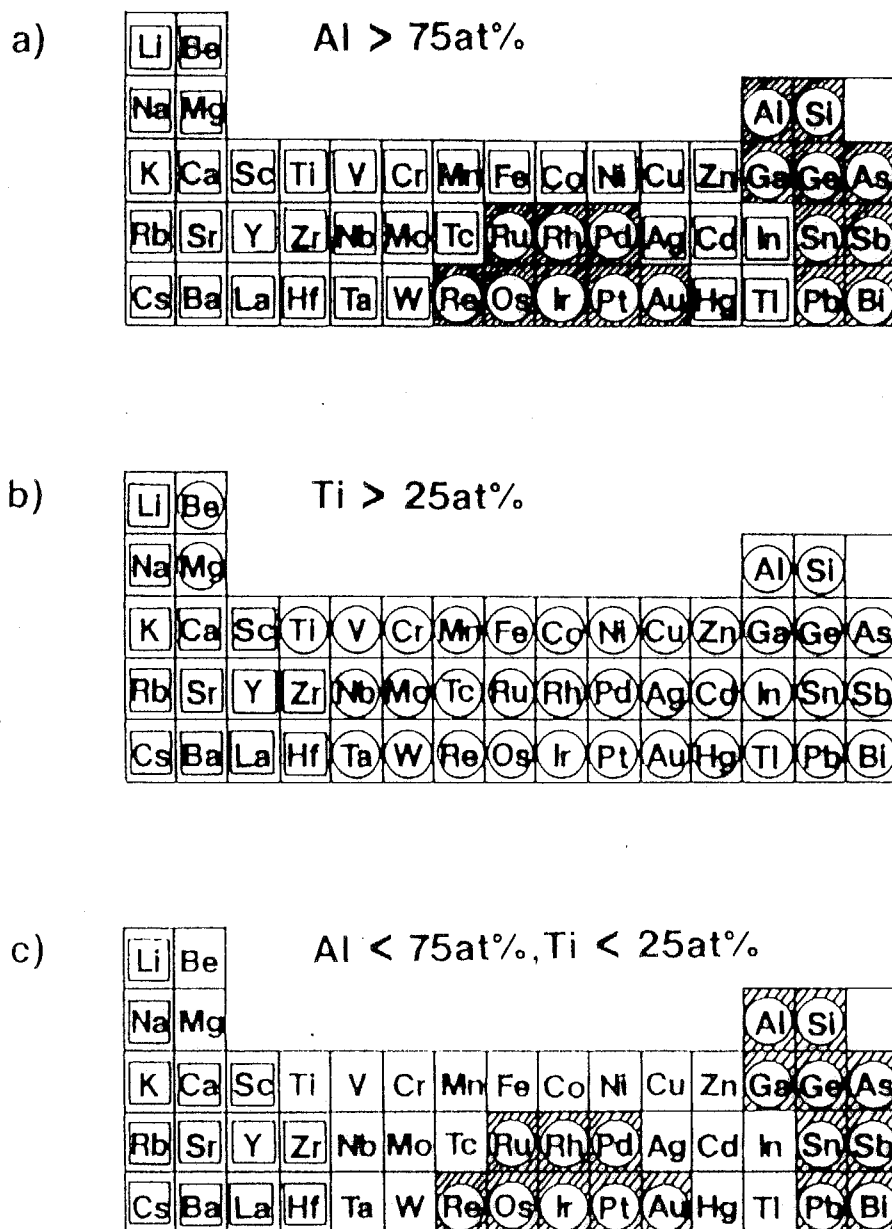
DO₂₂ type Al₃Ti

Fig. 3-11 The results on prediction of occupation site for ternary elements in DO₂₂ Al₃Ti, where a) Al-rich side, b) Ti-rich side of off-stoichiometry, and c) both Al and Ti concentration being less than the stoichiometric composition. Elements circled occupy Al-sites, those with square Ti sites, and unmarked both sites. Structural defect is shown by hatching.

DO_{22} type Al_3Nb

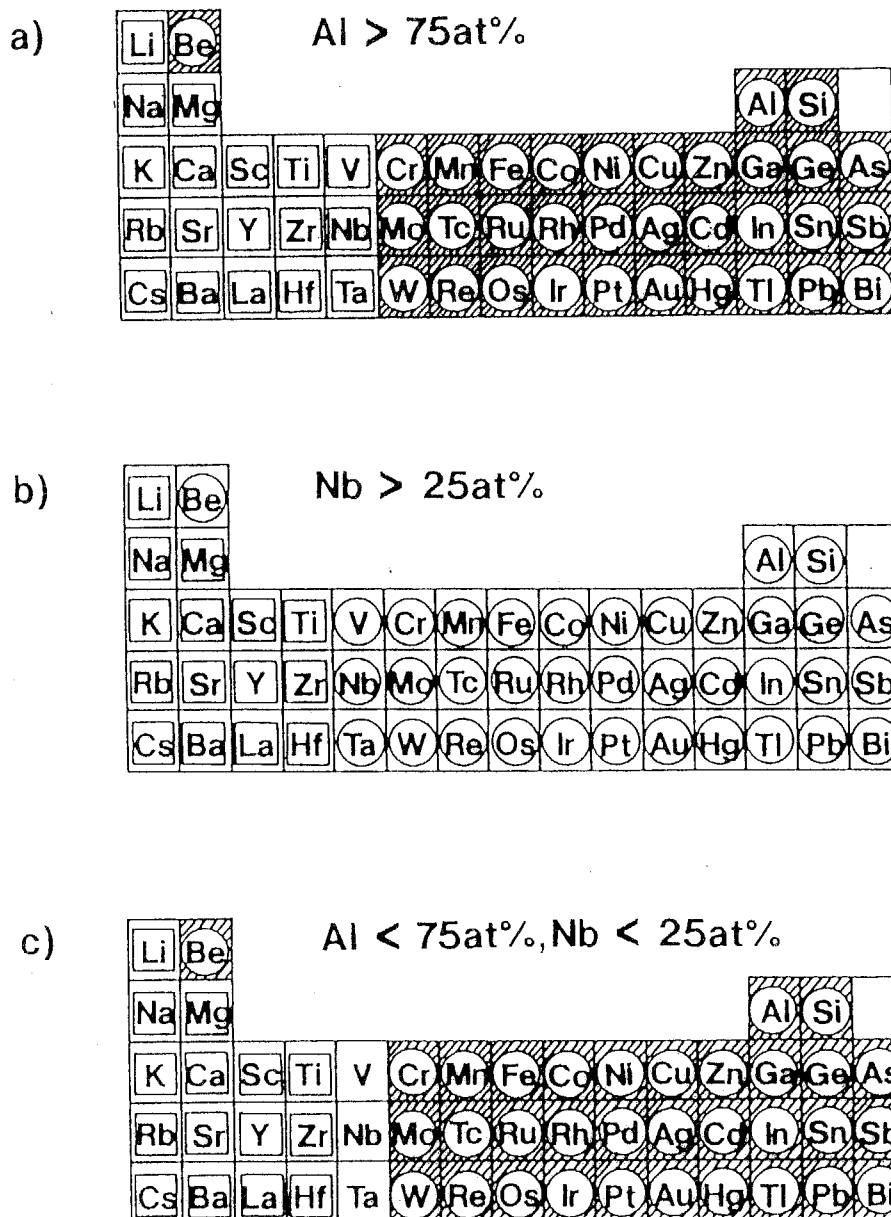


Fig. 3-12 The results on prediction of occupation site for ternary elements in DO_{22} Al_3Nb , where a) Al-rich side, b) Nb-rich side of off-stoichiometry, and c) both Al and Nb concentration being less than the stoichiometric composition. Elements circled occupy Al-sites, those with square Nb sites, and unmarked both sites. Structural defect is shown by hatching.

$L1_2$ type Al_3Li

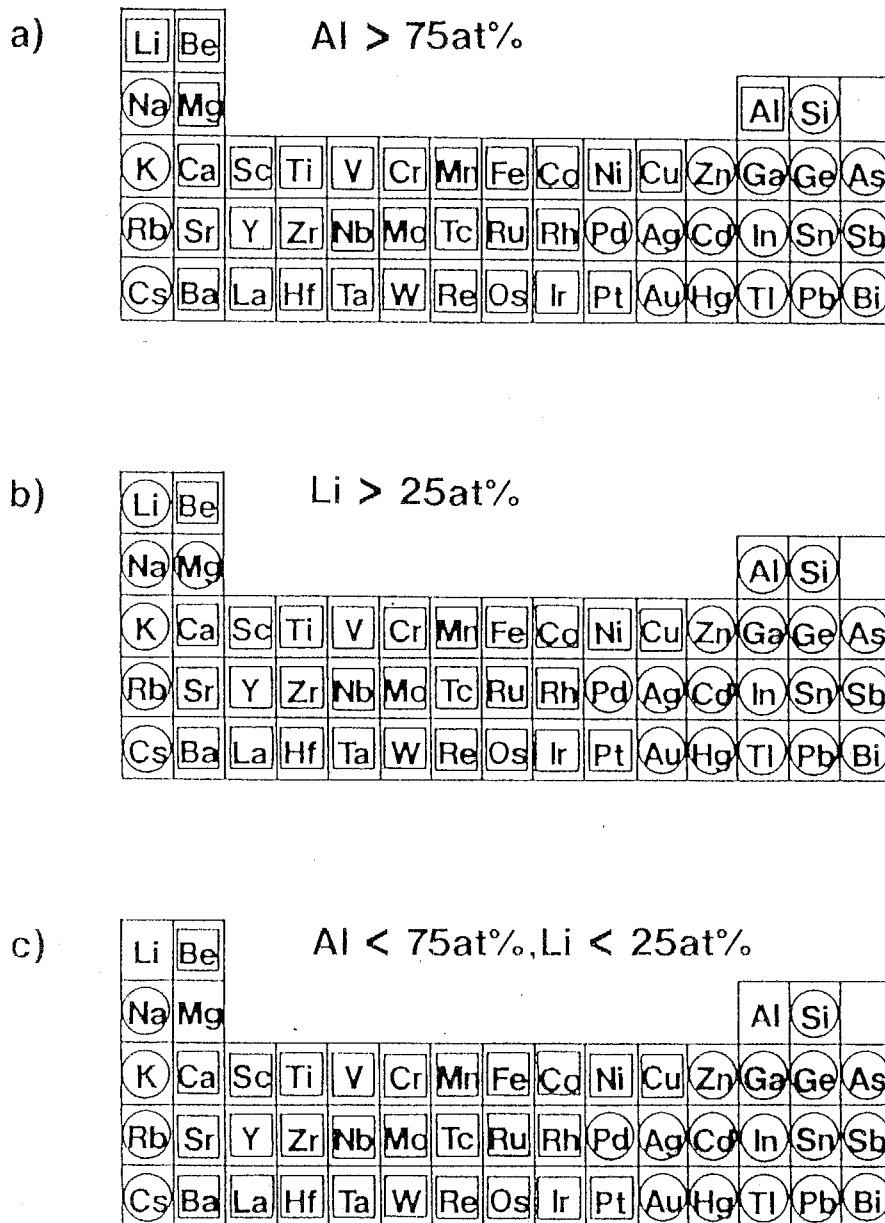


Fig. 3-13 The results on prediction of occupation site for ternary elements in $L1_2$ Al_3Li , where a) Al-rich side, b) Li-rich side of off-stoichiometry, and c) both Al and Li concentration being less than the stoichiometric composition. Elements circled occupy Al-sites, those with square Li sites, and unmarked both sites.

ギーの低くなる値の方が適しているといえる。これは異種原子がいなくなり、規則化エネルギーを低下させるためであると考えられる。すなわち第2章でも述べた次式の Modified Doyamas' Equation を今後用いることとする。

$$H_{AV}^{(B)} = 0.33 H_{AB} \quad (3-60)$$

3-4 耐摩耗用材料としての B2型金属間化合物 NiTiの機械的性質と第3元素添加の影響

3-4-1 目的

一般に良好な耐摩耗性を持つ合金に特徴的な性質として、それ自身の硬度が大きいこと、さらに加工硬化係数が大きいこと、の2点が挙げられる。例えば耐摩耗材のための表面被覆層に用いられる各種炭化物の硬度は著しく高く、また加工硬化係数の大きい高マンガンオーステナイト鋼は耐摩耗性の良い材料の代表である。形状記憶合金として良く知られる B2型 NiTiはそれ自身はそれほど硬くなく、またマルテンサイト相も B2相と比べさほど硬さが変わらないが[84HON]、耐摩耗性にも優れることが良く知られている。すなわち NiTiの有する良好な耐摩耗性は NiTiそのものの加工硬化係数に最も関係すると思われる。

NiTiを耐摩耗用材料として使用するためには、形状記憶効果を有することは加工、加熱などにより変態を生じてしまうため有害であるうえ、変態温度以下での加工がきわめて困難である。したがってその変態温度を低下させることが必要となる。

福井は Ni-Ti 2 元系合金のマルテンサイト温度 (M_s') について調べ、化学量論組成より Ni量過剰側で急激に M_s' が下がる、つまり B2構造が安定となることを示した[85FUK]。この結果を Fig. 3-14に示す。このため本研究では化学量論組成より Ni過剰であり、かつ単相合金の作成が可能である 51at%Ni-Tiを基本組成として選択した。さらにより B2相を安定化し、かつ機械的性質を向上させるために第三元素の添加を行った。選択した添加元素は、Niと置換する Co、Tiと置換する Al、両構成元素と置換する Crである。

本節では添加元素の置換サイトを考慮し、B2相を安定にした様々な NiTi合金について、温度・添加元素・およびその量によって降伏応力と加工硬化係数がどのように改善されるかを調べることを目的とした。また第三元素の効果を調べるため NiTi(49at%Ti)合金も溶成し、比較材として同様の実験を行った。さらに古河電工より提供いただいた商用耐摩耗合金である NiTi合金 (FEADIC-NT) についても同様な実験を行った。FEADIC-NTの組成は Table 3-4に示す。

M_s' に及ぼす添加元素 Cr, Coの影響を Fig. 3-15 および Fig. 3-16に示す。Crは急激に M_s' を低下させ、Co は徐々に M_s' を低下させる添加元素である。Al添加の M_s' におよぼす影響は Cr, Co 添加のように正確に求められてはいないが、Al添加は M_s 点を下げるという報告がある[76ECK, 83HWA1, 83HWA2]。これらの実験より置換サイトの違いによる機械的性質への影響も考察する。

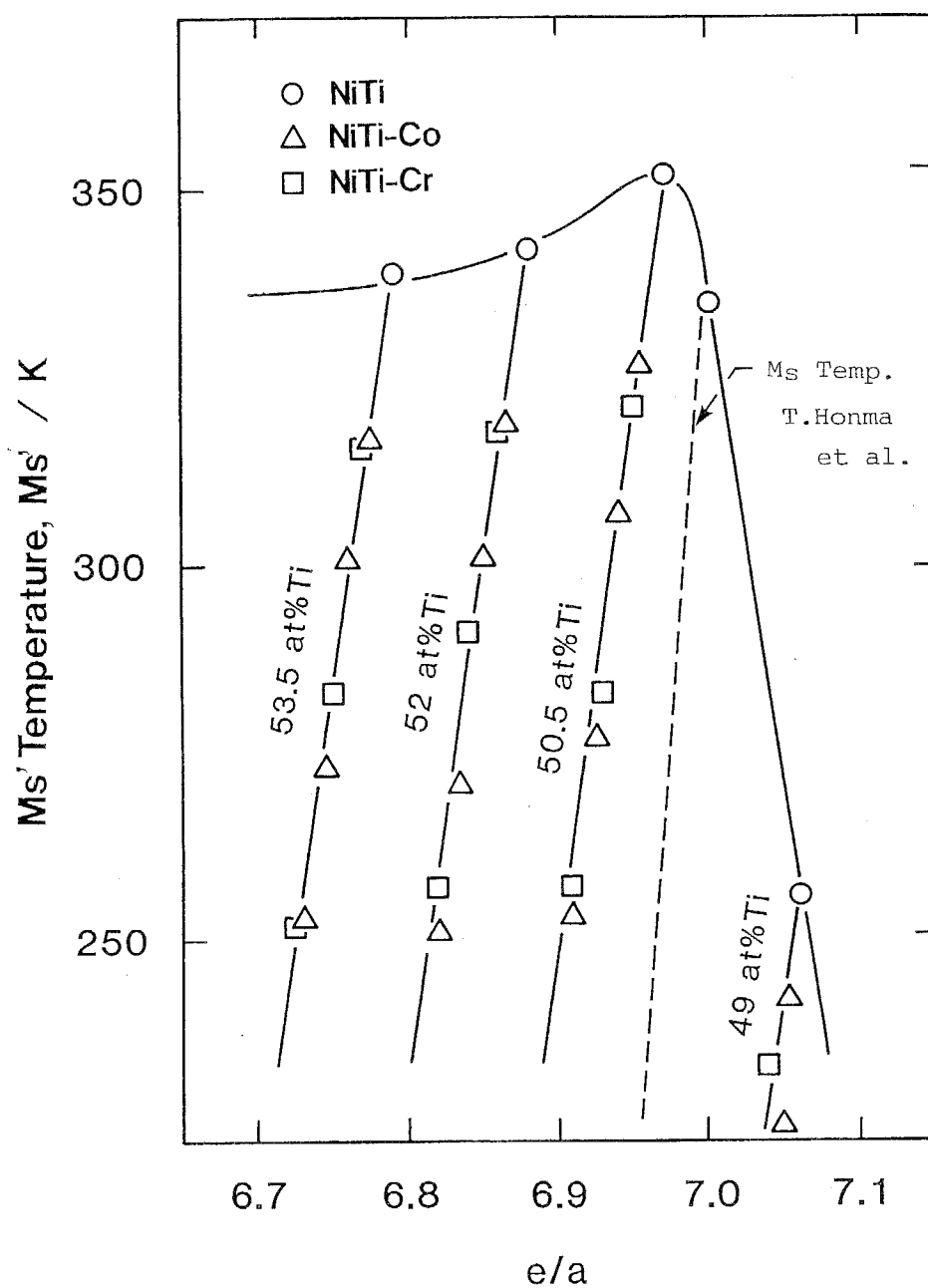


Fig.3-14 Electron atom ratio dependence of M_s' temperature for NiTi, NiTi-Co and NiTi-Cr alloys.

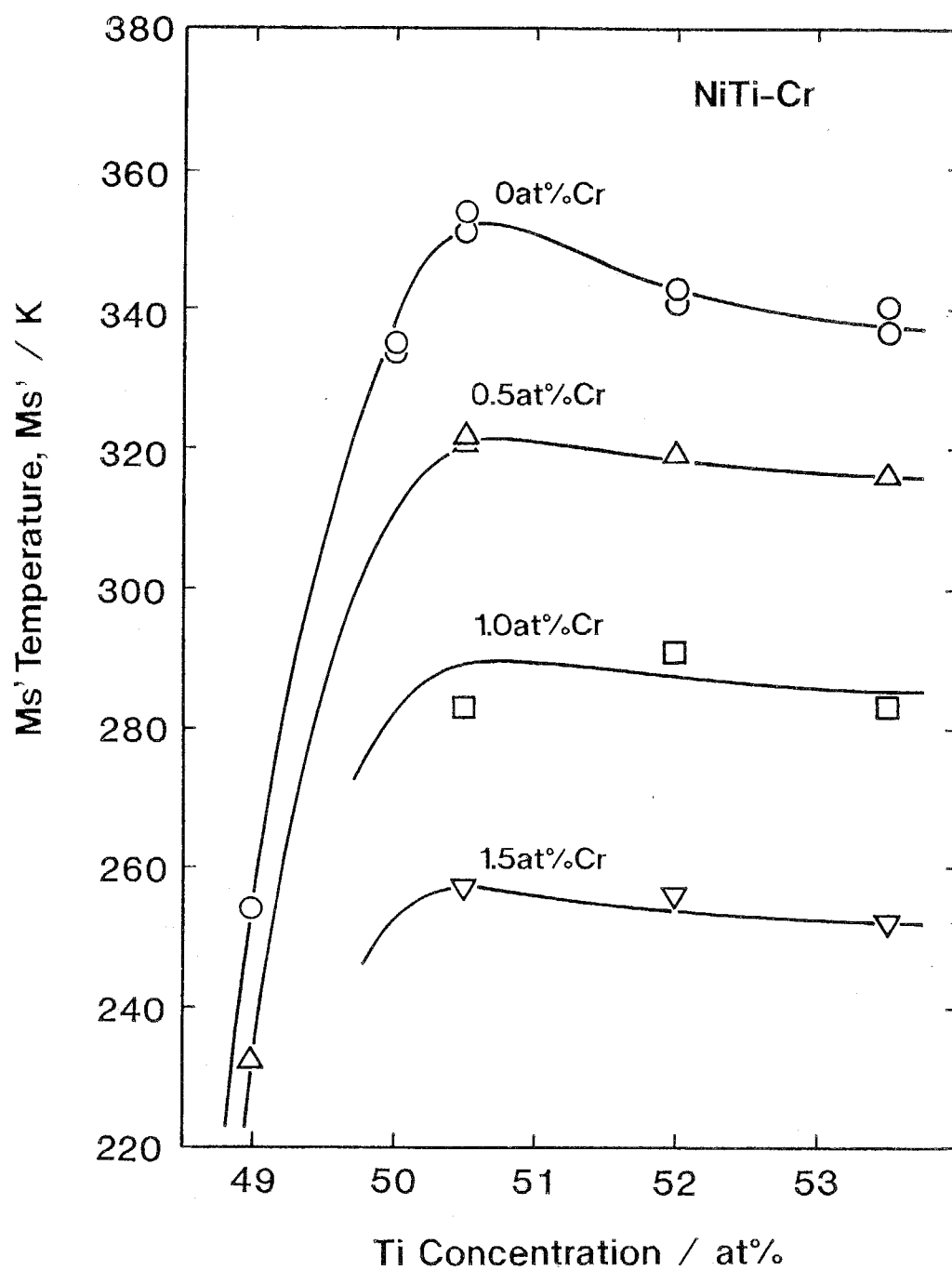


Fig.3-15 Change in the M_s' temperature of NiTi-Cr ternary alloys.

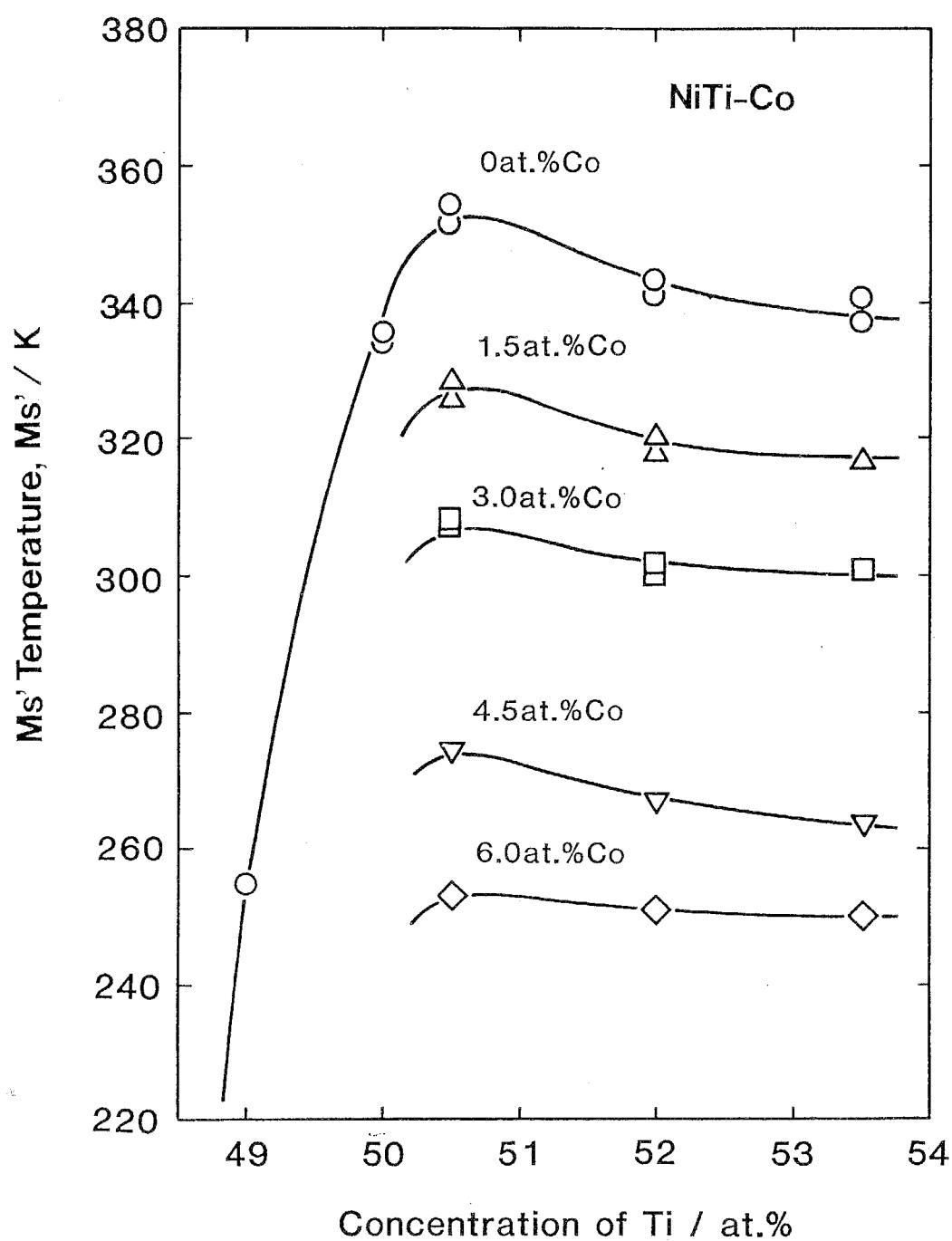


Fig.3-16 Change in the Ms' temperature of NiTi-Co ternary alloys.

3-4-2 実験方法

溶解原料は、純度 99.9%の電解 Ni, 99.5%の金属 Co, 99.99%の電解 Cr, 99.99%の Al, 99.7% のスポンジ Tiを使用した。スポンジ Tiはアルゴン雰囲気中で非消耗電極型アーク溶解炉において、原料中の酸素などを取り除くためTiゲッターを溶解したのち溶解し、これを溶解原料とした。試料の溶製はアルゴン雰囲気中でアーク溶解炉を用いて行い、ボタン状のインゴットを作製した。溶解量は1個につき 30g前後である。均一な組成を得るためにインゴットの凝固-再溶解を10回ほど繰り返した。溶製したインゴットの溶解前後の重量を測定した結果、重量変化が0.1%以下であったので化学分析は行わず、配合組成を組成値として使用した。実験を行った試料組成を Table 3-10に示す。

Table 3-9 Chemical composition of a commercial FEADIC-NT alloy.

	Ni wt%	Ti wt%	Fe wt%	Mo wt%
FEADIC-NT	52.5	44.1	1.6	1.8

Table 3-10 Composition of NiTi-X (X=Cr, Co, Al) alloys.

alloy	Ni at%	Ti at%	Cr at%	Co at%	Al at%
No. 1	51	49			
No. 2	50	49	1		
No. 3	49	49	2		
No. 4	48	49	3		
No. 5	47	49	4		
No. 6	46	49		5	
No. 7	41	49		10	
No. 8	36	49		15	
No. 9	51	48			1
No. 10	51	46			3

溶製した試料は大気中 1223Kで 30minのソーキングを行ったのち、中間加熱を繰り返しながら圧延率 50%以上の熱間圧延を行った。その後試料を石英管中に真空封入（約 5×10^{-6} Torr）し、1223Kで 2時間溶体化処理したのち、石英管を破壊すると同時に水冷した。

熱処理後の試料からファインカッターを用いて切断し $3 \times 3 \times 6 \text{ mm}^3$ に成形し、圧縮試験片とした。機械加工後の表面加工層を除去するために電解研磨を行った。電解研磨は、NiTi系合金は92%酢酸-8%過塩素酸混合液を用いた。電極は負極にステンレスを用いた。研磨速度は $3 \mu\text{m}/\text{min}$ とした。

機械的性質の調査のため圧縮試験を行った。圧縮試験はインストロン型試験機を用い、クロスヘッド速度 0.5mm/min すなわち歪速度に換算して $1.4 \times 10^{-3}/\text{sec}$ としたが、変形挙動の歪速度依存性を調べるために、その10倍である $1.4 \times 10^{-2}/\text{sec}$ と0.1倍である $1.4 \times 10^{-4}/\text{sec}$ でも行った。試験温度としては 77K , R.T. , 473K , 573K , 673K , 873K を選んだ。 77K での試験は試料を液体窒素中に浸漬することにより、また室温以上での試験はAr雰囲気中で電気炉により加熱を行った。また全ての試料において最終歪量は10%以上にした。圧縮試験により得られた応力-歪曲線より降伏応力と加工硬化係数を読みとった。降伏応力としては0.2%流動応力、加工硬化係数としては1%永久歪部分の値を採用した。

3-4-3 実験結果

a) 応力-歪曲線図と温度との関係

本章の実験で観察された応力-歪曲線の模式図を Fig. 3-17 に示す。まず試験温度が 77K の場合を考える。この温度が試験片のマルテンサイト変態点より低い場合は図中の TYPE I の曲線が得られる。この TYPE I の応力-歪曲線では2段階の降伏が観察される。最初の降伏は試験温度が低いため生じたマルテンサイトによると考えられる。その後再び弾性変形と類似の挙動を示し、2度目の降伏をする。引張試験では試験温度がマルテンサイト変態点以下の場合には応力誘起マルテンサイト変態によりこのような応力-歪曲線が得られることが報告されている [81MIL]。しかし本実験結果は圧縮試験によるもののため、次の2つのメカニズムのどちらかが起こっていると類推できる。まず第1に、引張試験とは逆に応力によりマルテンサイトがB2に変化するという考え方である。第2は、まず軟らかいマルテンサイトが降伏し、次にB2相が降伏すると考える。この場合は第二の弾性域はマルテンサイトの塑性変形とB2相の弾性変形が起こっている領域である。どちらにせよB2構造の降伏点は第2の降伏点と対応することから 77K における結果から B2相の第2の降伏点を選んだ。ただしマルテンサイトが塑性変形するとした場合についてはマルテンサイト生成量が不明なため、B2相にかかる応力が計算できない。そのためここでは (1) のメカニズムをとるとして降伏応力を求めた。またこの場合歪量1%部分で B2単相であるかはわからないため、試験温度 77K における加工硬化係数はデータとして採用しないことにする。

室温以上、すなわちマルテンサイト変態点以上での試験については Fig. 3-17 の TYPE II ~ IV のどれかになる。ここで TYPE II は一見マルテンサイト変態点以下の引張試験にみられる応力誘起マルテンサイト変態が起こる際の応力-歪曲線のように見られる。しかしこの TYPE II は FEADIC-NT にもみられる。FEADIC-NT は引張試験により応力誘起マルテンサイトが生成しないことが判明している。その

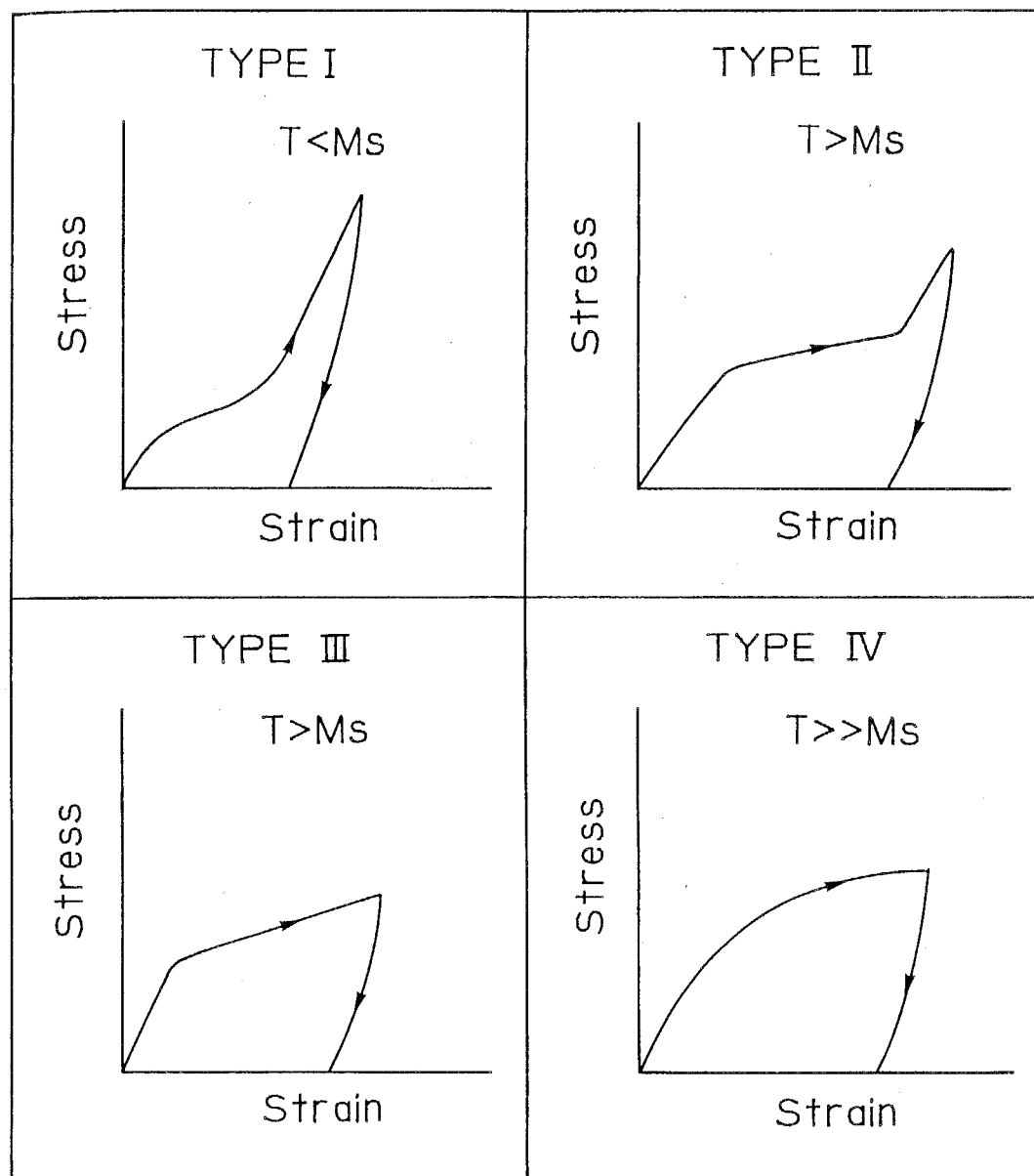


Fig. 3-17 A schematic of various types of stress-strain curve in the NiTi alloy by a compression test in the present study.

ため TYPE I と TYPE II では変形メカニズムは異なる。TYPE III は TYPE II と同様であるが、高歪側で加工硬化係数が大きくならない場合である。この場合は歪量が少ないために TYPE I と同様な曲線にならないのか、それとも本質的にそうはならないのかは不明である。いずれの実験も歪量として 20%以上圧縮を行っているために試験片の変形が大きく、上記のメカニズムを決定することは出来なかった。また TYPE IV の曲線は 700K 以上での試験に多く見られ、数種の組成では高温降伏現象 (yield drop) が見られた。

変形応力の歪速度依存性は、どの合金組成においても 673K 以下ではほとんど見られない。試験温度が 873K になると顕著に現われる。しかし加工硬化係数の歪速度依存性はみとめられない。

b) FEADIC-NT と NiTi(49at%Ti)合金の機械的性質

Fig. 3-18 は FEADIC-NT についての各温度における引張試験により求めた機械的性質を示した。本実験においては種々の NiTi 合金の性質を圧縮試験により調べるため、これらの図を利用して引張試験と圧縮試験の対応を検討することとした。Fig. 3-19 は圧縮試験により NiTi(49at%Ti)合金と FEADIC-NT の降伏応力 (0.2%流動応力) を調べた結果であり、Fig. 3-18 と Fig. 3-19 とは非常によい一致を示す。このことから圧縮試験でも機械的性質を十分に評価できると考えてよい。

Fig. 3-19 に示したように、FEADIC-NT では降伏応力は温度に対してなだらかに単調減少している。しかし NiTi 2元合金では約 400K から 600K の間で強さの正の温度依存性がみられ、600K 付近でピークとなることがわかる。このような強さの正の温度依存性は同じ B2 型金属間化合物 CoTi で顕著にみられる [84TAK]。金属間化合物の強さの正の温度依存性は $L1_2$ 構造の Ni_3Al でよく知られており、これは Kear-Wilsdorf 機構すなわち APB エネルギーの異方性により転位が主すべり面である (111) 面から本来のすべり面でない (001) 面に交差すべりを起こすメカニズムで説明される [62KEA]。しかし B2 構造における強さの正の温度依存性のメカニズムについてはまだ不明である。また FEADIC-NT では 400~600K で降伏応力が温度に依存しない領域 (プラトー) がみられる。これは同じ B2 型 $NiAl$ にも見られ [68PAS]、B2 型金属間化合物に特有の現象であると考えられる。

次に FEADIC-NT と NiTi(49at%Ti)合金の加工硬化係数の温度依存性を示した図が Fig. 3-20 である。先に述べたように試験温度 77K では 1% 永久歪がどの部分に相当するか不明なため加工硬化係数のデータを除外する。この図よりどちらの合金も 600K 付近で加工硬化係数が最大になることが明かである。また 700K 以上の温度では急激に加工硬化係数が低下することがわかる。

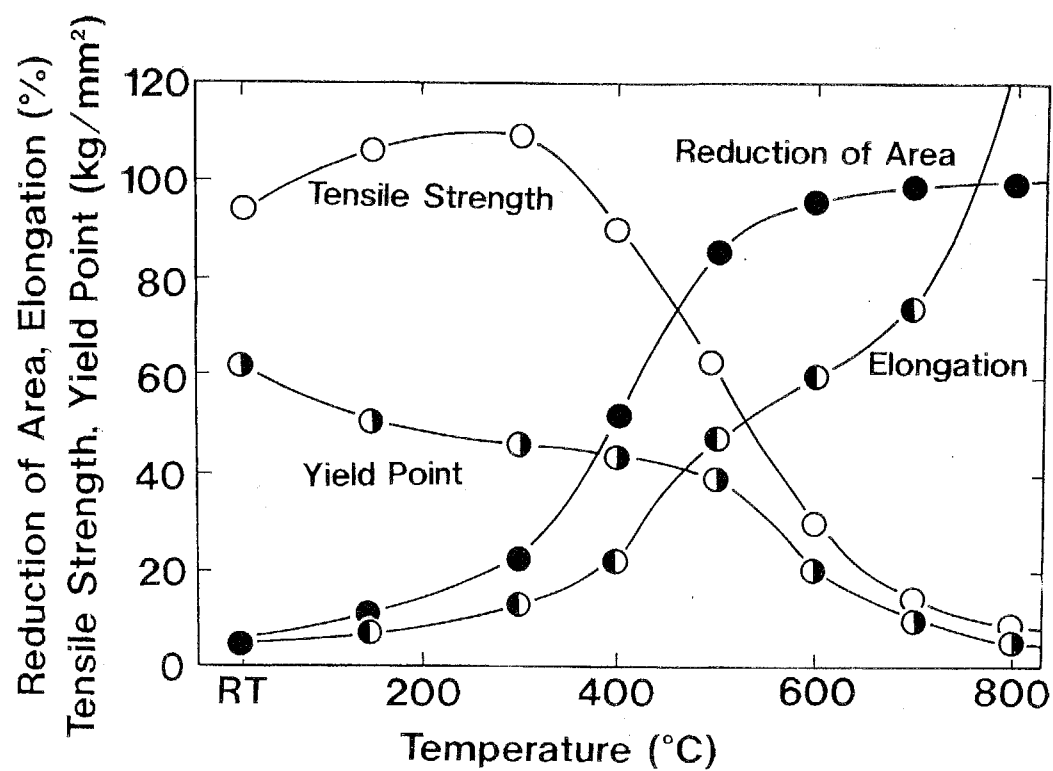


Fig. 3-18 High-temperature tensile properties of FEADIC-NT.

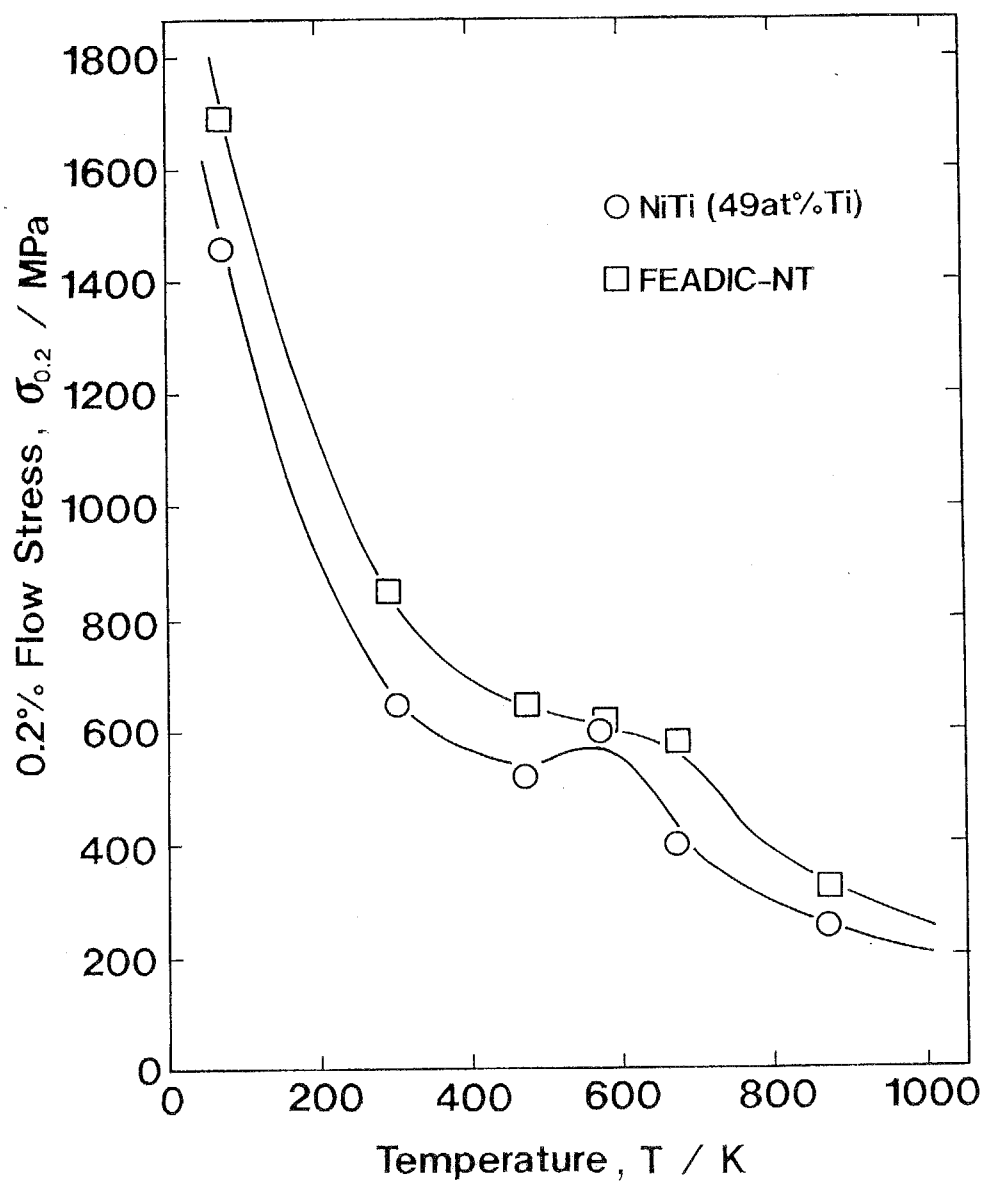


Fig. 3-19 Temperature dependence of 0.2% flow stress in NiTi(49at%Ti) and FEADIC-NT.

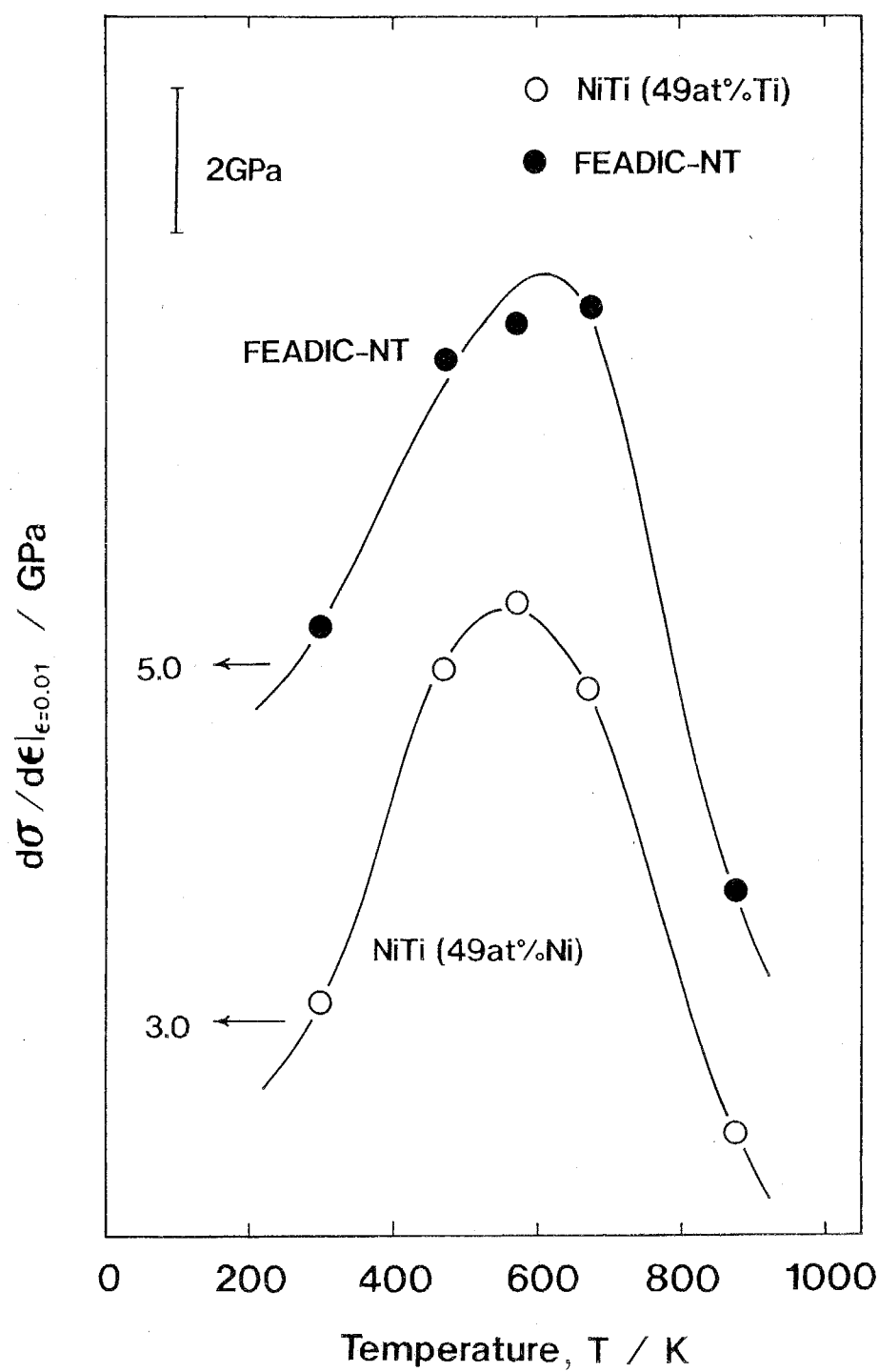


Fig. 3-20 Temperature dependence of work hardening coefficient evaluated at $\epsilon=0.01$ in NiTi(49at%Ti) and FEADIC-NT.

c) Ni-Ti-Cr 系合金の機械的性質

Fig. 3-21は Ni-Ti-Cr 系合金の降伏応力と温度との関係を示した図である。すでに述べたように CrはおもにNiサイトに置換する元素である。しかしCr量が 1%の組成では Tiサイトに、また Crが 1%以上の組成では 1%がTiサイト、それ以上が Niサイトに置換していると考えられる。

Cr添加量が 1%の組成では NiTi 2元合金でみられた降伏応力のピークが低温側に移行し、3%では逆に高温側に移行しかつ顕著な強さの正の温度依存性がみられる。これに対して 2%, 4%添加合金ではこのようなピークは見られず、全体にCr量の変化による降伏応力の温度依存性に系統的な傾向を見いだすことはできない。

Fig. 3-22は Ni-Ti-Cr 系合金についてその加工硬化係数と温度との関係を示した図である。どの合金組成においても600K付近でピークが見られる。また加工硬化係数の値はCr量が多いほど高くなり、これはCr量の多い 3Cr, 4Crで特に顕著である。

e) Ni-Ti-Co 系合金の機械的性質

Fig. 3-23に Ni-Ti-Co系合金について降伏応力の温度依存性を示す。3-2節で述べたように、本実験を行った Ni-Ti-Co 系合金の組成では Coはすべて Niサイトに置換していると考えてよい。Fig. 3-23によると、Co量が 0.5, 1.0と増加するにともない、降伏応力は増加しかつ 600K 付近にある降伏応力のピークがはっきりとする。つまり Co量が多いほど強さの正の温度依存性が顕著になる。しかし Co量が 15% になるとこのピークは小さくなり、FEADIC-NTの場合と類似の強さの温度依存性を示す。さらに高温強度は Co 量が多くなるほど上昇する。

Fig. 3-24 に Ni-Ti-Co系合金の加工硬化係数と温度との関係を示した。加工硬化係数はやはり 600K 付近でピークをもつ。また 10Coまでは Co量の増加とともに全温度範囲で加工硬化係数が大きくなる。しかし降伏応力のデータと同じように 15Coになると低温側で加工硬化係数は小さくなる。

f) Ni-Ti-Al 系合金の機械的性質

Fig. 3-25に Ni-Ti-Al 系合金の降伏応力と温度との関係を示す。これらの合金組成においては Alはすべて Tiサイトに置換していると考えられる。Al添加により全温度範囲で NiTi合金の降伏応力は上昇する。低温側 ($T < 600\text{K}$)では Al添加量の多いほど降伏応力が大きい、高温側 ($T > 600\text{K}$)では 1at%Alを含む合金の降伏応力は 3at%Al合金のそれとほぼ等しくなる。また 600K付近でみられる降伏応力の上昇は 1Alの組成が最も高く、3Alでは FEADIC-NT の場合と同様にプラトーを程する。

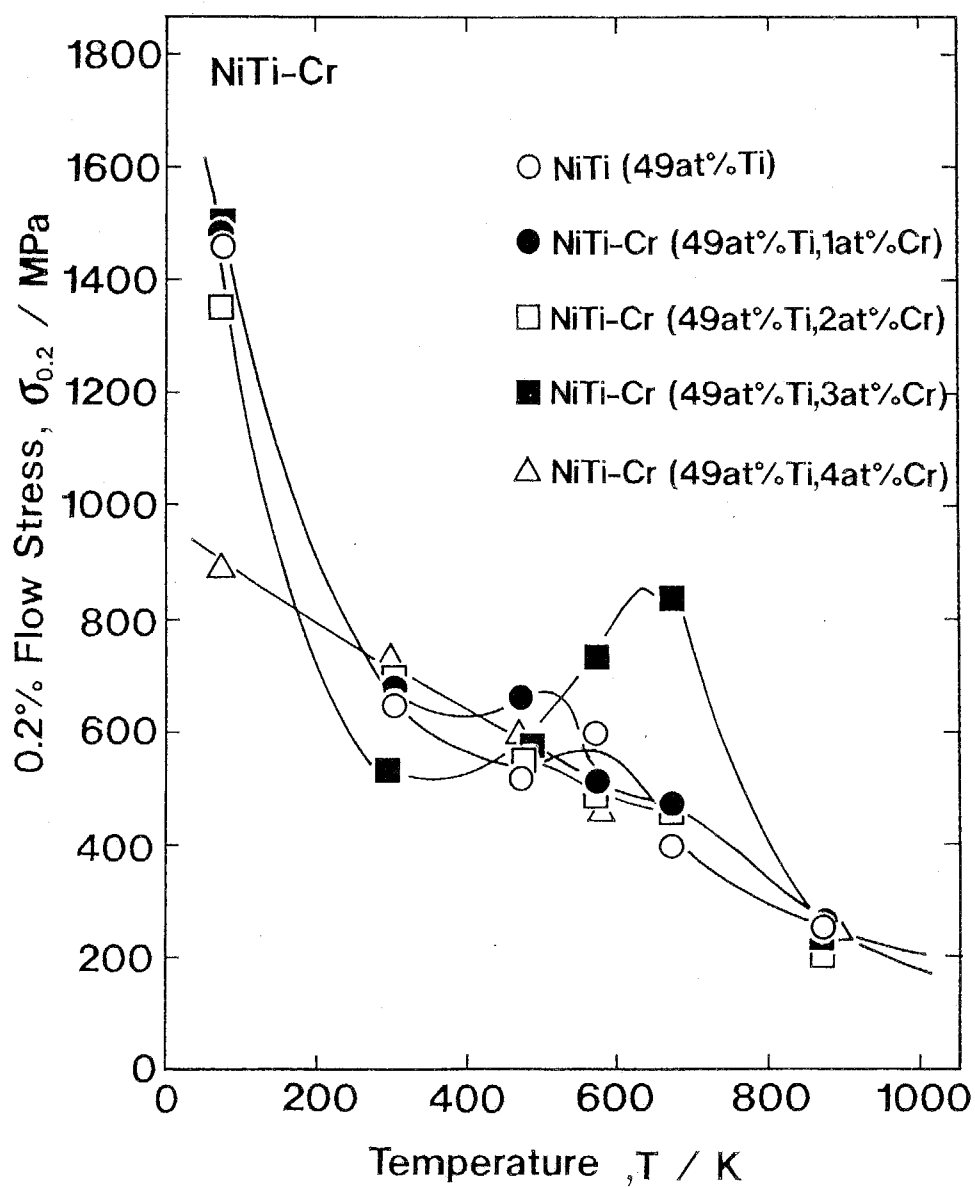


Fig. 3-21 Temperature dependence of 0.2% flow stress in NiTi-Cr alloys.

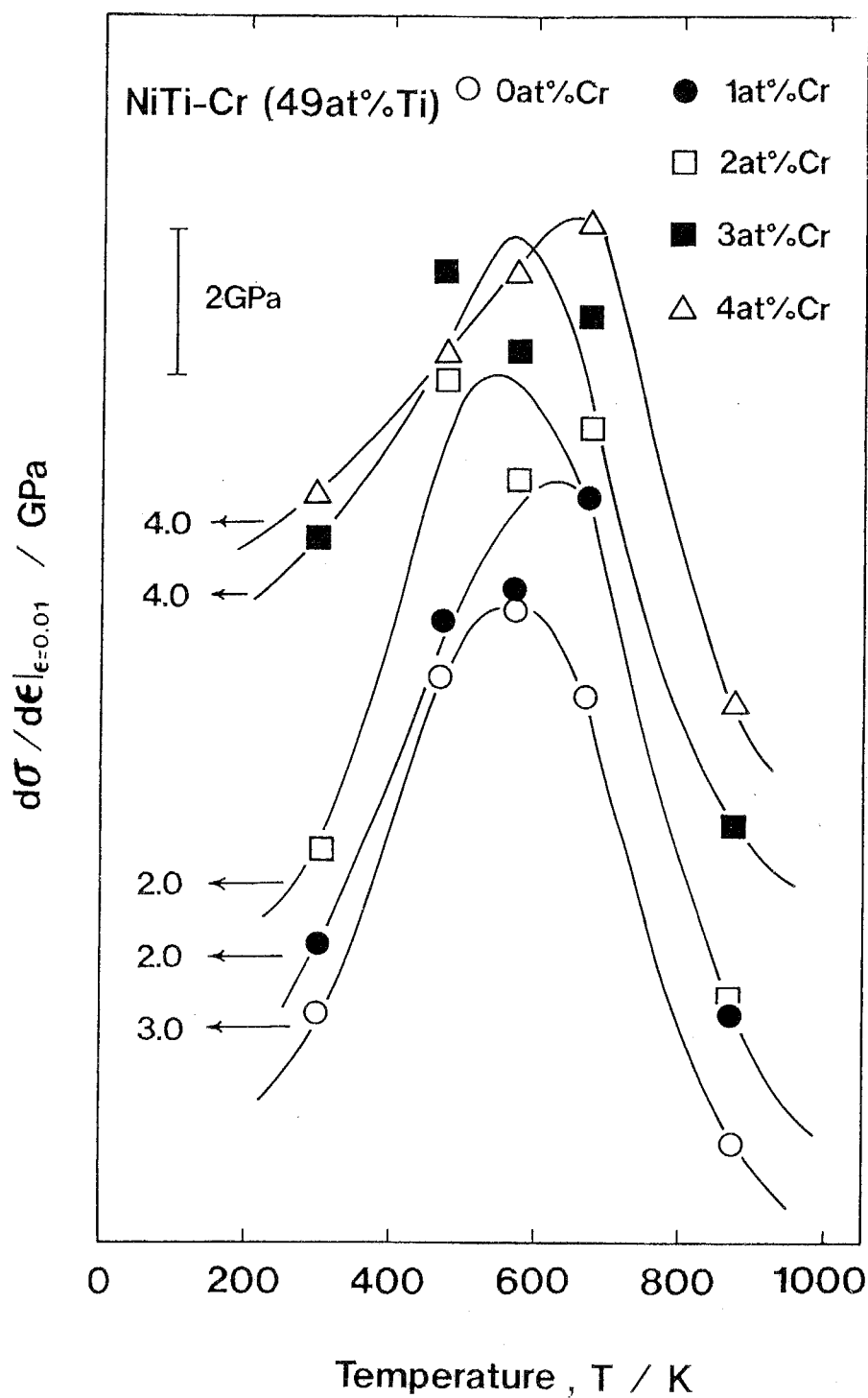


Fig. 3-22 Temperature dependence of work hardening coefficient evaluated at $\epsilon=0.01$ in NiTi-Cr alloys.

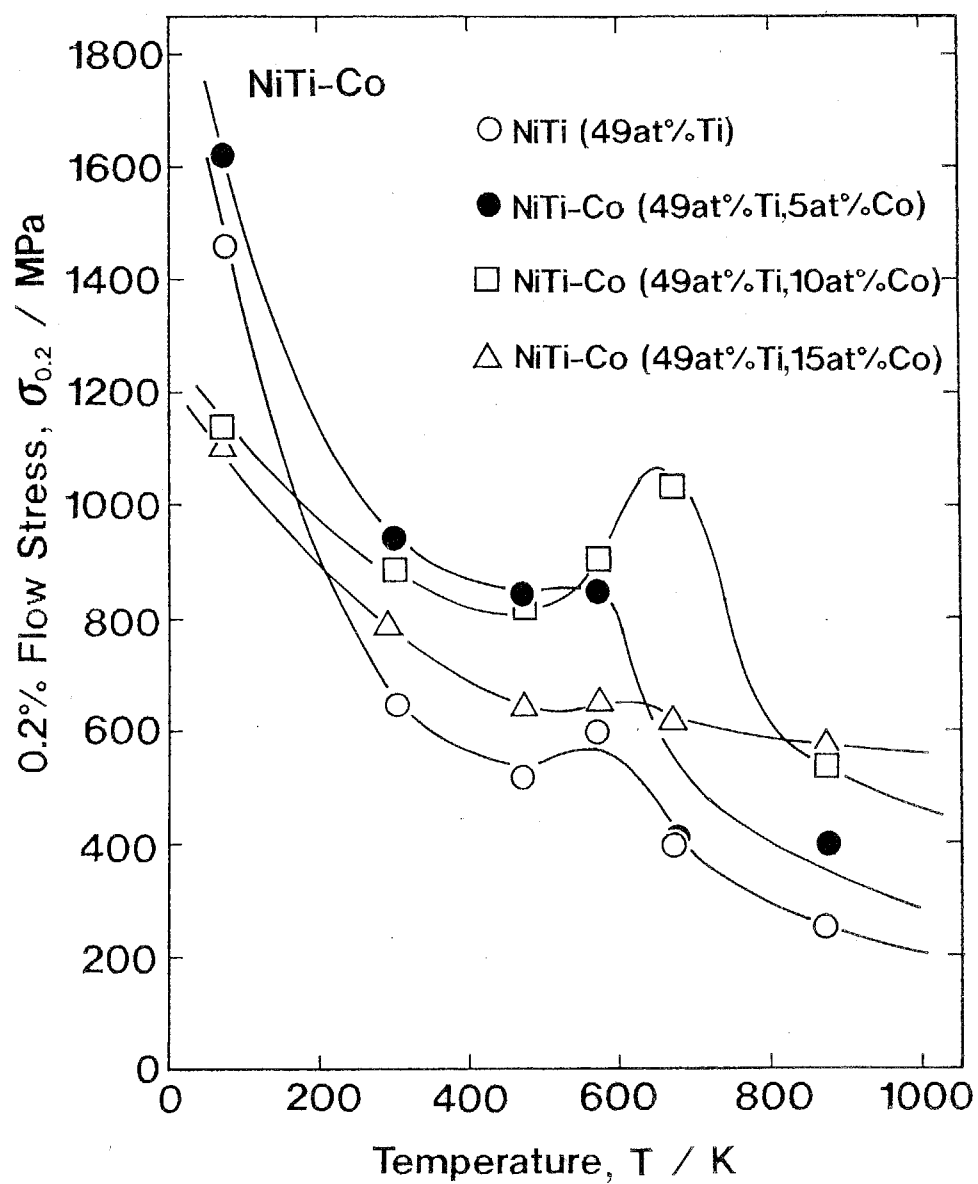


Fig.3-23 Temperature dependence of 0.2% flow stress in NiTi-Co alloys.

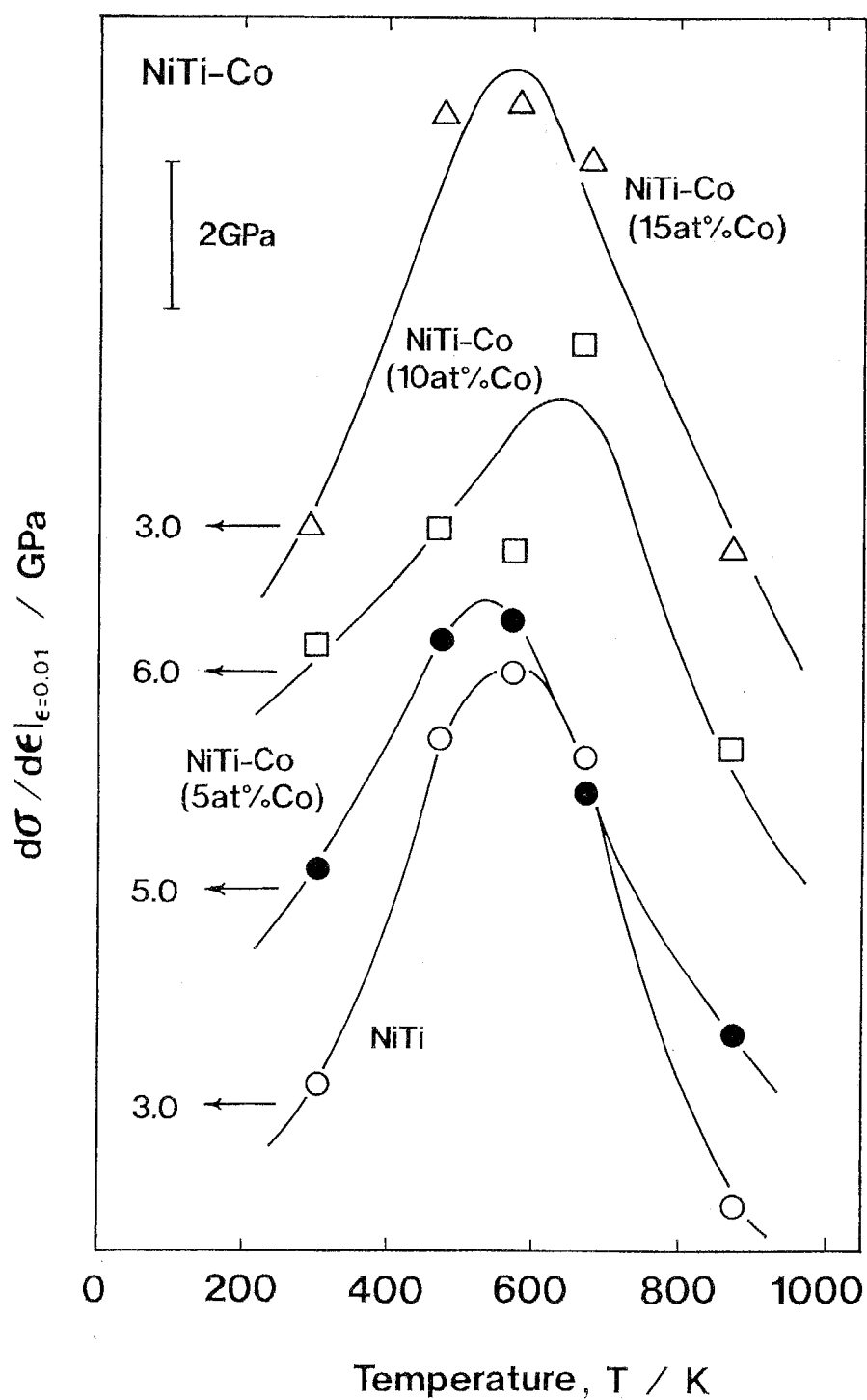


Fig.3-24 Temperature dependence of work hardening coefficient evaluated at $\epsilon=0.01$ in NiTi-Co alloys.

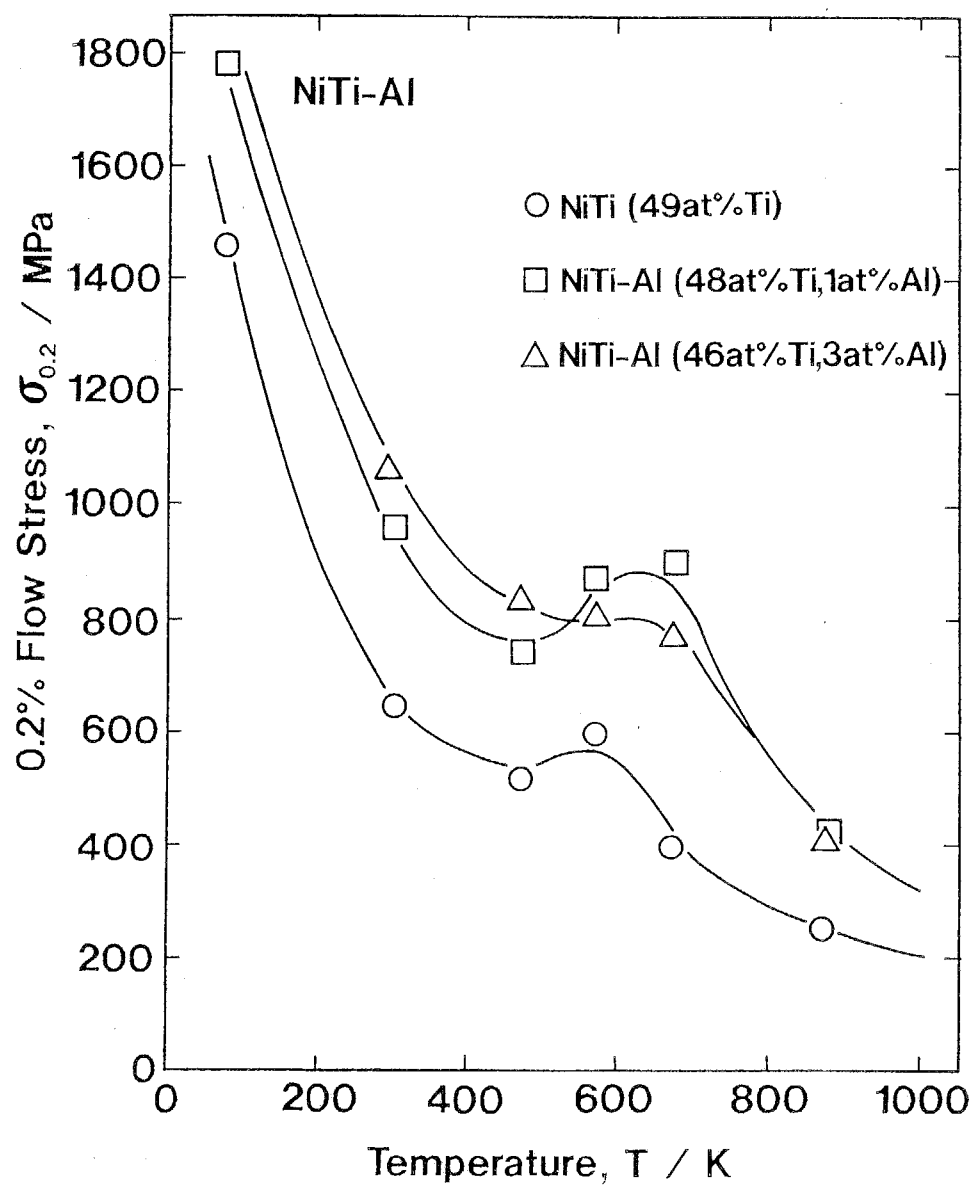


Fig.3-25 Temperature dependence of 0.2% flow stress in NiTi-Al alloys.

Fig. 3-26 に Ni-Ti-Al系合金の温度と加工硬化係数との関係を示す。加工硬化係数は Al添加により顕著に増大する。そして 600K付近でやはり加工硬化係数が最大となる。またAl量が増加するにつれてピーク温度が徐々に低温側に移行している。加工硬化係数の値はほぼ全温度領域においては 1Al添加で最大となることがわかる。

3-4-4 加工硬化係数と降伏応力に及ぼす添加元素の影響

a) FEADIC-NT と NiTi 2元合金について

Fig. 3-27~3-29に NiTi(49at%Ti)合金と FEADIC-NT の室温, 573Kおよび 873Kにおける降伏応力と加工硬化係数の挙動を示す。573Kを選んだ理由はこの温度が加工硬化係数のピークにあたるからであり、また873Kは加工軟化を示す温度だからである。以下この理由からどの組成でもこれらの温度で比較を行った。どの温度においても FEADIC-NTの方が降伏応力・加工硬化係数ともに大きいことがわかる。NiTi 2元合金ではNi量が化学量論組成より増加すると急激に硬化することが知られている[85FUK]。これは TiサイトにNiが置換する反構造欠陥による影響である。Niと Tiの割合が異なるため単純に比較することは出来ないが、FEADIC-NTの方が機械的強度が高くなる理由は FEADIC-NTに含まれる Feと Moの影響であると考えられる。FeはNiと置換し、NiTiのマルテンサイト変態点を大きく下げることが知られている[65WAN]。しかしその固溶度は数パーセント以下と小さく、したがって FEADIC-NTの強化機構のひとつとして Fe 添加によって生じる析出強化が考えられる[79TOK1]。さらに添加元素Moは再結晶温度を上昇させ、耐熱性を改善すると考えられる[79TOK2]。この効果により降伏応力・加工硬化係数という機械的性質が若干改善されると考えられるがその効果は Fe とくらべれば小さいであろう。この理由は Fig. 3-1において Moが Ni, Ti どちらに対しても生成熱が小さく、相互作用が少ないからだと考えられるためである。化学量論組成 NiTi ではマルテンサイト変態の影響を考慮しなくてはならないため、本実験の対象としていない。しかしながらここで FEADIC-NTにおける Mo の効果を見捨てる、化学量論組成 NiTiと上記 2組成の合金とを比較すると、化学量論組成 NiTiにNiを添加したよりもFeを添加した方が機械的強度が上昇、特に加工硬化係数が大きく上昇することがわかる。つまり耐摩耗性に関してFeは効果の高い添加元素であると考えられる。また NiTi 2元合金より FEADIC-NTの方が全温度範囲で加工硬化係数が高く、それゆえ耐摩耗性にはより優れていると考えられる。

b) NiTi-Cr系合金

Fig. 3-30, 3-31および 3-32に Ni-Ti-Cr系合金の室温, 573Kおよび873Kにおける

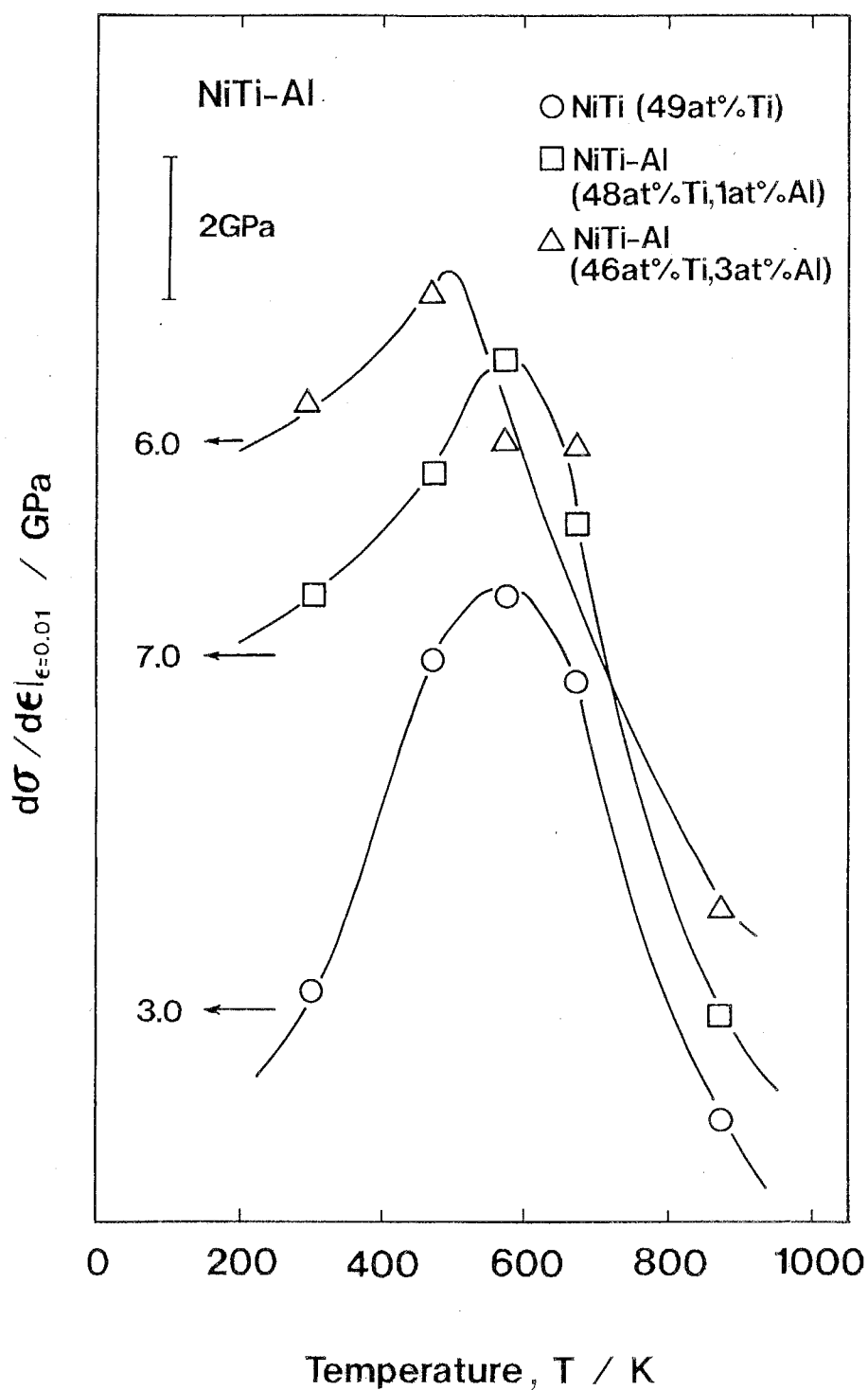


Fig. 3-26 Temperature dependence of work hardening coefficient evaluated at $\epsilon = 0.01$ in NiTi-Al alloys.

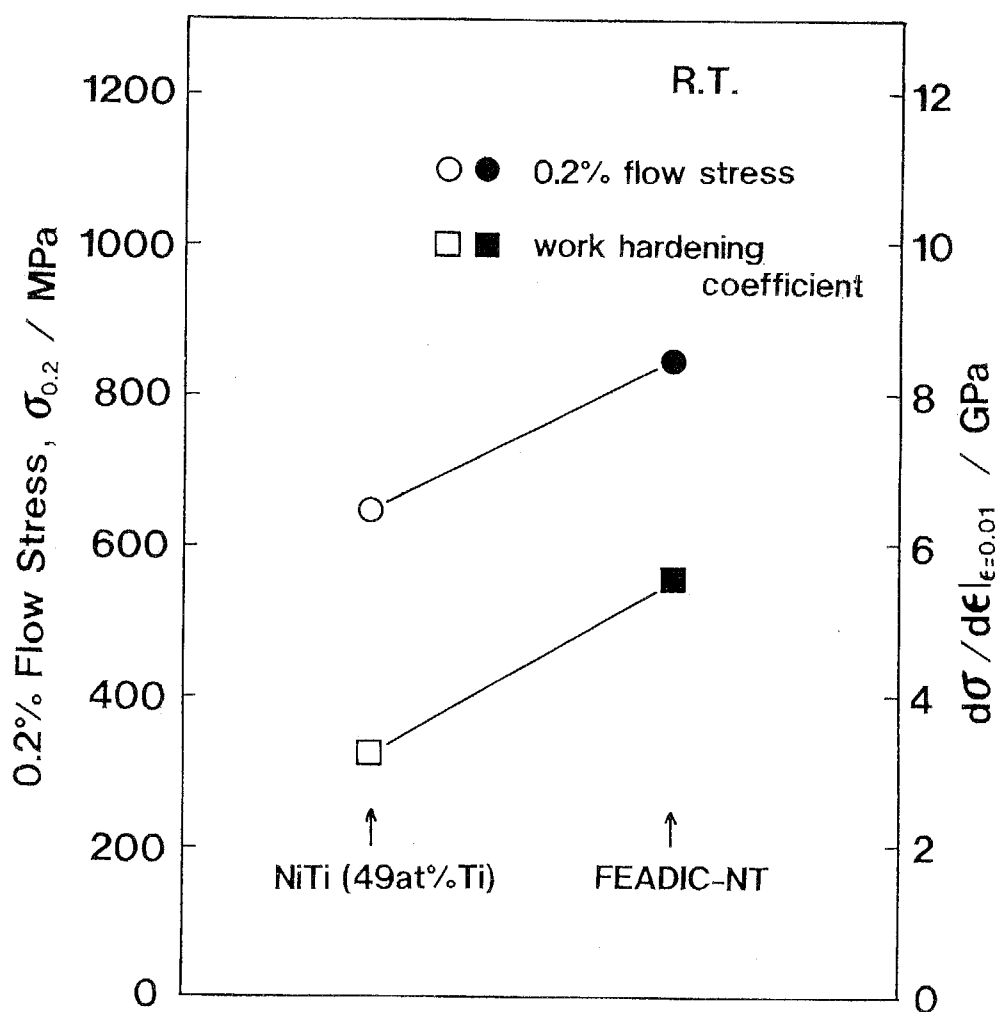


Fig. 3-27 A comparison of 0.2% flow stress and work hardening coefficients, being evaluated at $\epsilon=0.01$, at room temperature between NiTi(49at%Ti) and FEADIC-NT.

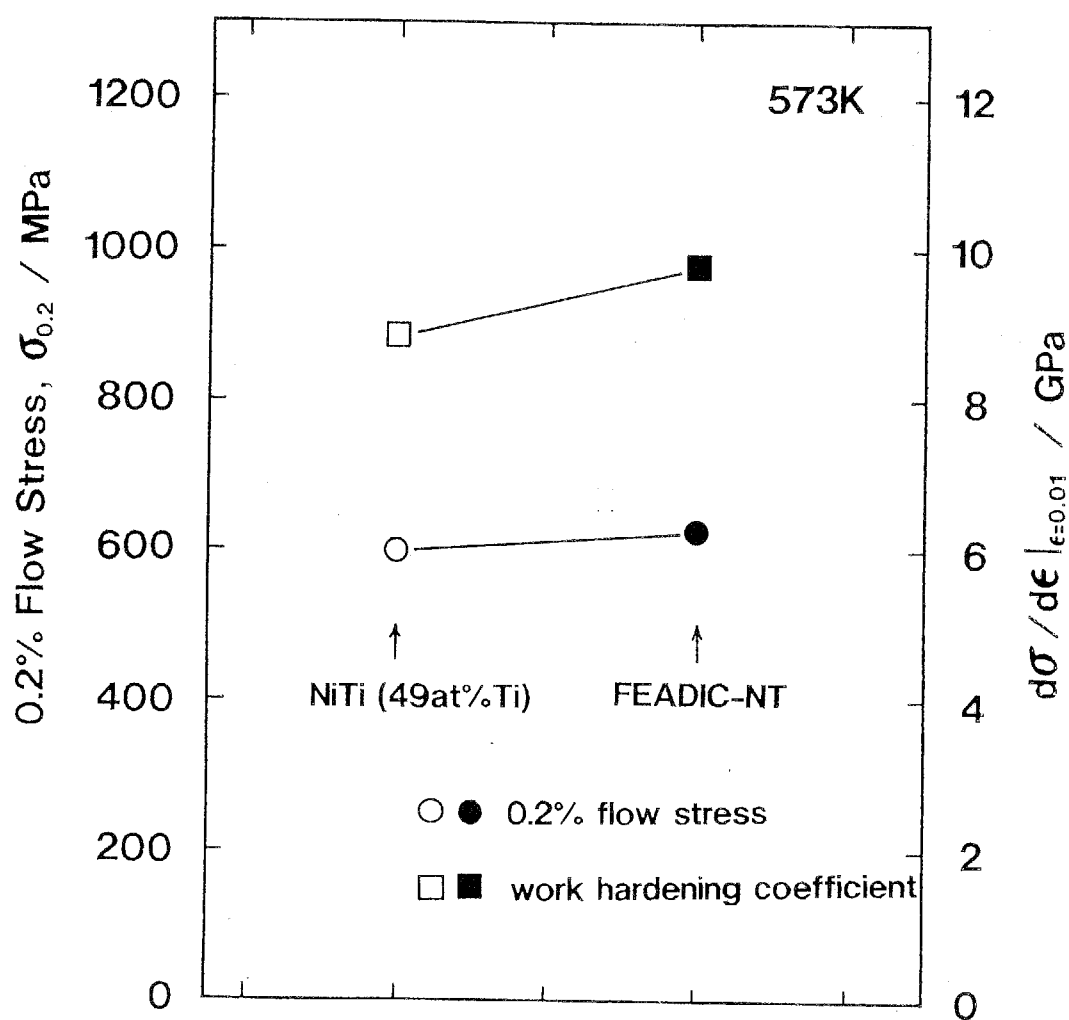


Fig. 3-28 A comparison of 0.2% flow stress and work hardening coefficients, being evaluated at $\epsilon = 0.01$, at 573K between NiTi(49at%Ti) and FEADIC-NT.

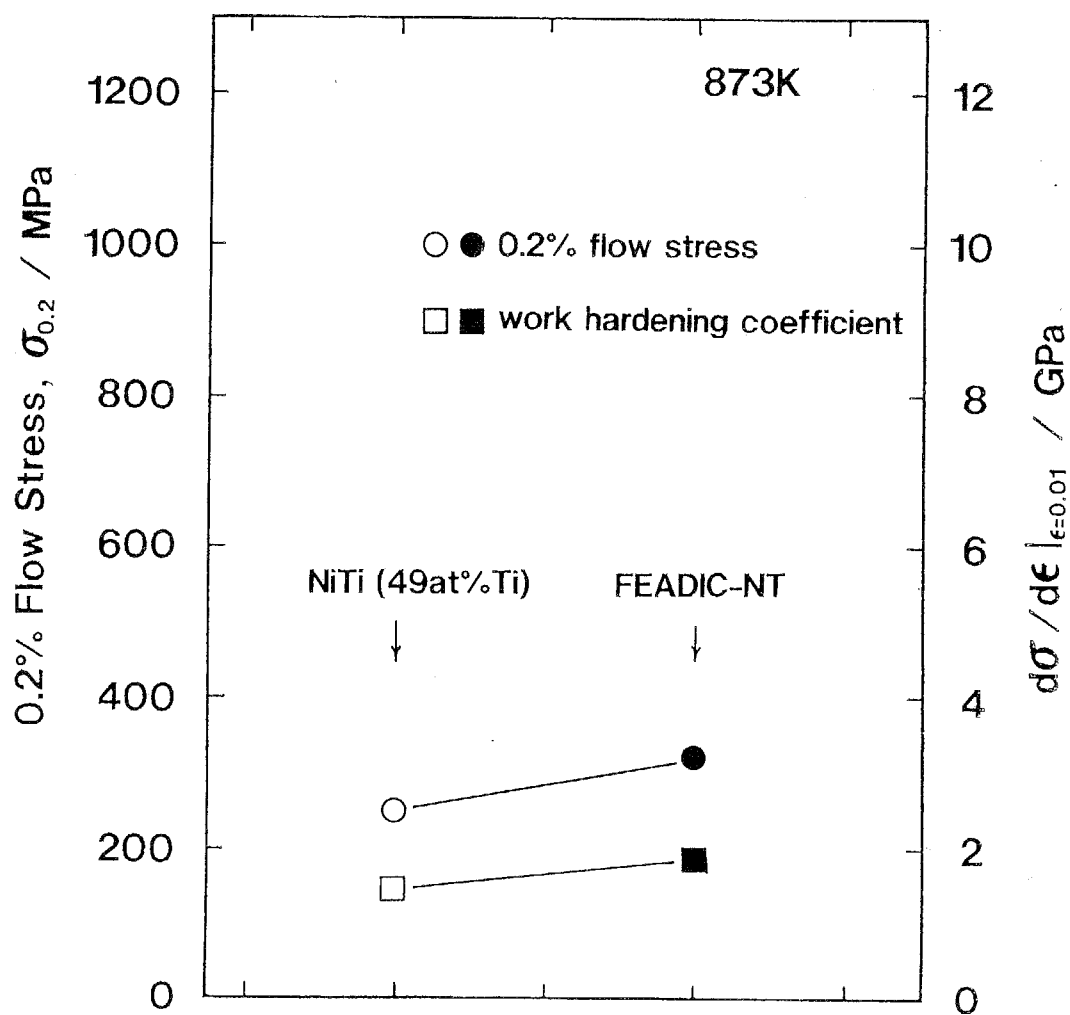


Fig.3-29 A comparison of 0.2% flow stress and work hardening coefficients, being evaluated at $\epsilon=0.01$, at 873K between NiTi(49at%Ti) and FEADIC-NT.

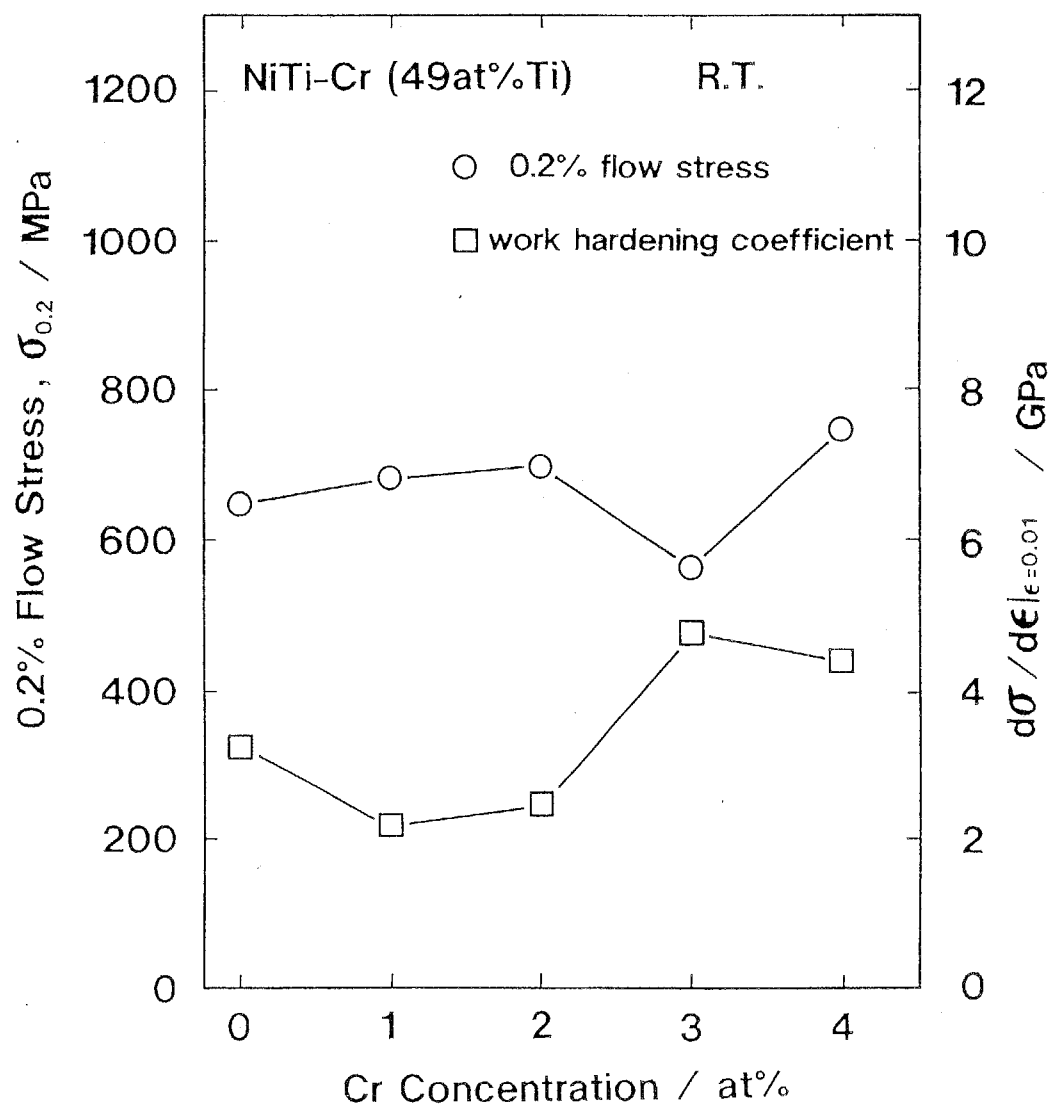


Fig.3-30 Effect of Cr concentration on the 0.2% flow stress and work hardening coefficient, evaluated at $\epsilon=0.01$, at room temperature in NiTi-Cr alloys.

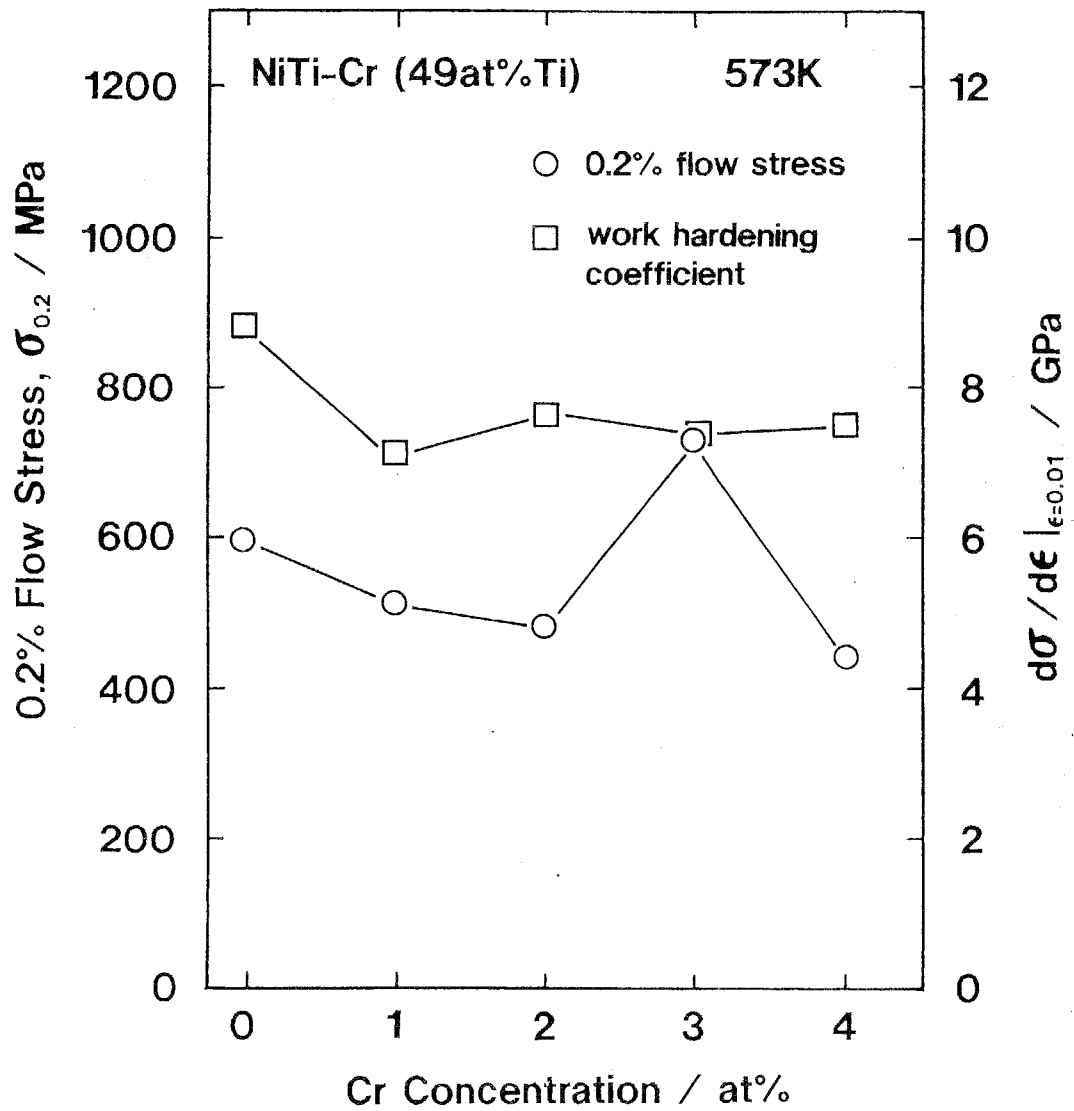


Fig. 3-31 Effect of Cr concentration on the 0.2% flow stress and work hardening coefficient, evaluated at $\epsilon=0.01$, at 573K in NiTi-Cr alloys.

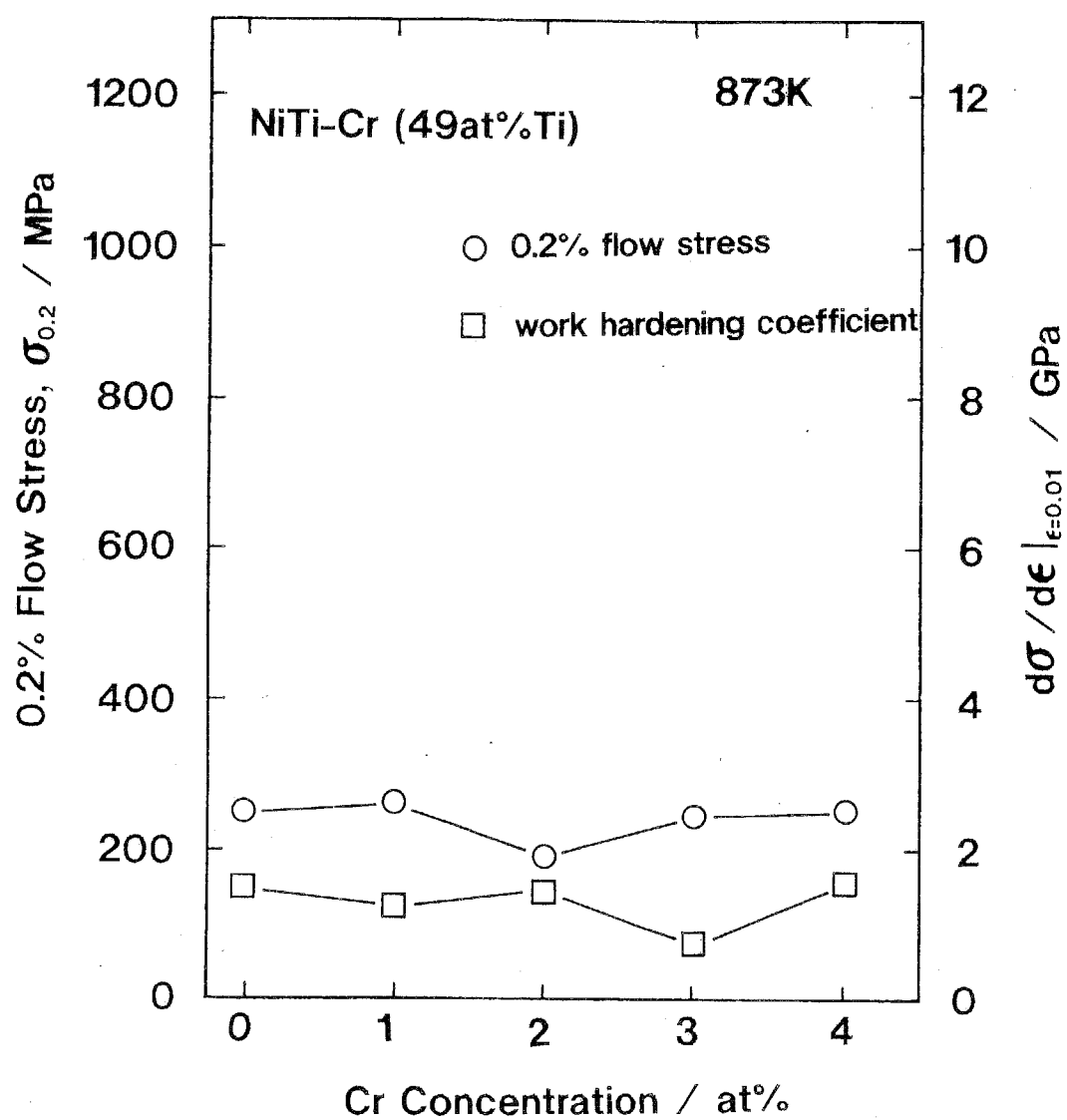


Fig. 3-32 Effect of Cr concentration on the 0.2% flow stress and work hardening coefficient, evaluated at $\epsilon=0.01$, at 873K in NiTi-Cr alloys.

降伏応力と加工硬化係数の添加元素量に対する挙動を示す。室温では Cr 量が増加するほど機械的性質は向上するが、573Kでは逆に低下する。そして 873Kではほとんど変化しない。全体的にみて NiTiに Crを添加してもその機械的性質はあまり変化しないことがわかる。つまり Fig.3-1から Crも Ni,Ti 両原子と相互作用が小さく、また固溶濃度も小さいために強度に対してはほとんど変化が無いのであろう。Crは Ms'点を急激に下げたため、B2相の相安定性を高める点では非常に有効な添加元素であるが、耐摩耗性を考えるとその降伏応力、加工硬化係数を大きく増大させないことから、それほど有効な添加元素ではないといえる。

c) NiTi-Co系合金

Fig.3-33,3-34および 3-35に Ni-Ti-Co系合金の室温,573Kおよび873Kにおける降伏応力と加工硬化係数の添加元素量に対する挙動を示す。室温での降伏応力は 5Co で最大、加工硬化係数は 10Coで最大となる。また 573Kでは降伏応力は添加元素量に依存しないが、降伏応力は 10Coで最大となる。また 873Kでは添加元素の量が多いほど降伏応力、加工硬化係数とも増加する。重要な点は全温度範囲で NiTi 2元合金より Coを添加した合金の方が機械的性質に優れていることである。これはCoの固溶強化によると考えられる。また一般に摩耗表面ではかなりの高温となり、そこでは 800-1200K程にも達するといわれる[50BOW1]。それゆえ耐摩耗性には高温での強度が重要であり、その点からは Co 量が増加するほど耐摩耗性が増すと考えられる。しかし 15Co添加によって 600K付近での強度がかえって減少した原因は不明である。

3-4-4 Ni-Ti-Al系合金

Fig.3-36,3-37および 3-38に Ni-Ti-Co系合金の室温,573Kおよび873Kにおける降伏応力と加工硬化係数の添加元素量に対する変化を示す。室温においてはAl添加により加工硬化係数・降伏応力ともに顕著に増大する。また573Kでは加工硬化係数・降伏応力ともに 1Alで最大となる。さらに 873Kでは高 Alであるほど機械的性質は増加する。今回添加した Cr,Co,Alの 3種の中では Alは最も Ni,Tiと相互作用が強い。また原子サイズが最も大きいことから非常に強い固溶強化を示すと考えられる。よりこのことより Al 添加においても添加量が増加するほど耐摩耗性が上昇すると考えられる。

3-4-5 B2型 NiTiの良好な耐摩耗性と機械的性質との関係

a)耐摩耗性と摩耗表面について

前述したように摩耗表面では摩擦のため非常に高温となることが知られている。

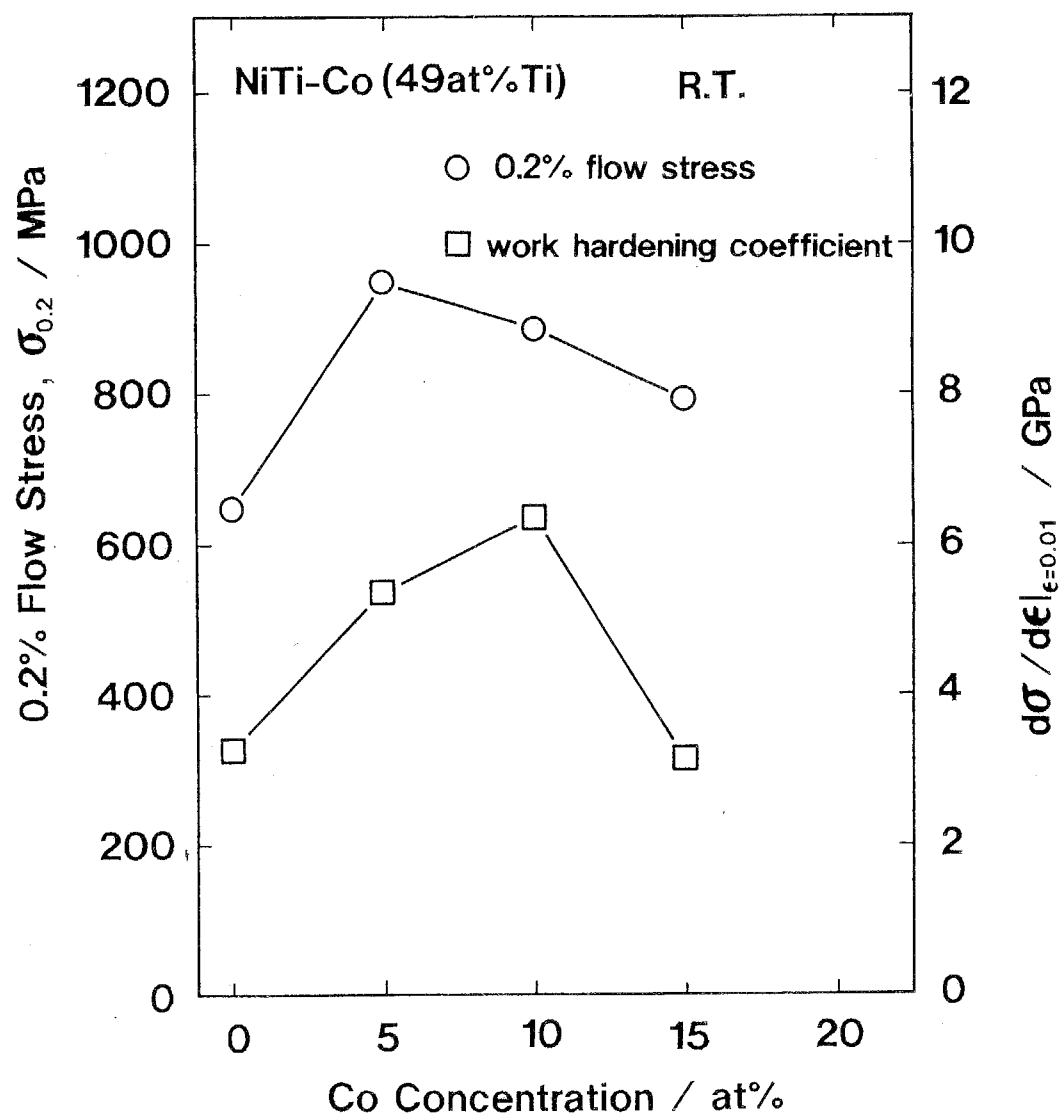


Fig. 3-33 Effect of Co concentration on the 0.2% flow stress and work hardening coefficient, evaluated at $\epsilon=0.01$, at room temperature in NiTi-Co alloys.

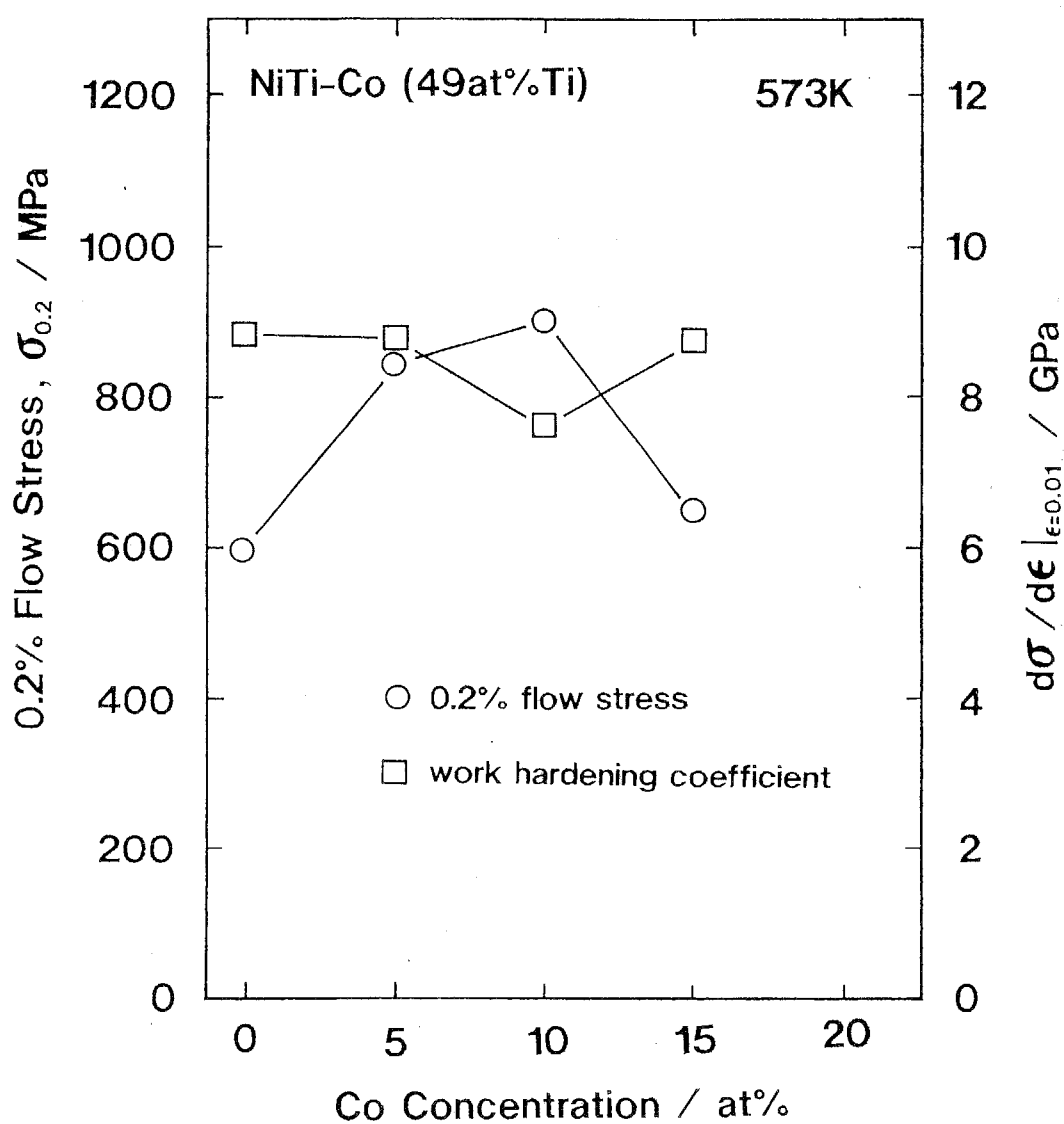


Fig. 3-34 Effect of Co concentration on the 0.2% flow stress and work hardening coefficient, evaluated at $\epsilon=0.01$, at 573K in NiTi-Co alloys.

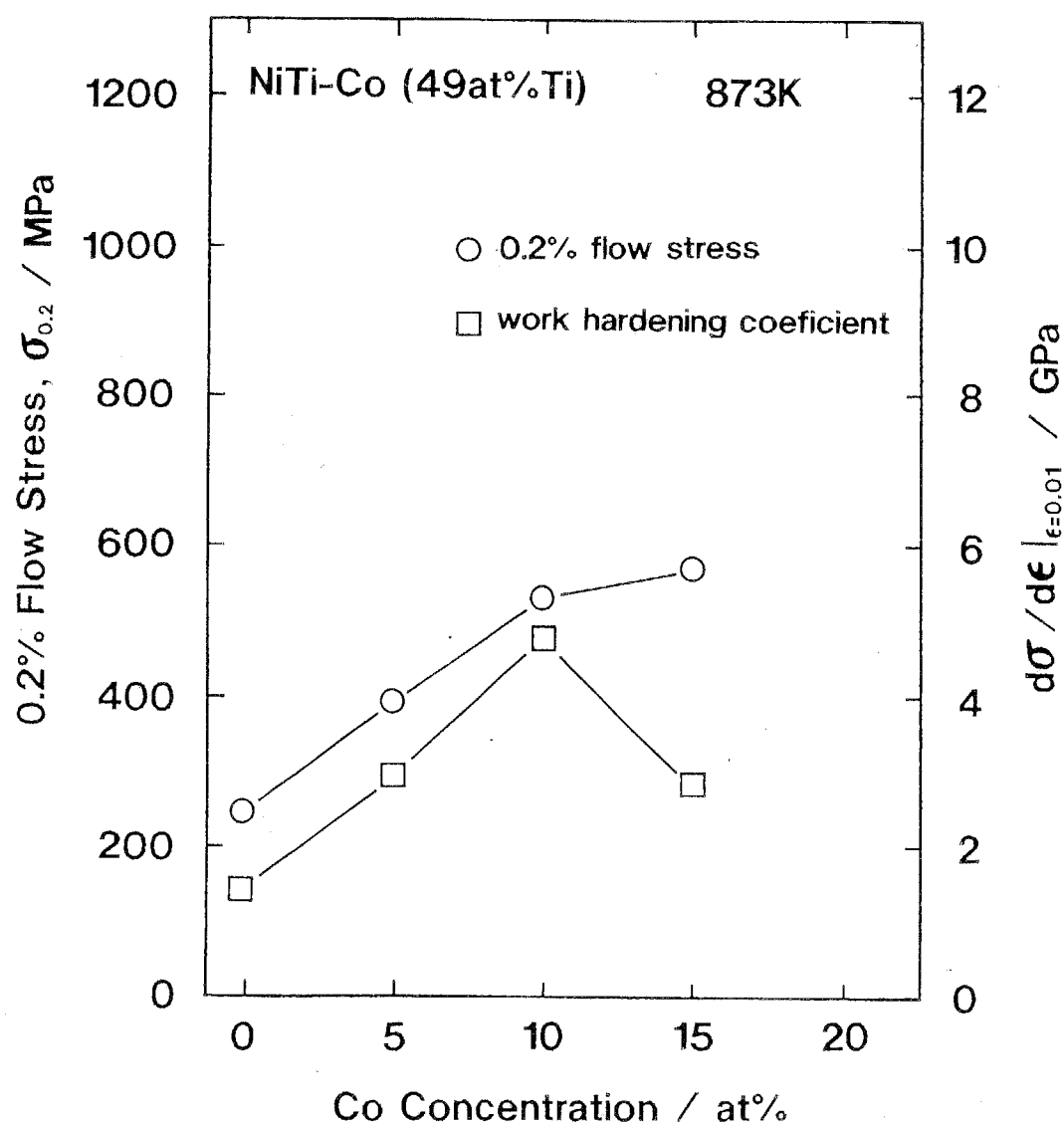


Fig. 3-35 Effect of Co concentration on the 0.2% flow stress and work hardening coefficient, evaluated at $\epsilon=0.01$, at 873K in NiTi-Co alloys.

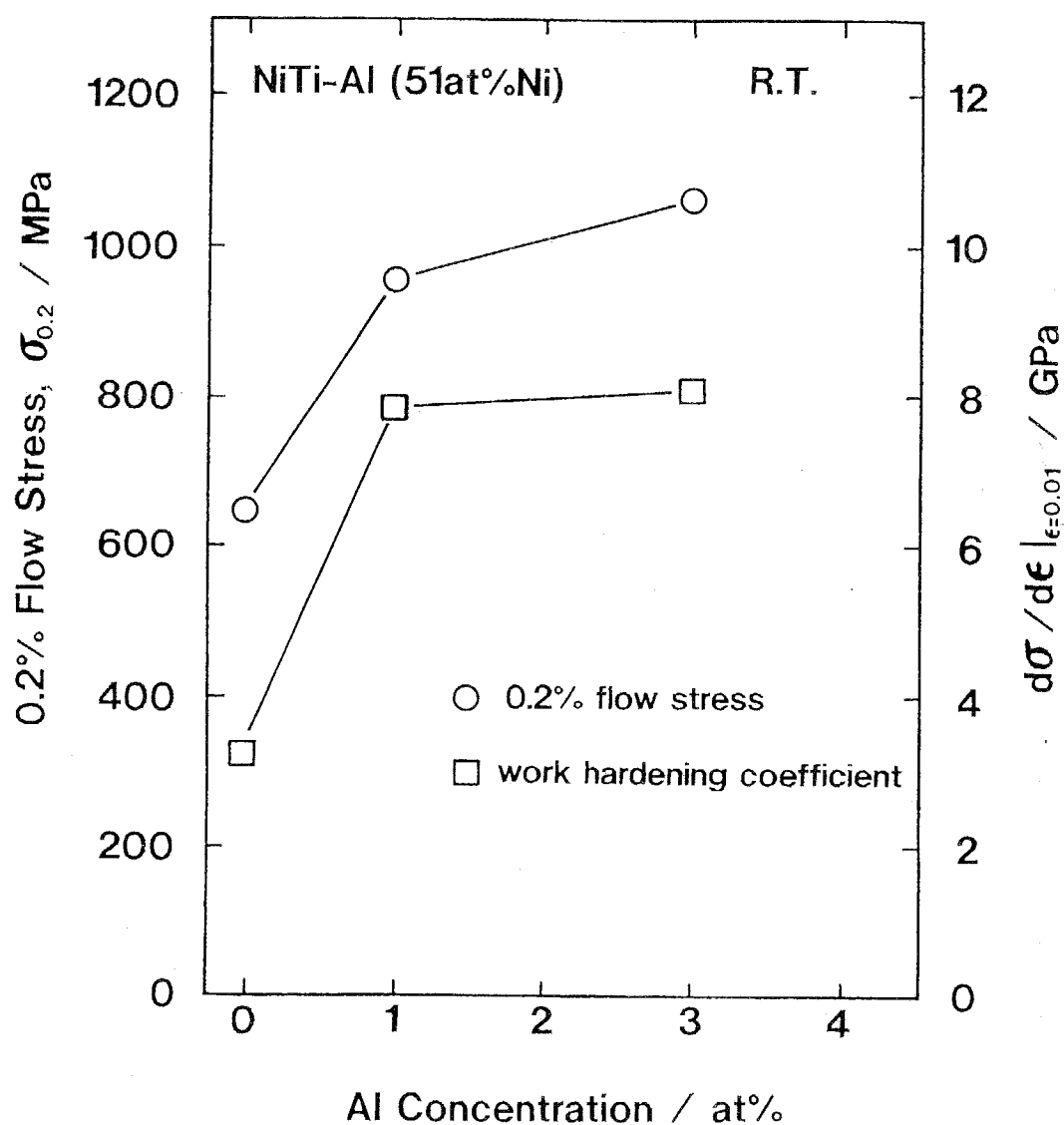


Fig. 3-36 Effect of Al concentration on the 0.2% flow stress and work hardening coefficient, evaluated at $\epsilon=0.01$, at room temperature in NiTi-Al alloys.

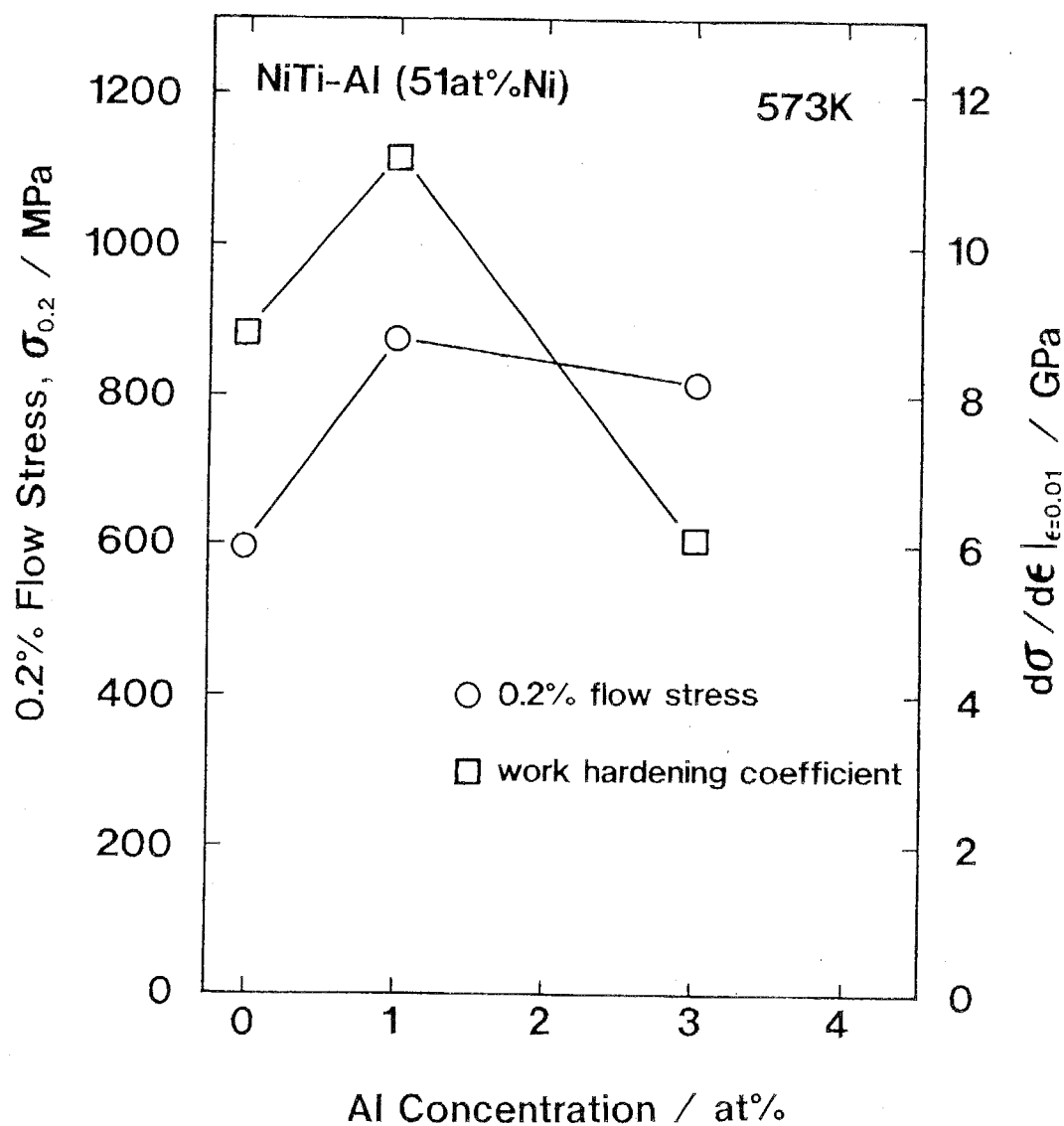


Fig. 3-37 Effect of Al concentration on the 0.2% flow stress and work hardening coefficient, evaluated at $\epsilon=0.01$, at 573K in NiTi-Al alloys.

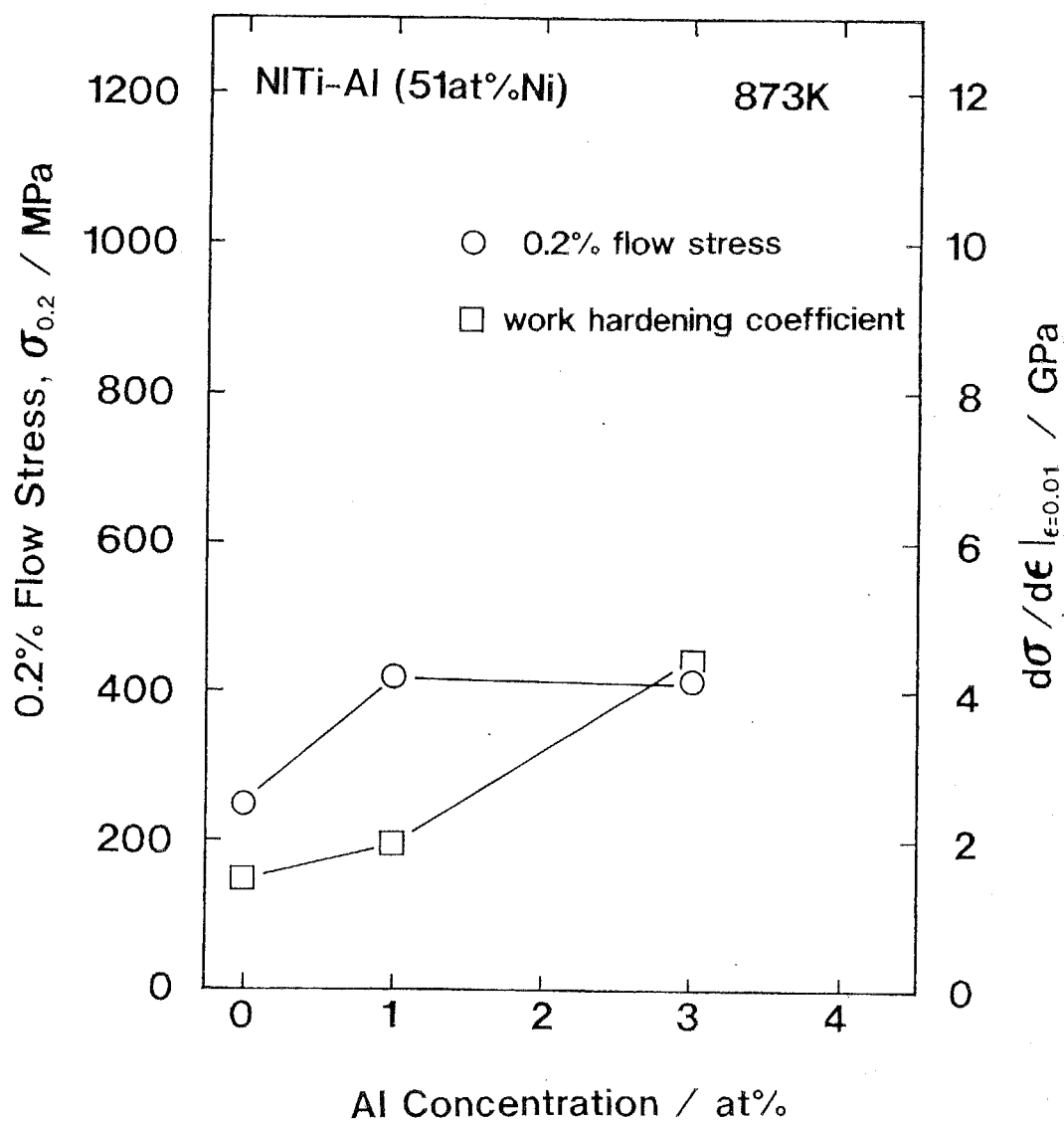


Fig.3-38 Effect of Al concentration on the 0.2% flow stress and work hardening coefficient, evaluated at $\epsilon=0.01$, at 873K in NiTi-Al alloys.

またいかに平滑にした表面でもその高低差は $1000\text{\AA}$ 程度は存在する。つまり原子レベルでいえば表面の凹凸は非常に激しい[50BOW1]。

表面に半径 r の円柱や球を押しつけた場合、最大剪断応力が生じる部分は表面から半径の 0.5 倍程度の深さである。このため表面そのものでなく表面のごく近傍で剪断応力が最大となり、組成流動が生ずる[50BOW]。この組成流動が最大となる部分から剝離が生ずると思われる。

B2型 NiTiは化学量論組成での融点は 1583K である[86MUR]。それゆえ通常の摩耗条件では融点に達するような高温になる場合はあまり無いと考えられ、非常に良好な耐摩耗性を示す。しかし激しい摩耗条件では耐摩耗性は劣化し、これは使用条件での温度が融点に近づくことと関係していると考えられる。通常の摩耗条件下で最大剪断応力が生ずる表面のごく近傍での温度が 600K 付近であるとすれば、NiTiでは、この温度で降伏応力・加工硬化係数が最大となり、したがって良好な耐摩耗性が生ずると考えることができる。実際同様な降伏応力の逆温度依存性を示すB2型金属間化合物 CoTiも耐摩耗性に優れているという報告もある[70SYN]。

さらにBowdenらは、表面で最も軟らかく凝着を生じない材料が摩擦条件下でも大きな剝離が生じにくく、それゆえ摩擦環境下で表面のみ加工軟化を示す材料が最も耐摩耗性に優れていると考えている[50BOW1]。本実験においても B2型NiTiが高温(873K)で加工軟化現象を呈する場合が認められ、NiTiの良好な耐摩耗性の原因の一因と考えられる。さらに加工硬化係数が大きいため、一定の加工量に達するためには非常に大きなエネルギーが必要となる。そのため加工による内部エネルギーの増加を表面近傍のみで吸収できると考えられる。

b) NiTiにおける降伏応力の逆温度依存性

本実験結果より B2 型金属間化合物 NiTiは 600K 付近で降伏応力の逆温度依存性を示すが、このメカニズムは未だ解明されてはいない。前述したようにB2型金属間化合物 CoTiは正の温度依存性を示し、Kear-Wilsdorf機構による強さの正の温度依存性を示す L1₂ 型金属間化合物 Co₃Ti より比強度が強いことから耐熱材料として注目を浴びている。B2 NiTiはB2 CoTiと全率固溶体を形成することから、NiTiの逆温度依存性のメカニズムは B2 CoTiと同様であると考えられる。吉田らは CoTi の逆温度依存性を生ずる温度領域では $\langle 001 \rangle$ のバーガスベクトルをもたせんとせん転位が見られることを報告しており、CoTiの逆温度依存性はこのらせん転位の挙動と関係があるとみられる[89YOS]。また彼らは NiTiに認められる強さの正の温度依存性はマルテンサイト変態による可能性が高いと考えている[92YOS]。しかしマルテンサイト変態を起こさないよう組成調整を行った NiTi でも観察されるため、さらに B2 型金属間化合物の強さの異常温度依存性についてはさらに

研究を行う必要がある。

c) 添加元素置換サイト

NiTiは化学量論組成からのずれにともない置換型欠陥による欠陥強化が起こる。この度合はNi過剰側の方が強く、すなわちTiサイトに異種原子が侵入すると非常に強度が増すと考えられる。今回添加した元素Cr, Co, Alはそれぞれ両サイト置換、Niサイト置換、Tiサイト置換である。添加量がそれぞれ異なるものの、Tiサイトに置換する、相互作用の強い原子を添加元素とする組成設計を行うと強度の高い合金が作成できると思われる。

d) 耐摩耗性に優れたB2型NiTiの合金設計

本間らはNiTi 2元合金について広い組成範囲で室温における機械的性質を調べた。これによるとNi量が多くなると急激に降伏応力と硬さが増加し、加工硬化により延性が減少する。延性の問題を除けば耐摩耗性はNiが多いほど良好であると考えられる。またこれはB2相を安定にする効果も含まれており、相安定の面からもNi-Ti 2元系ではNi量をできる限り多くすべきである。

本研究ではNiTi 2元系に対する添加元素としてCr, Co, Alを選んだ。B2 NiTiの耐摩耗性を改良するという観点から、以上3種の元素について適正な添加量を検討してみる。

Crは微量の添加でNiTiのマルテンサイト変態点を大きく降下させる効果がある。したがって組成をあまり変動させずにマルテンサイト変態点のみ変えたい場合には非常に有効である。また機械的性質はCr量3%で最も耐摩耗性が優れていると考えらる温度変化を示す。したがってCrは3%添加で最も有効である。

Co添加はマルテンサイト変態点を急激には降下させないため、この点では有効な添加元素ではない。しかし41Ni-49Ti-10Co合金では実用耐摩耗合金FEADIC-NTより大きな降伏応力と加工硬化係数を示した。一方機械加工の面からは、Co量が15%以上になるとかなりクラックが生じやすくなることを考慮すると、Co量が10%までの添加は耐摩耗性に非常に有効である。

Alの微量添加により降伏応力と加工硬化係数は急増する。573KではAl量3%の方が1%の合金より加工硬化係数が減少したが、これは加工硬化係数のピークが低温側にシフトしたためである。873Kでは添加量の多い合金が良好な耐摩耗性を示すと考えられる。ここで注意を要することは、前述したようにAlは本実験組成ではTiサイトに置換することである。しかしNi量の少ないNiTiでは逆にTiサイトに置換することになる。このためAl量が増加してNiサイトに置換する場合に当てはまるかは不明である。また圧延等の機械加工面を考えると、Al量が増加す

ると非常に困難となるため不利となる。さらに NiTiは NiAlとの擬二元系において中間領域にホイスラー型構造の Ni_2TiAl を生成するが[84YAM]、この金属間化合物は比強度が高く高温での性質が優れているものの、耐摩耗性を考えた場合にはこの合金は非常に脆く不利である。このためAlが多い組成では Ni_2TiAl が析出しないよう、また機械加工が可能な程度に加減する必要がある。

以上より耐摩耗性に優れている合金は、(1) NiサイトにはいるCo量が10%程度で、(2) NiとCo量の和が化学量論組成の50%より多く、(3) Al量ができる限り多い組成で実現できると考えられる。またその組成の合金が使用環境下でマルテンサイト変態点を起こす可能性があればCrを添加して低下させればよいと考えられる。このような組成の合金で FEADIC-NTより優れた合金が生まれる可能性がある。

3-5 結言

本章では金属間化合物への添加元素とその置換位置を予測する手法を提案し、また耐摩耗用金属間化合物を例とし、その性質と添加元素置換サイトとの関係を調べた。添加元素置換サイト予測手法としては、置換型欠陥を生ずる B2 型についての予測手法を構築し、さらに空孔型欠陥まで考慮できる BEMに基づく予測手法を提案した。本章で得られた結論は以下の通りである。

- (1) 置換型欠陥をとる B2型金属間化合物の添加元素置換サイトの予測手法を提案した。この手法は条件に合う金属間化合物では実験事実とよく一致する。
- (2) BEMを3元系にまで拡張した、空孔型欠陥まで考慮できる添加元素置換サイトの予測手法を構築した。
- (3) いずれの手法によっても、添加元素置換サイトは化学組成と大きく関係があり、化学量論組成より過剰である原子の副格子に入る元素はかなり限られる。
- (4) 3元組成を選びマルテンサイト変態温度を低下させて bcc を安定化した B2型 NiTi の機械的性質およびそれに対する添加元素 Cr, Co, Alの影響を明らかにし、それらの置換挙動との関連について考察した。

第4章 金属間化合物の変形挙動に関わるAPBエネルギーの 予測法の開発とその適用

4-1 緒言

4-2 原子間結合エネルギーに基づくAPBエネルギーの予測手法の開発

4-3 高比強度高温材料としてのB2型金属間化合物(Ni,Fe)Alへの適用

4-4 結言

4-1 緒言

パイエルス応力の導出式からも明らかなように、一般的な金属、化合物における転位は最密面上をバーガースベクトルの最小となる方向に動くとされる。しかし金属間化合物の場合その単位格子が大きいと、超格子転位は規則格子部分転位に分離する場合がある。このとき規則格子部分転位対の間にはAPB(Anti-Phase Boundary), CSF(Complex Stacking Fault), SISF(Superlattice Intrinsic Stacking Fault)などの面欠陥が形成される[67AME]。

部分転位間の距離は、弾性論によれば転位の反発力と形成される面欠陥エネルギーの大小で定まる。面欠陥エネルギーが大きい場合には超格子転位はその面欠陥を形成できず、したがって部分転位への分解ができない。すなわちこれらの面欠陥エネルギーが転位の分解形式ならびにすべり系を決定するといえる。また $L1_2$ 型化合物では $\{111\}$ 面から $\{100\}$ 面へ転位が交差すべりを起こし、このため活動転位が不動化されるという、いわゆる Kear-Wilks 機構[62KEA] による強さの正の温度依存性を持つ化合物が多く存在するが、これは APBエネルギー (APBE) の異方性による現象とされる。

このようにこれら面欠陥エネルギーは金属間化合物の塑性変形挙動に大きく関与する。化合物の面欠陥では APBが最も普遍的である。APBEは実験的には WEAK-BEAM 法等による部分転位間の距離の測定により求めることができる[92VEY]。しかし APBE の高い場合には部分転位間の距離が非常に短くなり、このために測定が非常に困難または不可能となる。また NiAl や CoAl のように APBを形成しない $\langle 100 \rangle$ を有する合金では実験による測定は不可能である。

bcc結晶の最密面は $\{110\}$ 、最密方向は $\langle 111 \rangle$ である。そして格子の最小並進ベクトルは単位格子長さを a とすると $a/2\langle 111 \rangle$ である。このため基本すべり系は $a/2\langle 111 \rangle \{110\}$ となる。しかし 2種類の原子から構成される CsCl 型結晶格子の場合は、体心の位置と隅の位置で原子種が異なるため、Fig. 4-1 に示すように、最小並進ベクトルは小さいものから $a\langle 100 \rangle$, $a\langle 110 \rangle$, $a\langle 111 \rangle$ となる。このため CsCl 型化合物の基本すべり系は $a\langle 100 \rangle \{110\}$ となる。実際 NiAl や CoAl ではすべり系は $a\langle 100 \rangle \{110\}$ であり、 $\langle 110 \rangle$ あるいは $\langle 111 \rangle$ すべりは特殊な条件下のみでしか起きない[67WAS, 68PAS]。

しかし FeAl, CuZn などでは最密方向である $\langle 111 \rangle$ すべり系を有する[76YAM, 54BAR]。Lautenschlagerらは原子サイズを元に CsCl 型の活動すべり系を考察している[67LAU]。彼らによれば、CsCl型化合物構成元素を A, B とし、A, B の原子半径をそれぞれ R_A, R_B とすると、 R_A/R_B が1に近いほど $[111]$ すべりが有利であり、また 0.732 に近いほど $[100]$ すべりが安定である。このため R_A/R_B が 0.913 である CuZn では $\langle 111 \rangle$ すべりが起き、0.847 である NiAl では $\langle 100 \rangle$ すべりが起こ

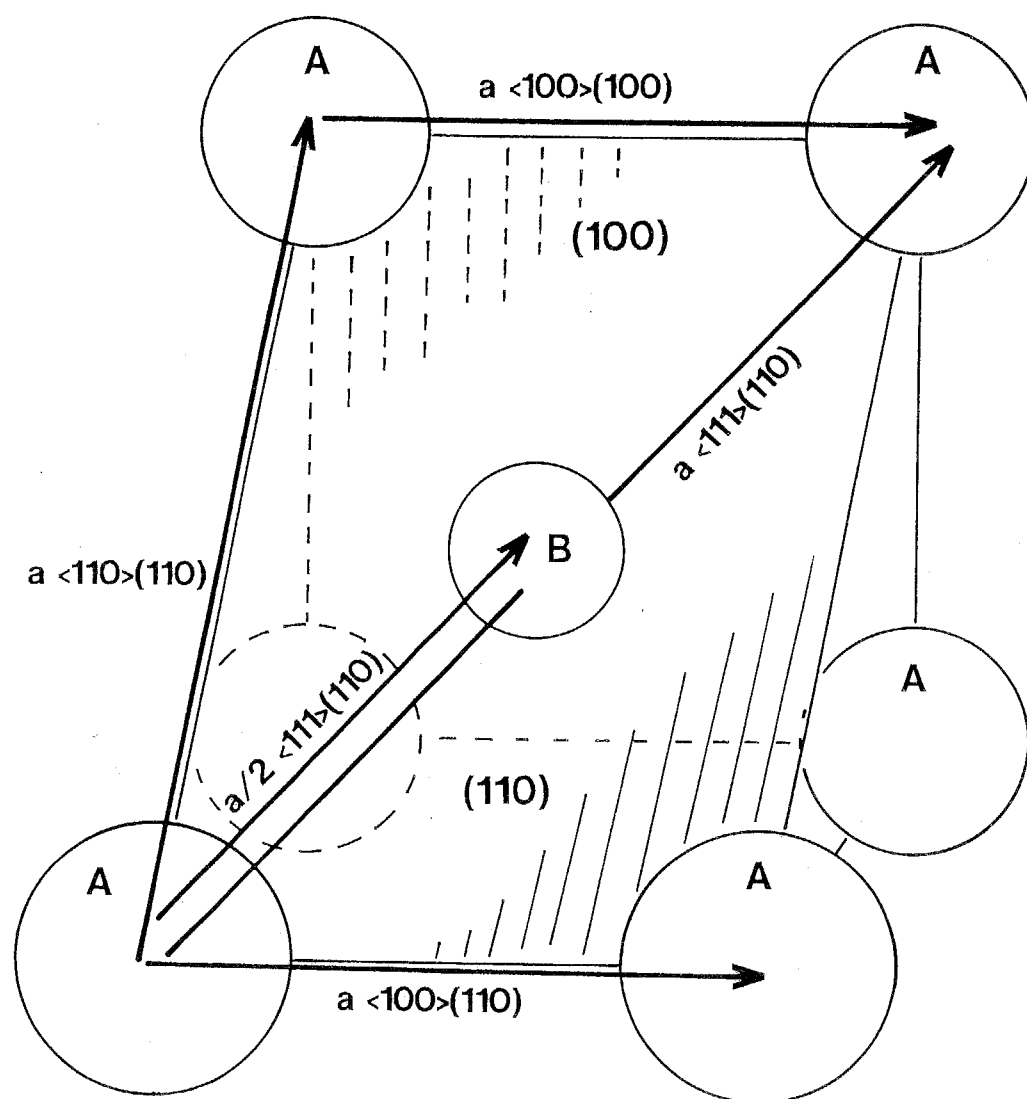


Fig.4-1 The slip system of B2 intermetallic compounds.

ると述べている。しかし原子サイズだけではすべり系が説明できない化合物も多く存在する。

したがって B2型金属間化合物のすべり系は {110} 面の APBエネルギーに依存し、APBエネルギーが低い場合には $a\langle 111 \rangle$ の完全転位が超格子部分転位対に分離でき、このため $a\langle 100 \rangle$ すべりより低い応力で塑性変形が起これと考えた方が妥当である。つまり APBエネルギーの大小によりすべり方向が $\langle 111 \rangle$ か $\langle 100 \rangle$ に決定され则认为られる。また逆にある合金に対して転位の反発力である剛性率と引力である APBE を求めらるならば、すべり方向を予測することが可能であると言える。

Flinnは B2, L1₂ 型金属間化合物の APBEの計算法を報告している。しかしこの種の計算手法は規則度は考慮するものの、化学量論組成に限られる[60FLI]。また第一原理に基づく計算も、その計算の複雑さから化学量論組成における場合のみ可能であり、これまでに添加元素を含む非化学量論組成におけるAPBEの計算報告は無い。このため本章の目的は、実験的に測定することが困難であるAPBEを、特に第三元素を含む非化学量論組成において予測する方法を確立し、その制御・設計に役立てることである。考慮する結晶構造は実用上からも最も注目されている B2型、L1₀型、L1₂型、D0₁₉ 型化合物とする。また本手法の金属間化合物のすべり系の制御法を高温構造用材料としての B2型 (Ni, Fe)Al に実際に適用することを試みる。

B2型金属間化合物 NiAl, FeAlは共に高温構造用材料として期待が持たれている金属間化合物である。NiAl のすべり系は $\langle 100 \rangle$ 、FeAl では $\langle 111 \rangle$ である。また NiAlと FeAlは 3元系において連続固溶体を形成する。このため NiAl から FeAl にかけて APBEの減少にともないすべり系が $\langle 100 \rangle$ から $\langle 111 \rangle$ に移行することが予想される。すべり系が $\langle 111 \rangle$ であれば、多結晶体の変形には独立な活動すべり系が 5つ以上必要であるという von Misesの条件を満たせるため、延性が期待できる。本計算結果と Patrick らの B2型 (Ni, Fe)Al (40at%Al) のバーガースベクトルの TEM 観察結果[91PAT]から、すべり方向が $\langle 100 \rangle$ から $\langle 111 \rangle$ に移行する APBE の臨界値を推定できる。さらに、B2型 (Ni, Fe)Al (45at%Al) の機械的特性が APBEにどの様に依存するかを実験結果を基に考察する。

4-2 原子間結合エネルギーに基づく APBエネルギーの予測手法の開発

4-2-1 APBエネルギー計算における仮定

理論構築ならびに計算にあたり、以下の過程を設ける。

- (1) 任意の組成において単相の化合物が形成する。
- (2) 最近接原子対のみを考慮する。

- (3) 完全な1本の部分転位規則格子が通過し APB を形成する場合のみを考慮し、転位による格子の乱れなどは無視する。
- (4) ほぼ 0K の状態 (Ground State) とし、エントロピーによる影響は考慮しない。
- (5) 同種原子間結合エネルギーは凝集エネルギーの実験データによって導出する [75BRE]。
- (6) 異種原子間規則化エネルギーは Miedema らの半経験式から求まるとし [80MIE]、(4-1) 式で定義する。

$$V_{ij} = H_{ij} - (H_{ii} + H_{jj})/2 \quad (4-1)$$

ここで i, j は原子種を表し、 V_{ij} は規則化エネルギー、 H_{ij} は原子間結合エネルギーである。

- (7) 原子-空孔間結合エネルギーならびに金属間化合物中の原子配列は第一章および三章で述べた、Modified Doyamas' Equation を用いる [91HOS]。
- (8) $L1_0$, $D0_{22}$, $D0_{19}$ 型において c/a による影響は考慮しない。
- (9) 化合物は非化学量論組成においても可能な限り高い規則度を有する。

APB を形成する規則格子部分転位は、B2 型の場合 $a/2\langle 110 \rangle$, $L1_0, L1_2, D0_{22}$ 構造の場合は $a/2\langle 111 \rangle$, $D0_{19}$ 構造の場合は $a/3\langle 1120 \rangle$ とする。ただし第一近接原子対のみを考慮するために $L1_2$ 構造と $D0_{22}$ 構造の間に計算上の差は認められない。 $L1_2$ 構造と $D0_{19}$ 構造は同じ原子配列を有する最密面を持つが、その最密面の積層は $L1_2$ 構造では ABCABC... であるのに対し、 $D0_{19}$ 構造では ABABAB... となる。規則格子部分転位の活動面は両構造とも最密面上であり、バーガースベクトルも同じ大きさであることから、最近接原子間相互作用のみを考慮した場合の両者の APB エネルギーは同一となる。よって A3B 型 $L1_2$, $D0_{19}$, $D0_{22}$ 構造間に APB エネルギーの違いは生じない。ただしそれぞれの結晶構造の格子定数 a と最近接原子間距離の換算には注意が必要である。

4-2-2 原子間結合エネルギーに基づく APB エネルギーの予測手法

a) APB エネルギーの定義

APB は SF (Stacking Fault) と異なり結晶格子自身の乱れではなく、原子配列の乱れである。このため APBE の計算では格子位置の変化や原子間距離の変化を考慮しなくても十分である。

以下それぞれの金属間化合物中で APB を形成する規則格子部分転位が運動する場合のみを考慮する。規則格子部分転位が運動し APB をつくる場合、すべり面上

ではある面積あたりに対して 1本の A, Bサイト間の結合が A, Aサイト間と B, Bサイト間 0.5 本ずつの結合に置き変わる。このときに生成するエネルギーが APBE である。すなわち単位面積当りの APBE(γ)は

$$\gamma = \{ (A \text{ サイト間結合エネルギー} + B \text{ サイト間結合エネルギー}) / 2 - (A, B \text{ サイト間結合エネルギー}) \} / \text{変化するサイト間結合を 1本ふくむ面積}$$

(4-2)

である。このため各サイトにおける各原子占有確率が求められるならば各サイト間の結合エネルギーが計算でき、これを (4-2)式に代入することにより APBE が求められる。このために各サイト間に占める各原子結合の確率を求めねばならない。

b) サイト間結合に占める各原子間結合の割合

サイトに占める原子結合の確率を計算する。原子 A と原子 B からなる 2元 $A_m B_n$ 化合物に第三元素Cを添加した場合、本論文第三章でも示したように、化学組成として以下の 3種のパターンが存在し、さらにそれぞれの原子配列もパターン化できる。

- (P1) Aが化学量論組成より過剰な場合
- (P2) Bが化学量論組成より過剰な場合
- (P3) A, B共に化学量論組成より不足する場合

このうち (1)では原子配列として以下の 4種のパターンが可能である。なお v は空孔を表す。

- (P1-1) A, Cは共に Aサイトに優先的に置換し、Bサイトに v が導入される場合
- (P1-2) Cは優先的に Aサイトに置換し、不足するBサイトにはAが置換する場合
- (P1-3) Cは優先的に Bサイトに置換し、不足するBサイトにはAが置換する場合
- (P1-4) Cは優先的に Bサイトに置換し、不足するBサイトに v が生成する場合

(P2)の場合には (P1)の場合分けにおいて Aと Bを入れ換えたパターンとなる。

次に (3)の場合には以下の 5種のパターンが可能である。

- (P3-1) A, Cは共にAサイトに優先的に置換し、Bサイトに vが導入される場合
 (P3-2) Cは優先的にAサイトに置換し、不足する Bサイトには Aが置換する場合
 (P3-3) A, B は各自のサイトに固執し、不足する格子位置にCが置換する場合
 (P3-4) Cは優先的に Bサイトに置換し、不足する AサイトにはBが置換する場合
 (P3-5) Cは優先的にBサイトに置換し、不足する Aサイトにvが生成する場合

これらのパターンを相互に比較し、そのうち自由エネルギーが最小である構造が出現するため、以上の計算を行うことで A, B両格子サイトにおける A, B, C, vの置換挙動ならびにサイト占有確率が決定できる。これにより各サイト間の各原子間結合の割合を算出し、(4-2)式に代入することで APBEが求められる。

c) APBEの計算法

計算例として (P1-2)を取り上げる。AB 型金属間化合物に付いて、その化学組成を $A_{1+x}B_{1-x-y}C_y$ (ただし $1 \geq x, y \geq 0$ である) と表す。この場合添加元素 C は優先的に Aサイトに置換し、不足する Bサイトには Aが置換する。各原子のサイト占有確率を Table 4-1に示す。Table 4-1 より各サイト間に含まれる原子間結合の割合が算出され、これらを Table 4-2に示す。これらの値を (4-2)式に代入し、APB となる結合を 1本含む平均面積を Sとすると、APBEは (4-3)式で表される。

$$\begin{aligned} \gamma = & ((1-y)^2 H_{AA} + 2(1-y)y H_{AC} + y^2 H_{CC} + (x+y)^2 H_{AA} \\ & + 2(x+y)(1-x-y) H_{AB} + (1-x-y)^2 H_{BB}) - ((1-y)(x+y) H_{AA} \\ & + ((1-y)(1-x-y) H_{AB} + y(x+y) H_{AC} + y(1-x-y) H_{BC}) / S \end{aligned} \quad (4-3)$$

ここで (4-1)式により結合エネルギーから規則化エネルギーに直すと、

$$\gamma = (y(1-x-2y)V_{AC} + (1-x-y)(x+2y-1)V_{AB} - y(1-x-y)V_{BC}) / S \quad (4-4)$$

B2型の場合 $S = \sqrt{2} a^2$ である。L1₀型では $S = \sqrt{3} a^2 / 2$ 、L1₂型では $S = \sqrt{3} a^2 / 2$ となる。このようにして AB型、A₃B型について全パターンにおける APBエネルギーの導出を行った。なお全パターンについての計算結果は APPENDIXに記す。

Table 4-1

Probabilities for the occurrence of A, B and C atoms on A, B site in the case for above defined P1-2 in A-rich AB compound.

	A site	B site
A	$1-y$	$x+y$
B	0	$1-x-y$
C	y	0

Table 4-2

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P1-2 in A-rich AB compound.

bond	A site-A site	B site-B site	A site-B site
A-A	$(1-y)^2$	$(x+y)^2$	$(1-y)(x+y)$
A-B	0	$2(x+y)(1-x-y)$	$(1-y)(1-x-y)$
A-C	$2(1-y)y$	0	$y(x+y)$
B-B	0	$(1-x-y)^2$	0
B-C	0	0	$y(1-x-y)$
C-C	$(y-x)^2$	0	0

4-2-3 APBEの計算結果ならびに考察

a) 計算の妥当性

B2, L1₂構造の化学量論組成、規則度Sにおける {hk1} 面の APBE($\gamma_{\{hk1\}}$)は Flinnにより求められており、(4-5)式に示される[60FLI]。

$$(B2) \quad \gamma_{\{hk1\}} = 4h S^2 V_{AB} / a^2 \sqrt{(h^2+k^2+l^2)} \quad (4-5)$$

$$(L1_2) \quad \gamma_{\{hk1\}} = 2h V_{AB} / a^2 \sqrt{(h^2+k^2+l^2)} \quad (h \geq k) \quad (4-6)$$

L1₀型における {111}面の APBEは Marcinkowskiにより求められており[63MAR]、これを (4-7)式で示す。

$$(L1_0) \quad \gamma_{\{111\}} = 4V_{AB} / \sqrt{3} a^2 \quad (4-7)$$

また D0₁₉型については種々の面欠陥エネルギーと第 n近接原子間相互作用との

関係式が Umakoshiらにより示されている[81UMA]。

本手法では任意の化学組成を有する金属間化合物の APBE を導出したが、組成を化学量論組成とすると、上記の式と完全に一致する。

b) B2型金属間化合物の APBエネルギー

上述のようにして得られた B2 型の APBE 導出式を用いて、実際の合金系について計算を行った。Fig. 4-2と Fig. 4-3 に B2 NiAlに Fe を添加した場合および FeAlに Niを添加した場合の APBE を示す。NiAlの場合 Al過剰側では空孔が生成し、原子-空孔間結合がエネルギー的に不安定で、APB により同種原子対および空孔-空孔間結合が生成しても APB形成前と形成後でエネルギー的にあまり変化しない。このため APBEは Al過剰なほど急激に減少する。Fig. 4-3に示す 2元系 FeAlでは化学量論組成に対して APBEは左右対称である。これは FeAlは Fe, Alどちらが過剰でも置換型欠陥を生じ、また本計算では原子間結合エネルギーの原子間距離依存性を無視しているためである。このため実際はこれより若干異なると考えられる。Fig. 4-4 は B2 (Ni, Fe)Al の APBE を Ni-Fe-Al 3元組成図上に等エネルギー線として表した図である。この系では化学量論組成NiAlが最も APBEが高く、およそ 1200mJ/m^2 である。本計算結果は Hongらの LMT0(Linearized Muffin-tin Orbital)による NiAlの計算結果[88HON]および CrawfordらのWeak-Beamによる FeAlの観察結果から導出した値[77CRA]とよく一致していることから、実験事実と十分によく一致するといえる。また Fig. 4-5に、形状記憶合金として重要である Cu添加 B2型 NiTi合金の APBエネルギーを示す。NiTiのAPBエネルギーは約 2000mJ/m^2 と非常に高い。NiTi と非常に類似する B2型 CoTiのすべり系は $\langle 100 \rangle$ であることが観察されている[92YOS]。したがって両B2型金属間化合物は高いAPBエネルギーを持つために $\langle 111 \rangle$ すべりの活動が阻害されると考えられる。

c) L1₀型金属間化合物の APBエネルギー

つぎに、高温構造用材料として研究開発が盛んである L1₀型 TiAl を計算対象とした。TiAl単相合金は軽量でかつ優れた高温強度を有するが、室温で非常に脆いことが最大の欠点である[86TSU]。しかし Mnや Vなどの添加により若干延性が向上することが知られている。本論文第3章からも分かるように、MnやVは TiAlに対していわゆる両サイト置換型原子である。Fig. 4-6(a) および (b)に TiAlの APBEの Mn添加による影響を示す。また Fig. 4-7に V添加 TiAlのAPBEの組成依存性をTi-Al-Mn 3元組成図上に等高線として示す。TiAlの APBE は化学量論組成近傍で 240mJ/m^2 とかなり高い。L1₀型金属間化合物中での転位の分解形式としてはAPBの他に CSFとSISFタイプが可能である[73GRE]。しかし実際にはしばしばSISF

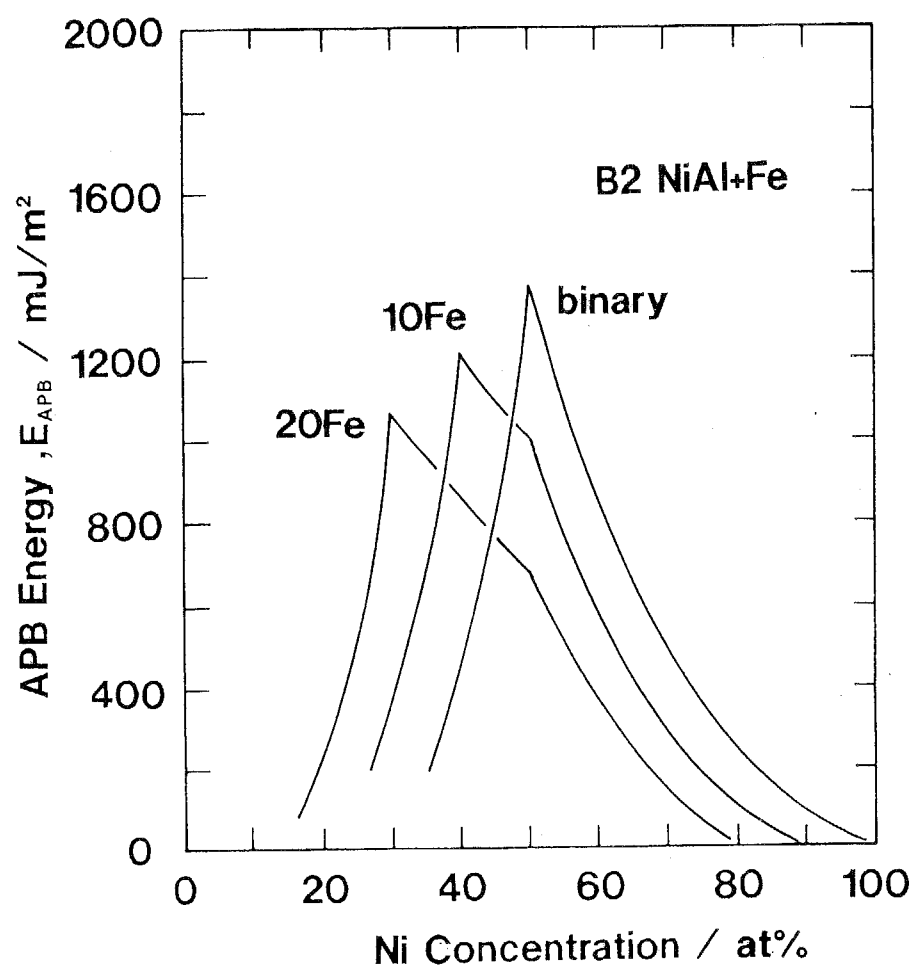


Fig. 4-2 Calculated values of APB energy as a function of composition in NiAl and (Ni,Fe)Al alloys.

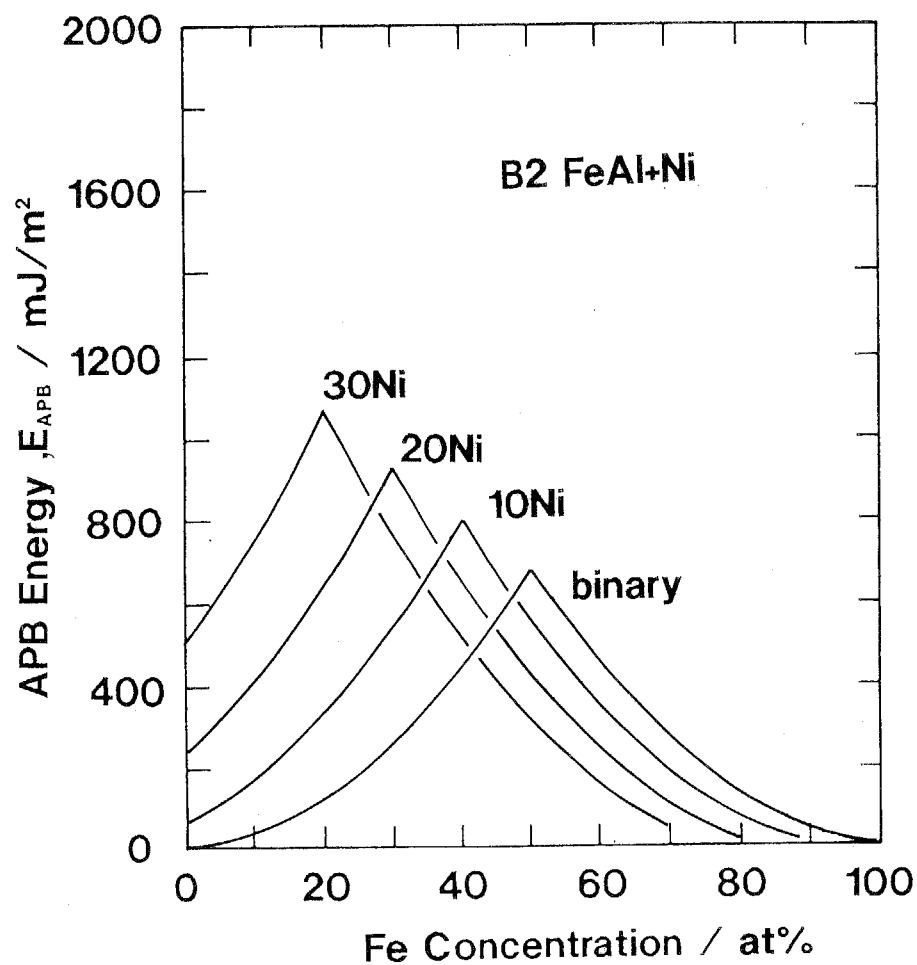


Fig.4-3 Calculated values of APB energy as a function of composition in FeAl and (Fe,Ni)Al alloys.

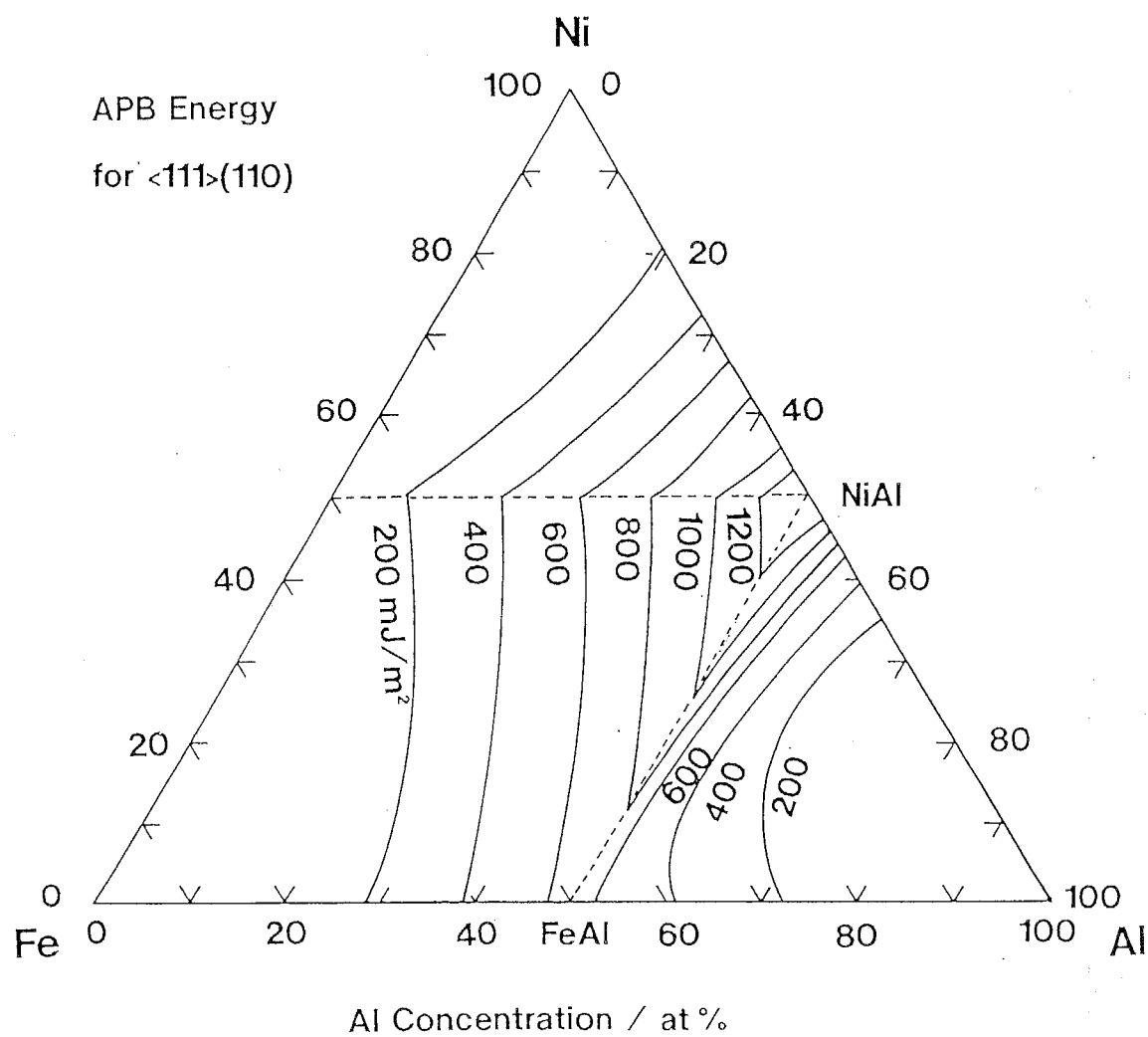


Fig. 4-4 The calculated APB energy contour of B2 (Ni,Fe)Al in the ternary Ni-Fe-Al system.

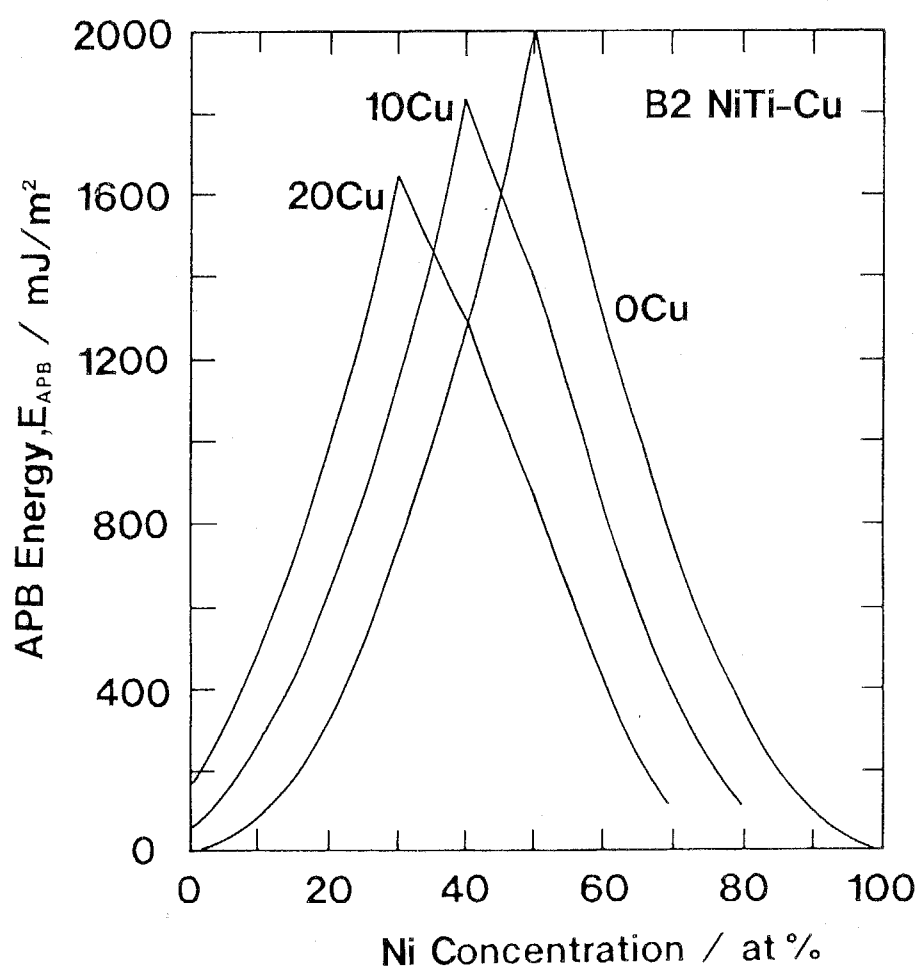


Fig.4-5 Ni concentration dependence of APB energy in B2 NiTi with Cu additions.

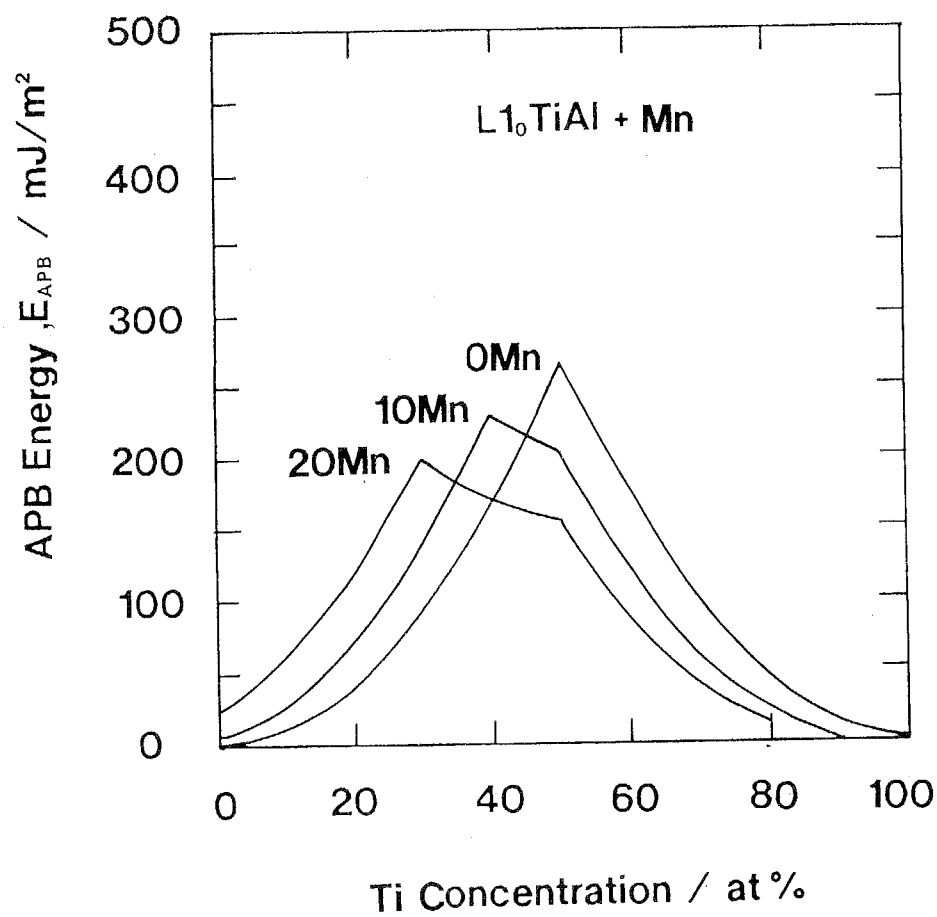


Fig.4-6(a) Ti concentration dependence of APB energy in $L1_0$ TiAl with additions of Mn.

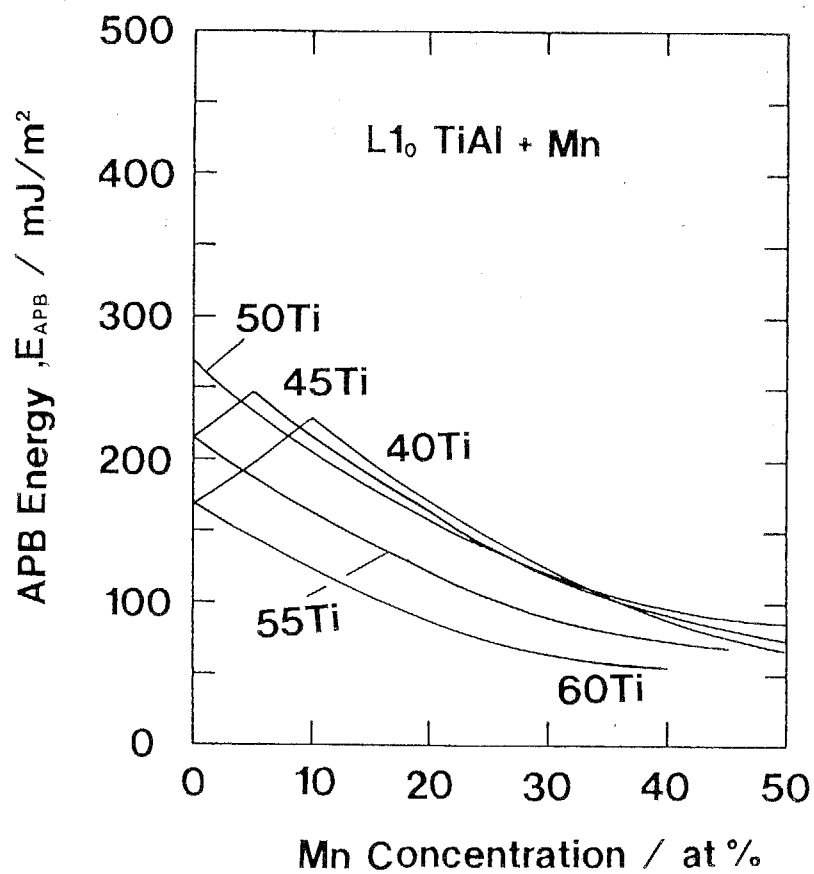


Fig.4-6(b) Mn concentration dependence of APB energy in $L1_0$ TiAl with additions of Mn.

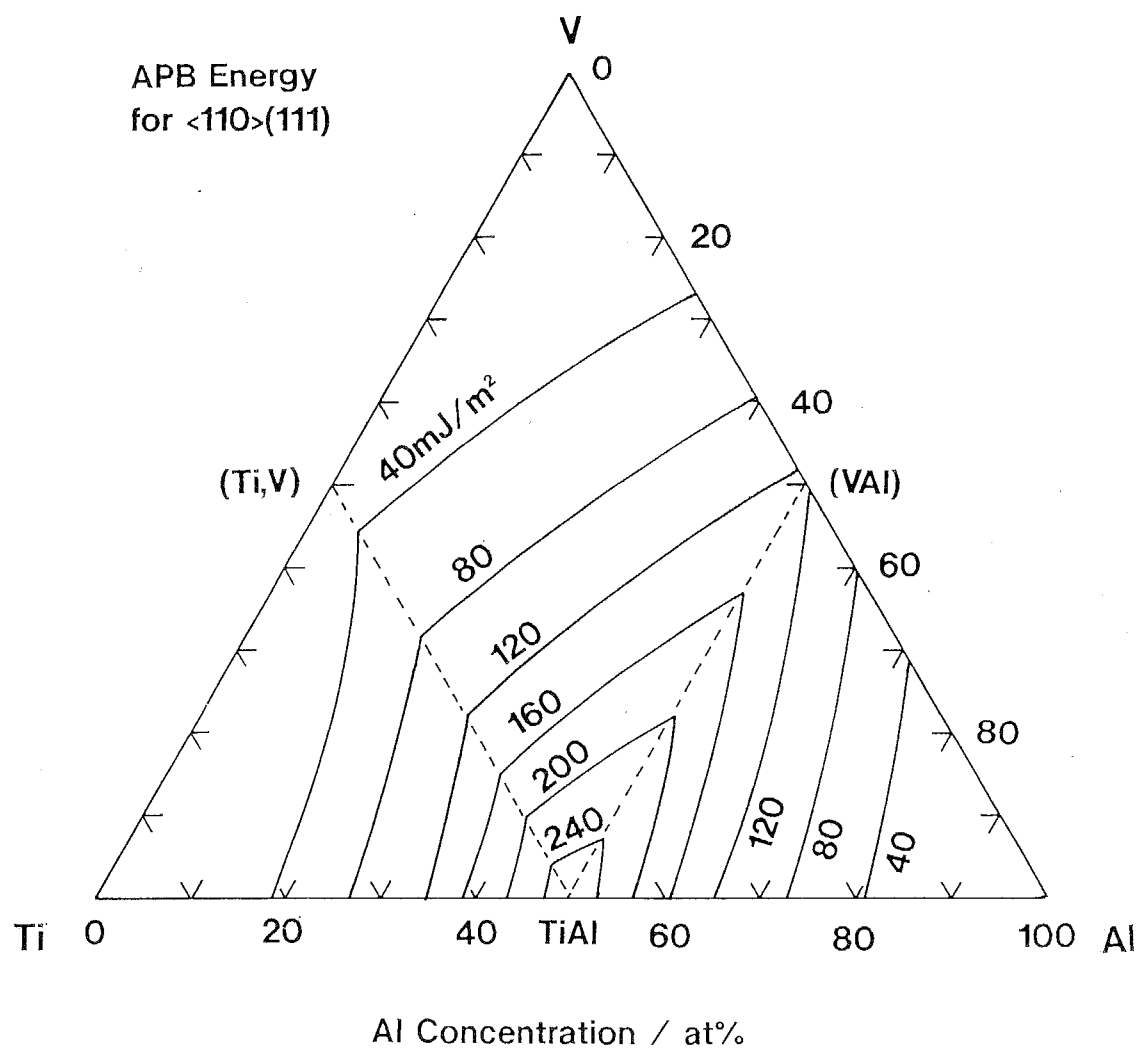


Fig.4-7 The calculated APB energy contour of $L1_0$ TiAl with V additions in the ternary Ti-Al-V system.

型の分解形式が観察される[89CRI]。これは APBE が SISFエネルギーと比較し相対的にかなり高いためであるといえる。また Fig. 4-7より、微量の添加元素により APBエネルギーを大きく変化させることは困難であると考えられる。

e) $L1_2$ 型金属間化合物の APBエネルギー

$L1_2$ 型金属間化合物の多くは強さが温度上昇と共に増加するという、いわゆる Kear-Wiltsdorf 機構による強度の正の温度依存性を有する[62KEA]。この現象は APB エネルギーの異方性によるとされる。この機構の説明を簡単に行う。 $L1_2$ 型金属間化合物中の転位が APBタイプの分解をする場合、その規則格子部分転位はさらにショックレータイプの分解をする。このショックレー部分転位間には CSF (Complex Stacking Fault) が形成する。CSFがある長さ以上に収縮すると、APBエネルギーは $\{111\}$ 面よりもすべり面でない $\{100\}$ 面の方が低いために、転位は交差すべりを起こす。このように $\{100\}$ 面上に拡張した転位はすべり運動ができず、活動転位数が減少し、変形応力が上昇する。転位の収縮の頻度は温度に依存するため、温度上昇にともない変形応力が上昇する。これを Kear-Wiltsdorf機構という。また通常の負の強さの温度依存性を有する $L1_2$ 型金属間化合物も多く[82SUZ]、この場合の転位の分解形式は SISF型といわれる。このように $L1_2$ 型では APB型と SISF 型の両者が存在する。従って $L1_2$ 型では APBと SISFの転位の分解におよぼす効果はかなり競合している状況と考えられる。規則化エネルギーが同じ場合には、(4-5)及び (4-7)式から $L1_0$ 型の APBEは $L1_2$ 型の 2倍であることがわかる。したがって $L1_2$ と $L1_0$ 型の SISFのエネルギーがほとんど変わらなければ、 $L1_0$ 型では APB型の分解をすることは無いといえる。

Ni_3Al の APBEは Veyssiere らにより TEM による精力的な実測が行われているが、その値は $111 \pm 15 \text{ mJ/m}^2$ [86DUI]から 250 mJ/m^2 [89KOR] までかなりの差がある。この理由は、(1)転位間距離の見積の誤差の割合が大きいこと、(2)転位間の反発力を弾性論により求めてること、(3) 温度は考慮しても組成を考慮している研究がほとんど無いこと、などが挙げられる。本計算によれば Ni_3Al の APBEは 120 mJ/m^2 程度であるため(Fig. 4-8(a))、実験結果とよく一致していると考えられるが、より多くの正確な実験報告が必要である。

Fig. 4-8(a), (b)に Ti 添加 Ni_3Al の APBEの組成依存性を示す。Fig. 4-9に示す Ni-Al-Ti 3元状態図が示すように、Tiは Ni_3Al に多量に固溶する。さらに Ni_3Al の包晶反応をなくし、強度を増加させる元素として Tiは大変重要である[87MIU]。Fig. 4-10 は Ni-Al-Ti 3元系組成における APBE の等高線を示す。Ti添加により APBEは減少するが、 Ni_3Ti に近づくと逆に上昇する。 $\{100\}$ 面の APBE が相対的に低くかつ K-W 機構の起こる頻度が $\{111\}$ 面の APBEにのみ依存すると仮定する、

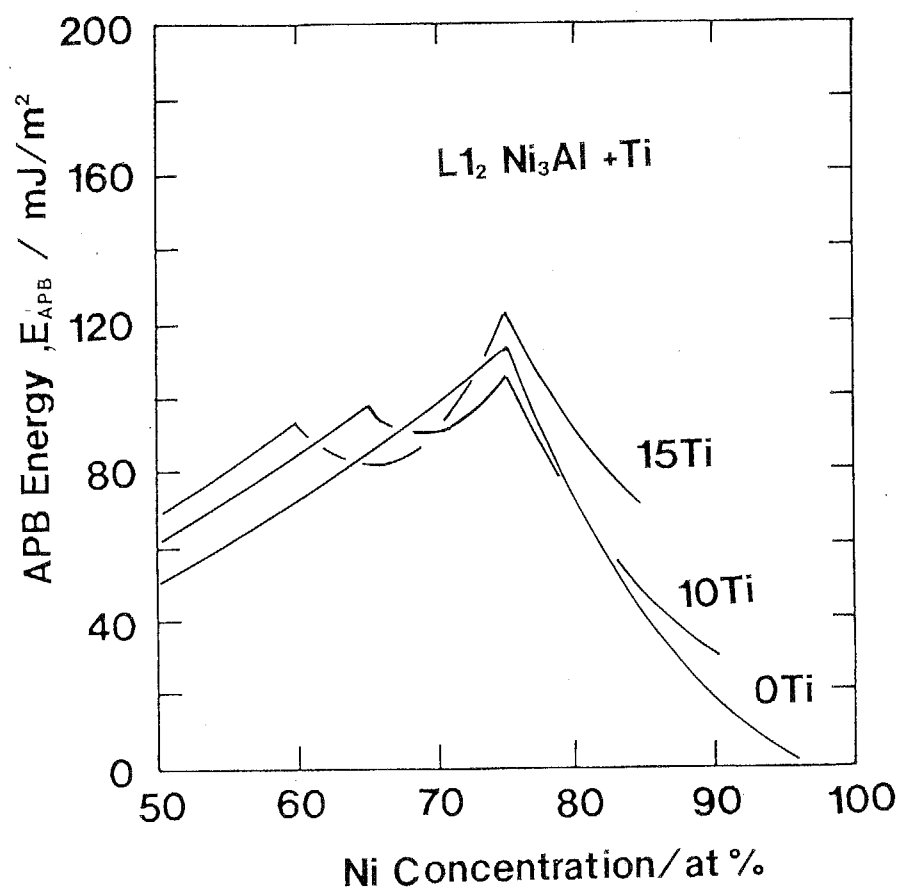


Fig.4-8(a) Ni concentration dependence of APB energy in $L1_2 \text{ Ni}_3\text{Al}$ with additions of Ti.

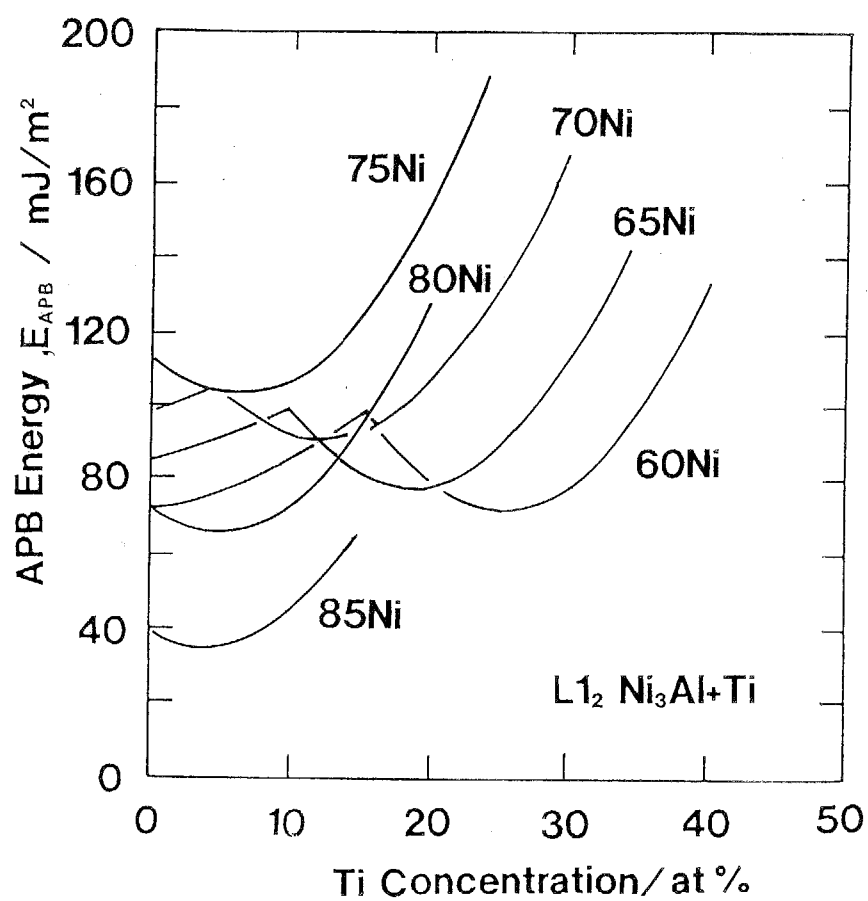
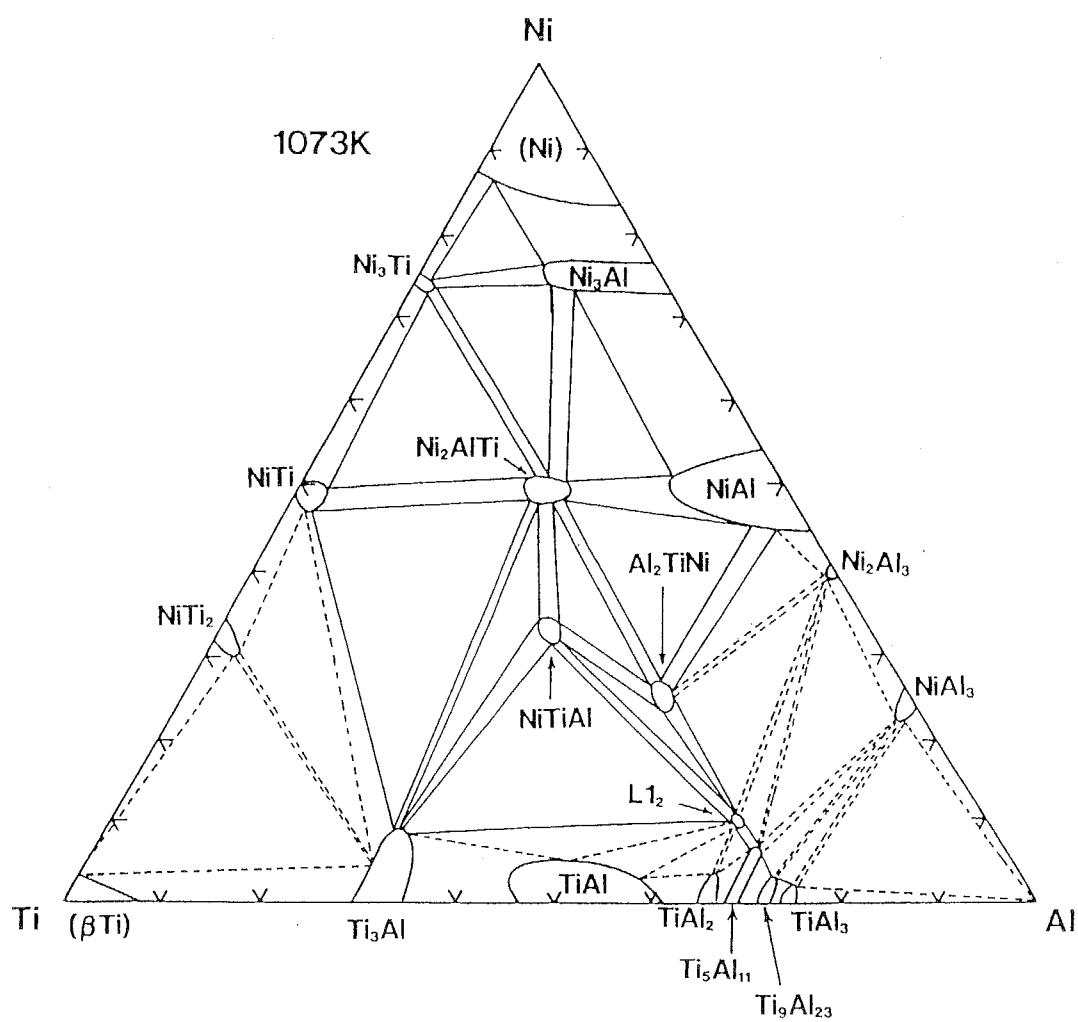


Fig. 4-8(b) Ti concentration dependence of APB energy in $L1_2 \text{ Ni}_3\text{Al}$ with additions of Ti.



Raman, Schubert (1965)

Fig. 4-9 The Ni-Al-Ti ternary phase diagram at 1073 K.

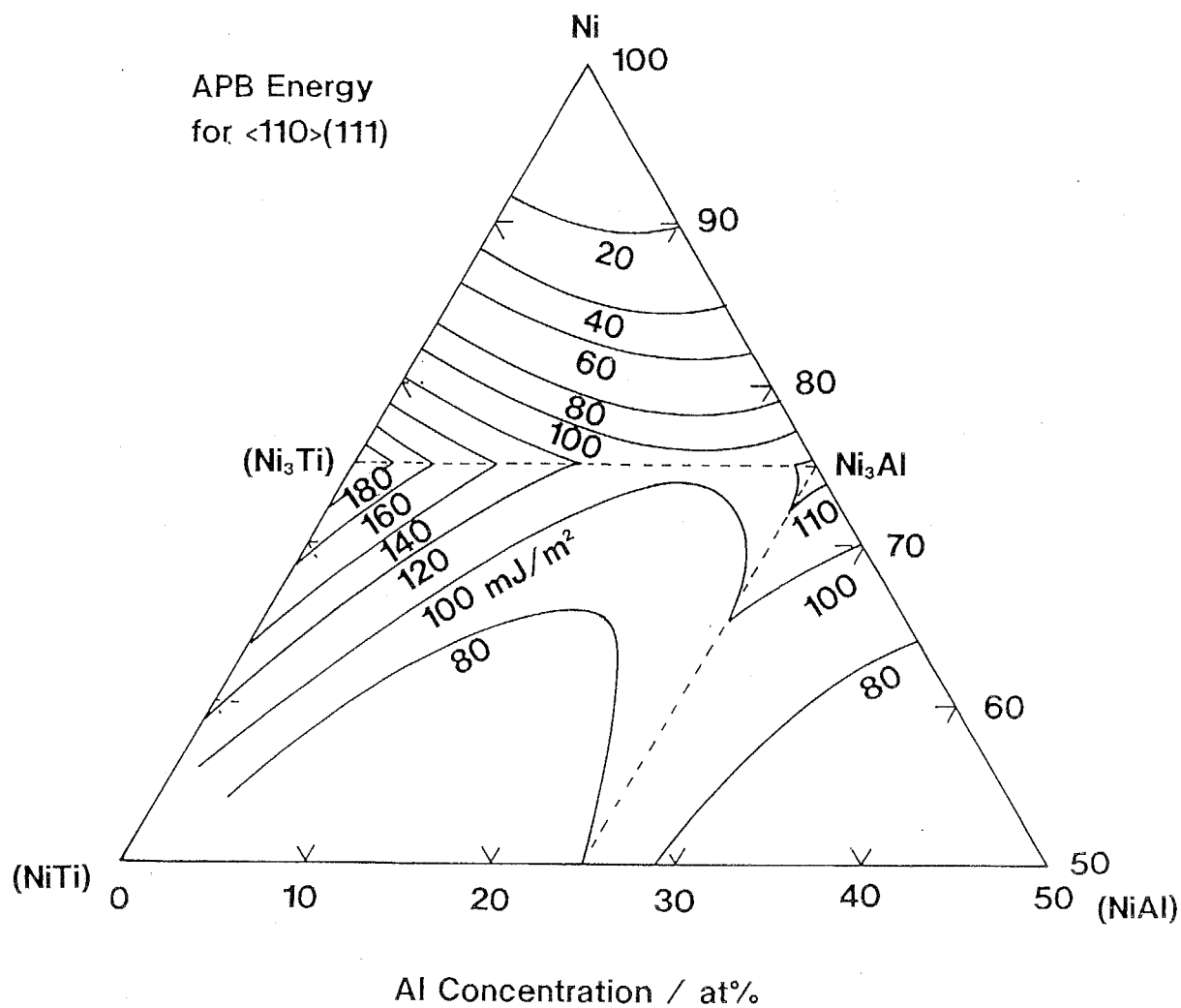


Fig. 4-10 The calculated APB energy contour in the ternary Ni-Al-Ti system.

{111}面の APBEを低くすることで転位の交差すべりの頻度を小さくできる。ここで {100}面の活動応力がほぼ温度に依存しないとすると、より高温まで {111}すべりをもたらすことが可能となり、強さのピークとなる温度が高温側にずれることになる。すなわちより高温強度を有する金属間化合物の作成が可能である。本手法はこのような場合の材料設計手法として適している。

f) $D0_{19}$, $D0_{22}$ 型金属間化合物の APBエネルギー

Fig. 4-11は $D0_{19}$ 型 Ti_3Al の APBEの Ti濃度依存性をよび Nb添加の影響を示す。また Fig. 4-12 に $TiAl$ の APBE の組成依存性を Ti-Al-Nb 3元組成図上に等高線として示す。Nbは Ti_3Al の延性を改善する元素として知られる[89TSU]。 Ti_3Al の APBEは 130mJ/m^2 であることが予測されるが、規則-不規則変態を有することもあり、実験による測定は無いようである。

Fig. 4-13から Fig. 4-16にそれぞれ Cu, Cr, Pd, Mnを添加元素とする $D0_{22}$ 型金属間化合物 Al_3Ti の APBEを 3元組成図上に等高線として示す。 Al_3Ti は存在組成領域に幅を持たない line-compoundであり、ほとんど塑性変形を示さない。しかし最近 10at%程度の添加元素により結晶対象性がよい $L1_2$ 型に変換できることが報告され、盛んに研究が行われつつある。ここに示した添加元素はすべて Al_3Ti を $L1_2$ 型に変換するものである。このためむしろ $L1_2$ 型の APBEを示しているといった方がよいかも知れない。これらの添加元素は第三章の計算によれば両サイト置換型であるが、状態図からはより Alと置換することがわかる[91MAB]。それぞれ添加元素が 10at%程度の $L1_2$ 相存在組成における APBEは $120\text{--}160\text{ mJ/m}^2$ 程度である。これは TEMによる実験値とよく一致する[92WAT]。また APBEが Ni_3Al と同程度であり、 Al_3Ti においては $D0_{22}$ 相と $L1_2$ 相の安定性が近いことから Al_3Ti が示す強さの正の温度依存性は Kear-Wilisdorf 機構によるのではないかと考えられるが、その詳細に付いては未だ解ってはいない。しかし K-W機構によるのであれば先の Ni_3Al 同様ピーク温度を制御できる可能性もある。

g) すべり系の APBEの依存性

Fig. 4-2より 2元系 $NiAl$ では Al過剰なほど急激に APBEが減少することが予測される。しかしこのことは、 $NiAl$ ではAl過剰な場合に $\langle 111 \rangle$ すべりが起こり易いということを意味するものではない。すなわち組成的空孔によるひずみは最密方向である $\langle 111 \rangle$ が最も大きく、転位の運動に大きな障害となためである。そして原子半径の大きな Alが接近している $\langle 100 \rangle$ 方向にはあまり障害とならないと考えられる。これは空孔を含む格子は単純立方格子と見なせることから推測できる。したがって Al過剰な場合は APBエネルギーによらず $\langle 100 \rangle$ すべりであると考

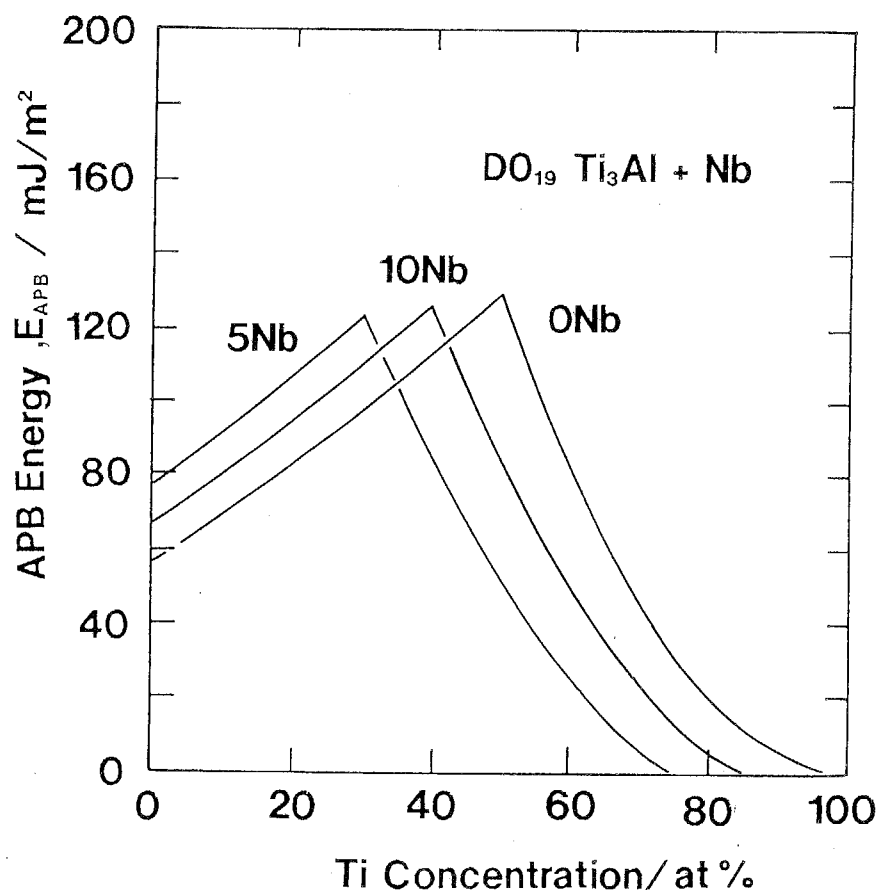


Fig. 4-11 Ti concentration dependence of APB energy in $\text{DO}_{19} \text{Ti}_3\text{Al}$ with additions of Nb.

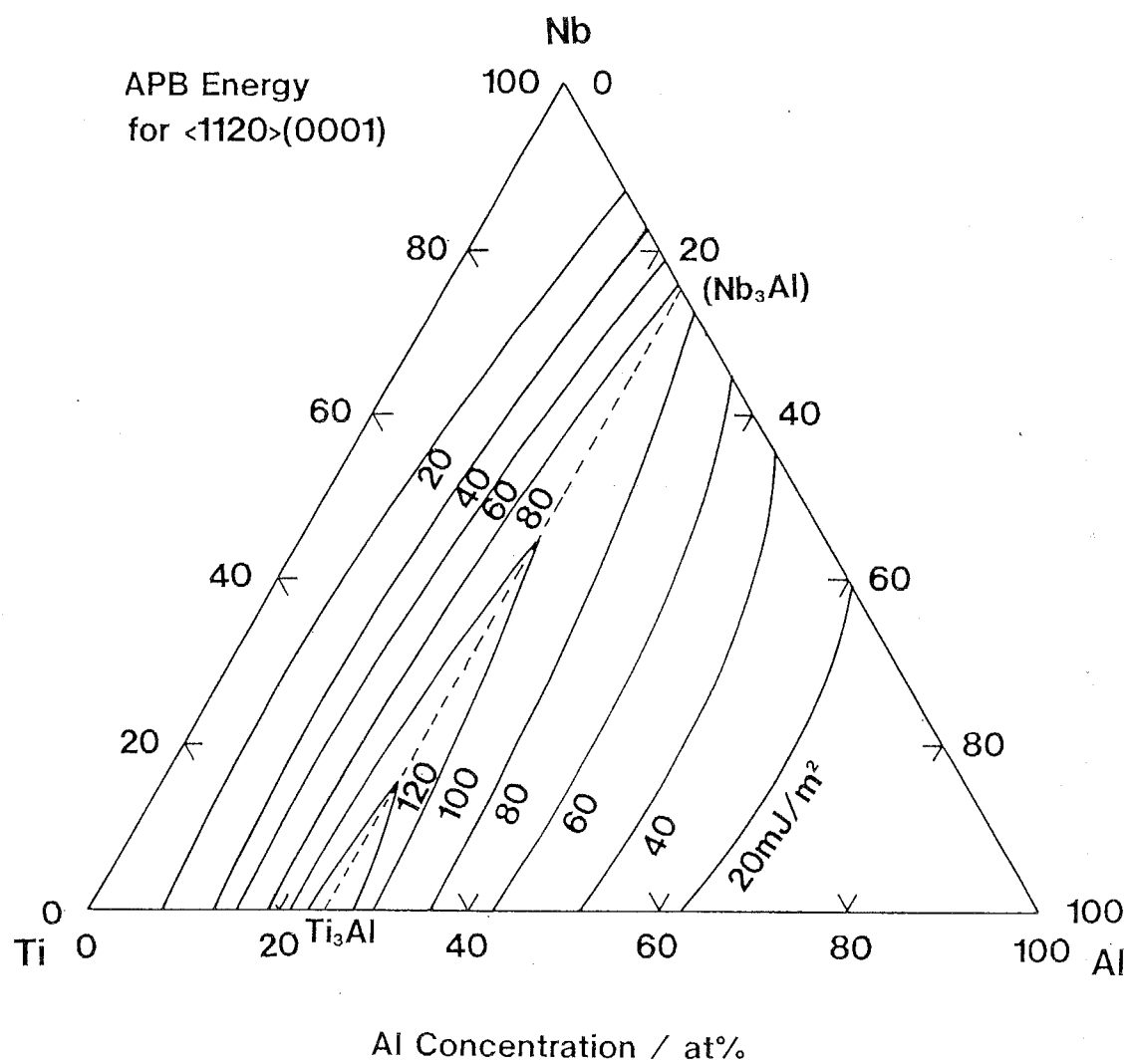


Fig. 4-12 The calculated APB energy contour in the ternary Ti-Al-Nb system.

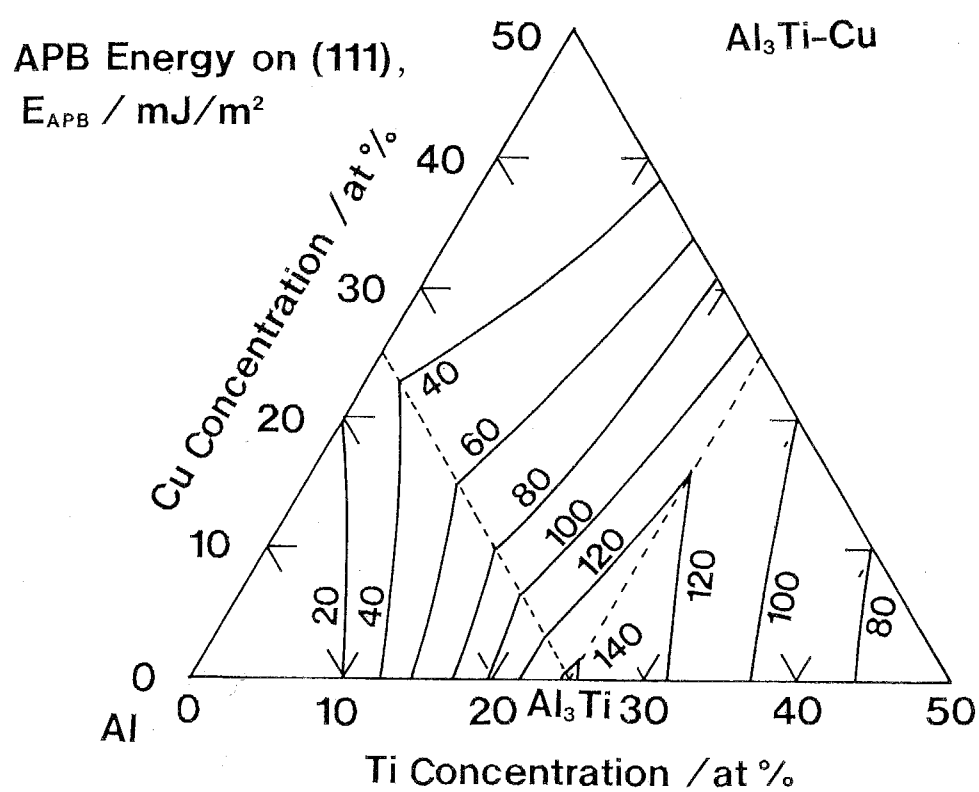


Fig. 4-13 The calculated APB energy contour in D0₂₂ Al₃Ti with additions of Cu.

APB Energy on (111),
 $E_{\text{APB}} / \text{mJ/m}^2$

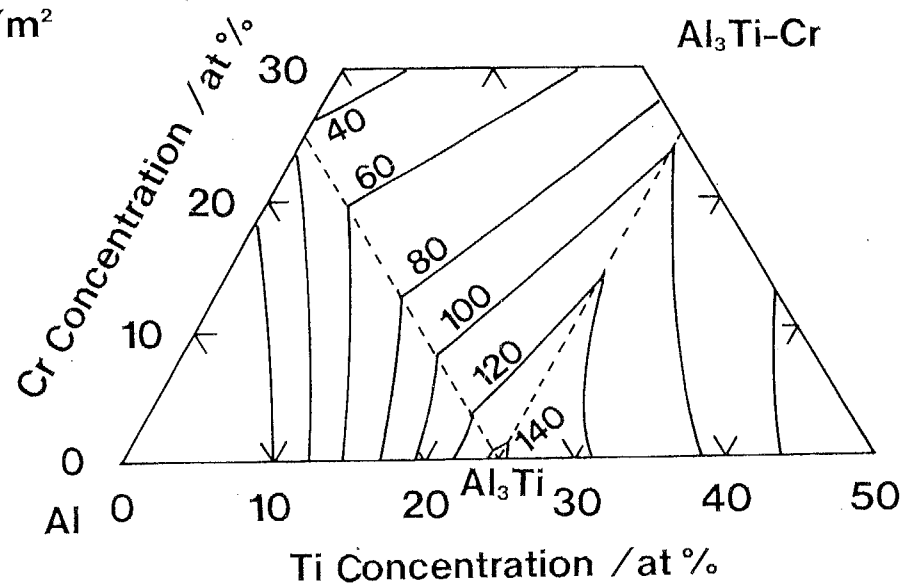


Fig. 4-14 The calculated APB energy contour in D0_{22} Al_3Ti with additions of Cr.

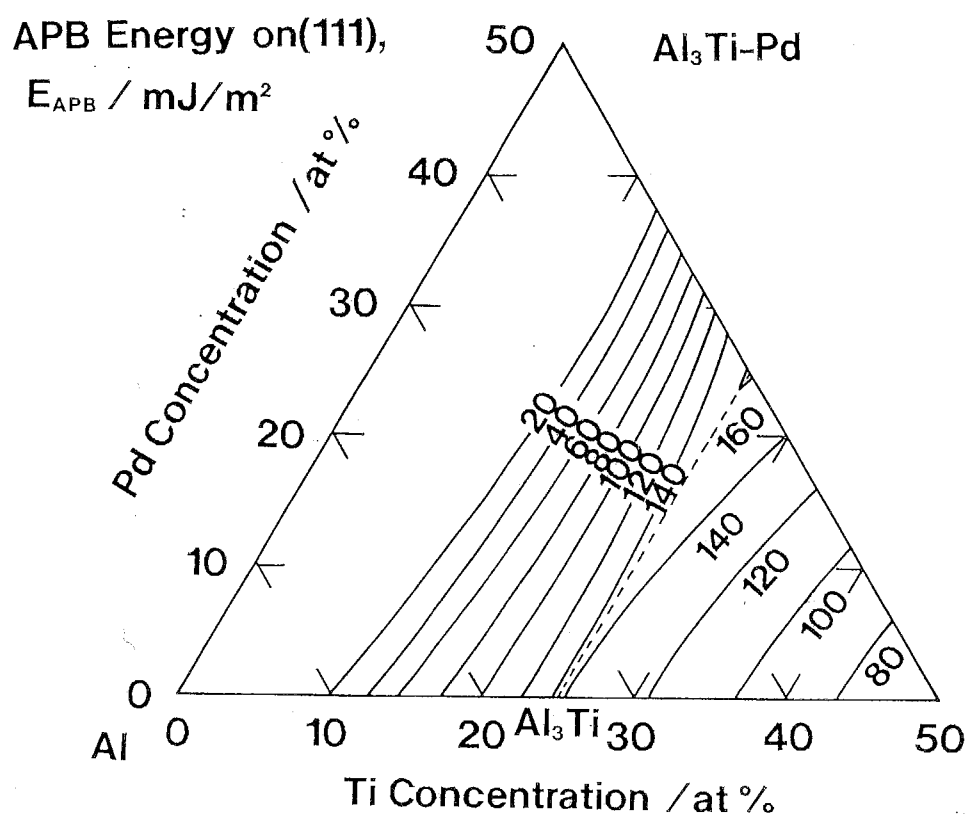


Fig. 4-15 The calculated APB energy contour in D0_{22} Al_3Ti with additions of Pd.

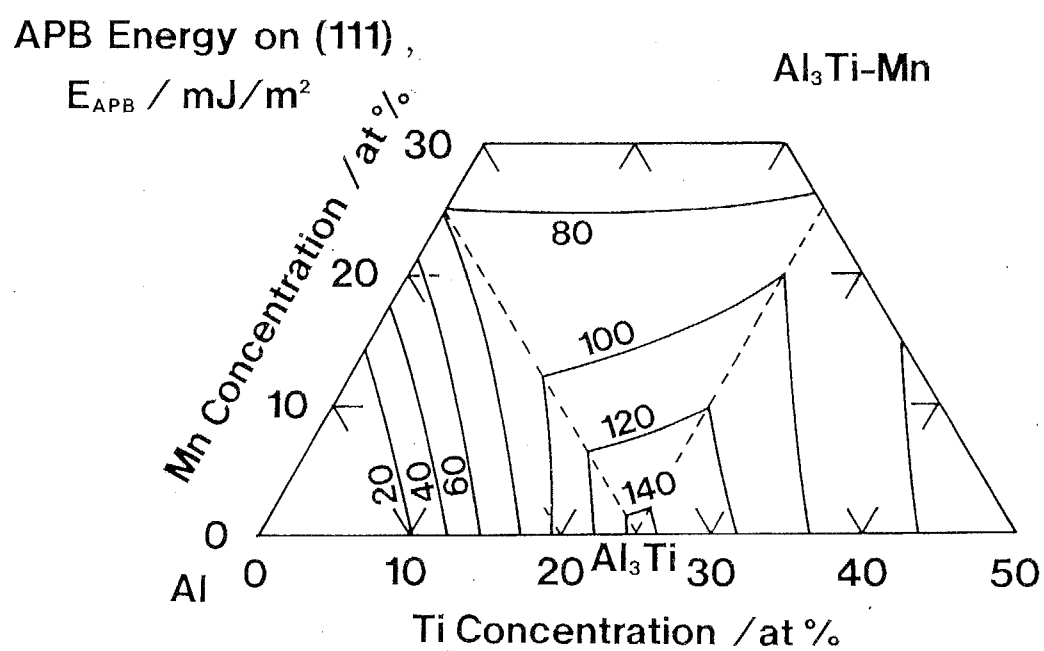


Fig. 4-16 The calculated APB energy contour in D0₂₂ Al₃Ti with additions of Mn.

えられる。つまり本計算によりすべり系の推移が予測できるのは Al不足側のみである。

NiAl のすべり方向は $\langle 100 \rangle$ 、FeAl では $\langle 111 \rangle$ であり、NiAl-FeAl擬 2元系上ではすべり系が変化することが TEM観察により調べられている[91PAT]。彼らは 40 at%Alに固定した B2 (Ni, Fe)Al 連続固溶体のバーガースベクトルを調べ、10at% Niの合金が $\langle 111 \rangle$ および $\langle 100 \rangle$ すべりを有することを報告している。この結果よりすべり系の変化を APBE にのみ依存すると考えるならば、Fig. 4-4より APBEが 500-700 mJ/m²程度の時に遷移を起こすと考えられる。これ以下の APBEではすべりは $\langle 111 \rangle$ であり、計算により $\langle 111 \rangle$ すべりが起こる組成を予測できる。すなわち組成を調整することで APBE を制御することにより多結晶の変形に必要な von Mises の条件を満たすようにすべり系を変化させることが可能と考えられる。次章ではこの考えに基づき実際の合金開発を行う。

また APBタイプの転位の分解を起こさない L1₂型金属間化合物についても、添加元素のコントロールにより APBタイプに変化させることが可能であると考えているが、この点に関しては実験による確認が必要である。いずれにせよ、過去に APBEをコントロールする目的で材料設計を行ったケースは存在しないが、直接転位の活動に影響を及ぼすため、有効な材料設計手法であるといえる。

4-3 高比強度高温材料としての B2型金属間化合物 (Ni, Fe)Alへの適用

4-3-1 B2型 (Ni, Fe)Alに対する従来の研究と本章の目的

a) B2型 NiAlに関する従来の研究

B2型金属間化合物 NiAl 単相合金を耐熱構造用材料として使用するための研究が盛んに行われつつある。この理由は(1) NiAlの融点が化学量論組成において約1940K と高いこと、(2) 高い規則化エネルギーを持つ Berthollide型化合物であるため融点までB2構造が安定して保たれること、(3) 組成域が広いため材料設計が可能であること、(4) Al量が多く密度が低く、そのため比強度に優れること、(5) 多量のAlのため酸化により十分な量の緻密なアルミナを生成し、耐酸化性にも優れること、などが挙げらる。

しかし NiAlの変形応力は、室温において1000MPaに達するほど高いが[66BAL1, 68PAS]、高温になるにつれて大きく低下し、またクリープ強度も低いことが問題となる[67HAG]。このため高温構造用材料として NiAlを用いるためには高温強度の改善が不可欠である。しかしながらこの合金が構造用材料として実用に至らない最大の原因は、加工性の悪さ、すなわち室温延性の欠如による。すでに述べたようにB2型金属間化合物のすべり方向は、最密方向である $\langle 111 \rangle$ から順に $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ の可能性が高い。延性を有する FeCo, FeAl 等では $\langle 111 \rangle$ 方向にすべることが報告されている[81UMA, 82YAM]。一方 NiAlで実際に観察されているすべり系は $\langle 100 \rangle \{110\}$, $\langle 100 \rangle \{100\}$, $\langle 110 \rangle \{110\}$ である[66BAL2, 67WAS]。しかしこれらのすべり系では、多結晶体が塑性変形するための独立した 5つ以上の活動すべり系を必要とするという von Mises の条件は満たされず[63COP, 66BAL2]、このため NiAl多結晶体は延性に乏しいとされる。したがって現在までの延性化の研究は、主に NiAlへの第三元素の添加[91GOL, 91SUS]、あるいは γ' (Ni₃Al)相などを析出させた 2相化により[72RUS, 90OCH, 90PAN, 91NOE]、延性、強度の改善を試みている。

b) B2型 FeAlに関する従来の研究

NiAlと同じ B2 型金属間化合物である FeAl も組成幅が広く、比較的延性が良好であり、低密度高融点で、原材料が鉄とアルミニウムと最も安価かつ普遍的な金属であることもあり、Tiの代替材料として多くの研究がある[58KAY]。組成にもよるが、その塑性ひずみは 8% 前後にも達し、室温加工も期待できる[63SSAI]。しかし FeAlの高温強度は NiAlよりも低いレベルにある[84WHI]。また Al量が多いにもかかわらず耐酸化性が良くないために、耐環境性を問題とする研究も多い[90LIU, 91LIU]。これらの改善策として添加元素の効果が主に研究されており、強度上昇には B[91LEF]、耐酸化性改善には Crの効果が大きいとされる[91MUN]。

c) B2型(Ni, Fe)Al連続固溶体合金における従来の研究

この2種の合金 NiAlと FeAl は、Fig. 4-17に示す Ni-Fe-Al 3元状態図上において広範囲な連続固溶体を形成する[51BRA]。この連続固溶体では、機械的性質が NiAlから FeAlに連続的に変化すると考えられるため、NiAlの優れた強度や耐酸化性といった特性を持ち、かつ FeAlのもつ延性特性を併せ持つ B2单相合金がこの連続固溶体中に存在する可能性は大きい。この連続固溶体 B2型(Ni, Fe)Alについての研究は数少く、現在までの研究には格子定数[39LIP]や拡散係数変化の測定[76MOY]などがあるだけである。Fig. 4-18に 2元系 NiAl, FeAlの硬度の組成依存性を示す[56WES]。第一章でも議論したが、NiAlの場合 Al過剰側では空孔型欠陥が生成し、非常にもろいことが知られている[62PAS]。FeAl は通常の化合物とは異なり、Fe過剰側に組成がずれるほど硬度が低下するという特異な現象を示す。しかしこの原因はいまだ明かではない。さらに NiAl は化学量論組成において最も延性に優れるが、一方 FeAlはFeが過剰なほど延性に富む[87CRI]。またクリープ特性、降伏強度などの機械的性質に関する研究は 50at%Alの合金に限られている[85RUD]。このデータを Fig. 4-19 に示す。この図によれば、(Ni, Fe) 50Al合金は低温では Fe過剰なほど、また高温では Ni過剰なほど強度が高い。

e)本章の目的

上記の 1)-5)より B2型(Ni, Fe)Al連続固溶体を高温構造用材料とする場合、欠陥構造による強度および延性の改善が計れ、かつ融点あまり下がらない組成は、化学量論組成より Al不足側の合金と考えられる。

本章では Ni-Fe-Al 3元組成図上に広範囲な連続固溶体を形成する B2型金属間化合物 (Ni, Fe)Al の機械的性質を明らかにし、APBE の制御すなわち移動するすべり系の制御による高温構造用材料としての材料設計の可能性を試みる。このため高強度および室温延性が期待できる Al 不足側合金を系統的に溶製し、圧縮試験により強度、延性に対する温度および組成依存性の影響について研究を行う。

4-3-2 実験方法

溶解原料として純度 99.9%の電解 Ni、99.99%の電解 Al、99.9%の電解 Feを用いた。目的とする組成に配合後、アーク溶解炉を用いて溶解を行った。アーク溶解はアルゴン雰囲気中で行い、ボタン状のインゴットを作製した。溶解量は 1個につき 20g前後である。均一な組成を得るためにインゴットの凝固-再溶解を10回程繰り返した。溶製したインゴットの溶解前の配合重量と溶解後の重量を測定した結果、重量変化が 0.1%以下であったので化学分析は行わず、配合組成を組成値として使用した。

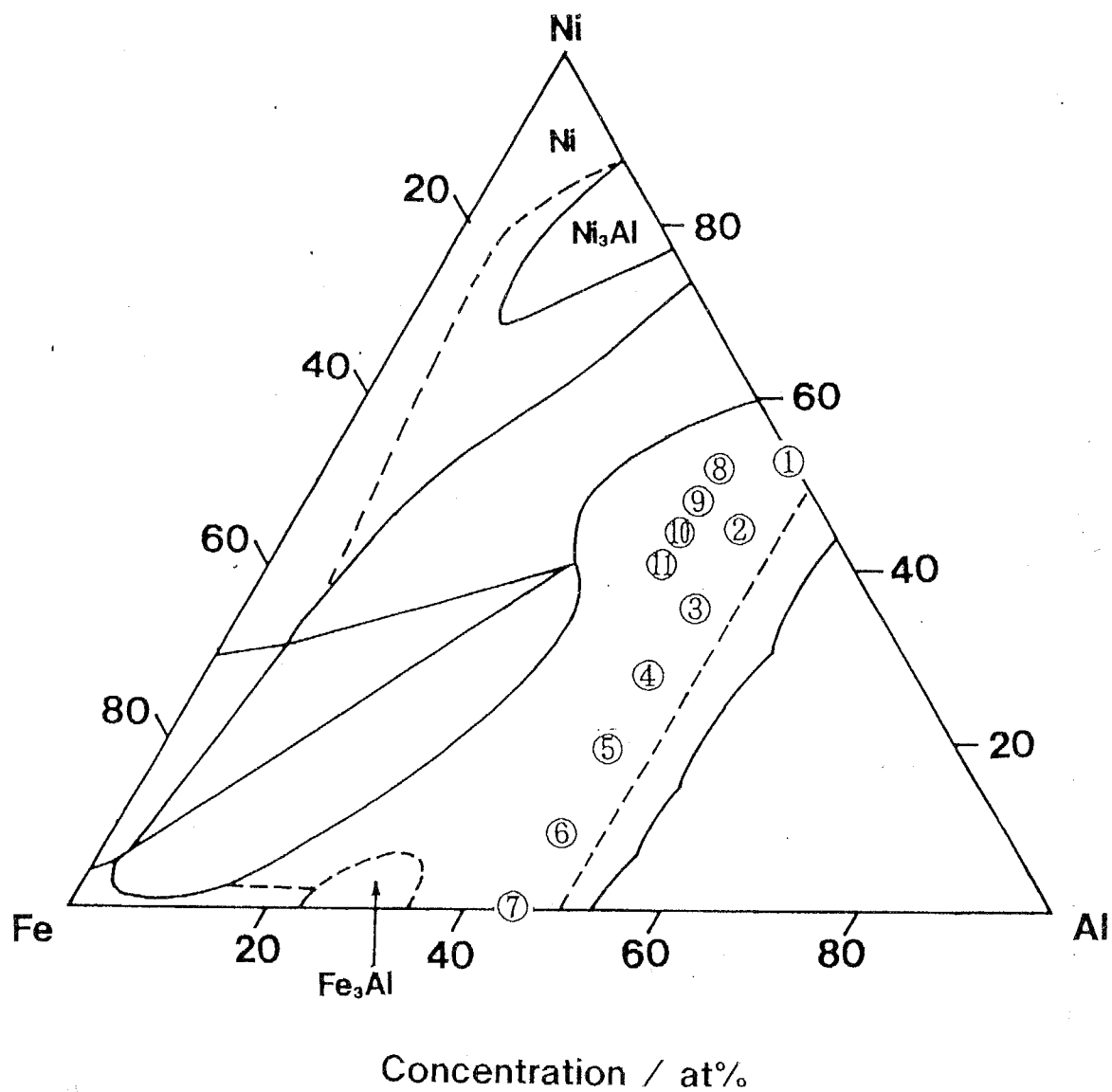


Fig. 4-17 The Ni-Fe-Al ternary phase diagram at 1023K showing the compositions of alloys investigated :

- ① Ni₄₅Al, ② Ni₉Fe₄₅Al, ③ Ni₁₈Fe₄₅Al, ④ Ni₂₈Fe₄₅Al,
 ⑤ Ni₃₆Fe₄₅Al, ⑥ Ni₄₅Fe₄₅Al, ⑦ Fe₄₅Al,
 ⑧ Ni₁₀Fe₄₀Al, ⑨ Ni₁₅Fe₄₀Al, ⑩ Ni₂₀Fe₄₀Al, ⑪ Ni₂₅Fe₄₀Al

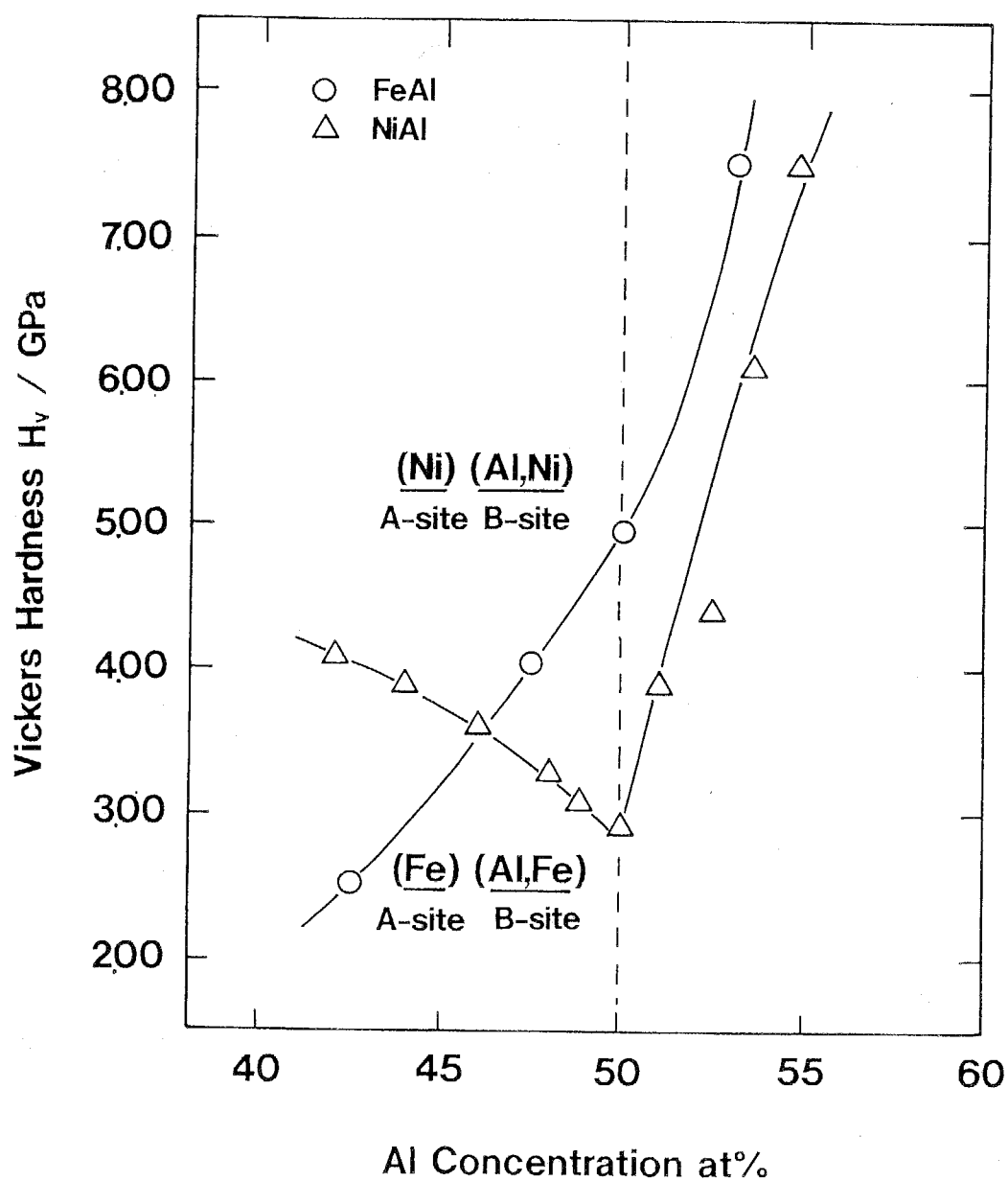


Fig.4-18 Effect of Al concentration on Vickers hardness number at room temperature in NiAl and FeAl binary alloys after Westbrook [56WES].

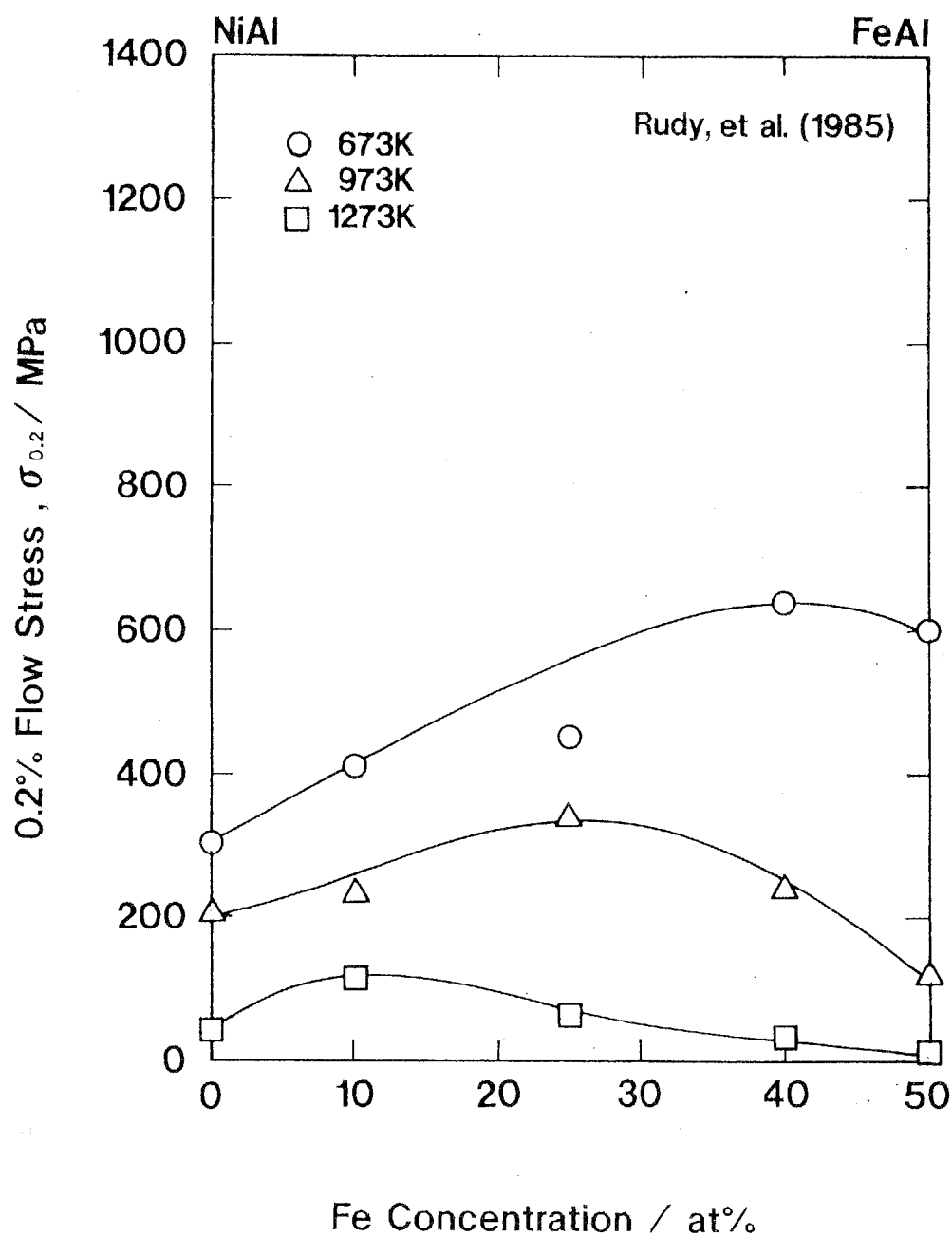


Fig.4-19 Effect of Fe concentration on 0.2% flow stress at 673K, 973K and 1273K in (Ni,Fe)50Al alloys after Rudy [85RUD].

B2 型金属間化合物 (Ni, Fe)Al の Al 不足側の連続固溶体の機械的性質の解明のため、Al 量を 45at% に固定し、55at%Ni から 55at%Ni まで Ni 量を約 9at% おきに变化させた 7 組成を選んだ。またより Al 不足側合金の性質を研究するために、Al 量を 40at% に固定し、60at%Ni-10at%Fe から 35at%Ni-25at%Fe まで約 5at% おきに Ni 量を変化させた 4 組成も作成した。以上の合金組成を Fig. 4-17 の 3 元組成図上および Table. 2-1 に示す。

作製した試料は全てインゴットのまま不透明石英管に挿入し、真空雰囲気で、横型管状カンタル線熱処理炉により 1273K/72h の均質化処理を行った。均質化処理後、過剰空孔の凍結を防ぐために 100K/1h で約 500K まで徐冷を行い [76HUK]、その後室温まで炉冷を行った。

圧縮試験片はインゴットの状態からファインカッターを用いて断面が約 $3 \times 6 \text{ mm}^2$ の直方体に切り出し、その後回転研磨盤により精密に $3 \times 6 \times a \text{ mm}^3$ の直方体とした。この試料をファインカッターにより切断し、 $3 \times 3 \times 6 \text{ mm}^3$ の試験片を作製した。試料作製時に導入される表面加工層を除去するために電解研磨を行った。電解研磨は 95% 酢酸-5% 過塩素酸混合液を用いた。電極は正極にステンレス、負極に白金を用いた。電解研磨により表面からおよそ $25 \mu\text{m}$ までの加工変質層を除去した。

圧縮試験には Shinkoh 製インストロン型試験機 Tom 10000X を使用した。荷重の計測には最大荷重 2t のロードセルを用いた。ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は $\dot{\epsilon} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (クロスヘッド速度 0.5mm/min. に相当) とし、必要に応じてひずみ速度を $10\dot{\epsilon}$ および $1/10\dot{\epsilon}$ とするひずみ速度急変試験を行った。試験温度は室温 (R.T.), 473K, 673K, 873K, 1073K および 1273K の合計 6 点とした。また 473K 以上の高温試験は縦型管状電気抵抗線炉で加熱した。試験雰囲気はすべてアルゴン雰囲気中で行った。試験温度誤差は $\pm 1\text{K}$ 以下である。以上の試験より得られた応力-ひずみ曲線より、降伏応力として 0.2% 流動応力を、加工硬化係数として 1% 塑性ひずみでの値を採用した。

4-3-3 実験結果

a) 機械的性質の温度依存性

圧縮試験より得られた応力-ひずみ曲線から求めた、2 元系合金 NiAl (45at%Al)、FeAl (45at%Al) および 3 元系合金 (Ni, Fe)Al (9at%Fe, 45at%Al)、(Ni, Fe)Al (28at%Fe, 45at%Al) 合金の 0.2% 流動応力の試験温度依存性を Fig. 4-20 に示す。3 元系合金 (Ni, Fe)Al (9at%Fe, 45at%Al) は 7 組成中全温度域にわたり 0.2% 流動応力が最小値をとる組成であり、(Ni, Fe)Al (28at%Fe, 45at%Al) は同じく全温度域にわたりほぼ最大値を示した合金である。B2 型金属間化合物で一般である低温度域での温度上昇に伴う 0.2% 流動応力の急激な低下、中温度域における平坦部 (以下

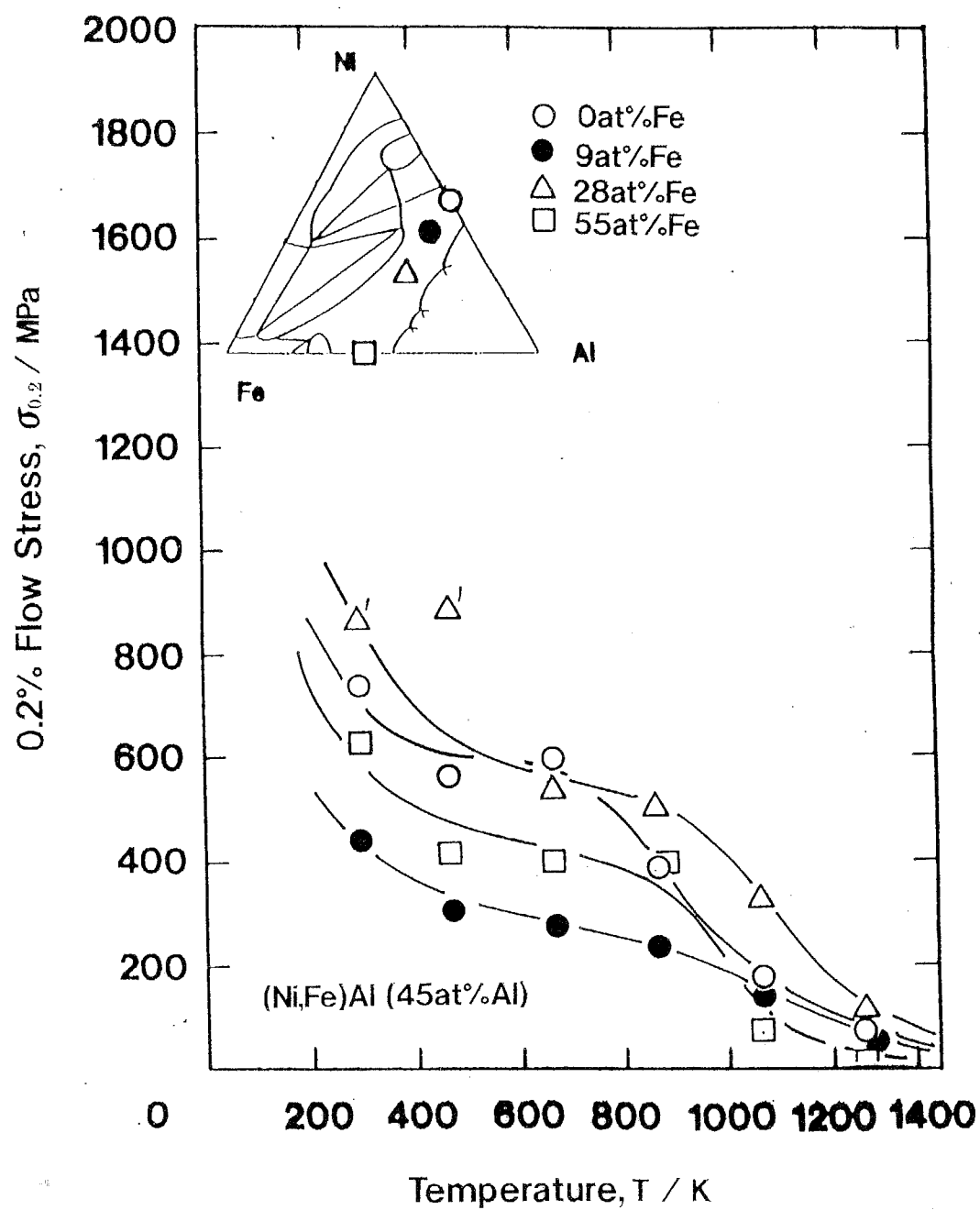


Fig. 4-20 Temperature and Fe concentration dependence of 0.2% flow stress in (Ni,Fe)45Al alloys.

プラトーと呼ぶこととする) が全ての合金で認められた。2元系合金 $\text{NiAl}(45\text{at}\%\text{Al})$ ではおよそ 400K からプラトーとなり、およそ 700K 近辺から再び流動応力の減少する。同様に 2元系合金 $\text{FeAl}(45\text{at}\%\text{Al})$ についても同様な傾向が現れる。プラトーはおよそ 400K から 900K までの温度域で見られ、 $\text{NiAl}(45\text{at}\%\text{Al})$ に比べ高い温度まで続くことがわかる。

しかしこの中温度域での 0.2% 流動応力の平均的な値は $\text{NiAl}(45\text{at}\%\text{Al})$ の 600 MPa に比べ約 400 MPa と若干低い値である。他の 2種の 3元系合金は、共に温度上昇に伴い応力値がゆるやかに減少するが、2元系合金に比べると明瞭なプラトーは現れない。特に $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Al}(9\text{at}\%\text{Fe}, 45\text{at}\%\text{Al})$ の降伏応力値は試験温度に対してほぼ直線的に減少する。

Fig. 4-21 に先の4組成の合金の応力-ひずみ曲線から得られた1%永久ひずみ量での加工硬化係数の試験温度依存性を示す。加工硬化係数の試験温度依存性の全体的な傾向は、室温から 600K 近辺まで温度上昇にともない緩やかに減少し、次に 1100K 近辺まで急激に減少し、さらに高温では再び緩やかに減少する。加工硬化係数の組成依存性は明確に現れない。

b) 機械的性質の組成依存性

Fig. 4-22 は 2元系合金 $\text{NiAl}(45\text{at}\%\text{Al})$ と $\text{FeAl}(45\text{at}\%\text{Al})$ を含む $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Al}(45\text{at}\%\text{Al})$ 3元系合金 7組成の各試験温度における 0.2% 流動応力の組成依存性を横軸として Fe の原子濃度で示した図である。試験温度上昇に伴い全組成において強度は減少する。また連続固溶体 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Al}(45\text{at}\%\text{Al})$ 3元系合金において強度の極大と極小を示す組成が存在することが明かである。室温から 873K までは強度の極小値を示す合金は $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Al}(9\text{at}\%\text{Fe}, 45\text{at}\%\text{Al})$ である。しかし 873K 以上では $\text{FeAl}(45\text{at}\%\text{Al})$ が最小値を示す。極大値となる組成は試験温度にも依存するが、Fe 濃度として 27~45at% の範囲に存在し、全試験温度域にわたり 2元合金 $\text{NiAl}(45\text{at}\%\text{Al})$ の強度を上回る。

Fig. 4-23 は各試験温度における 1% ひずみでの加工硬化係数の組成依存性を示した図である。しかしこの図からでは加工硬化係数と組成の間に相関は得られない。

Fig. 4-24 は Fig. 4-22 を 3次元的に示した図であり、試験温度を奥手方向、合金組成を横軸、0.2% 流動応力を縦軸に示した。どの合金組成でも低温域では温度上昇にともない強度が大きく減少し 500K から 900K 位の中温度域でプラトーを示し、高温域で再び減少する様相を示す。この図において Fe 量 9at% において強度が極小値を示すことが明瞭にわかる。

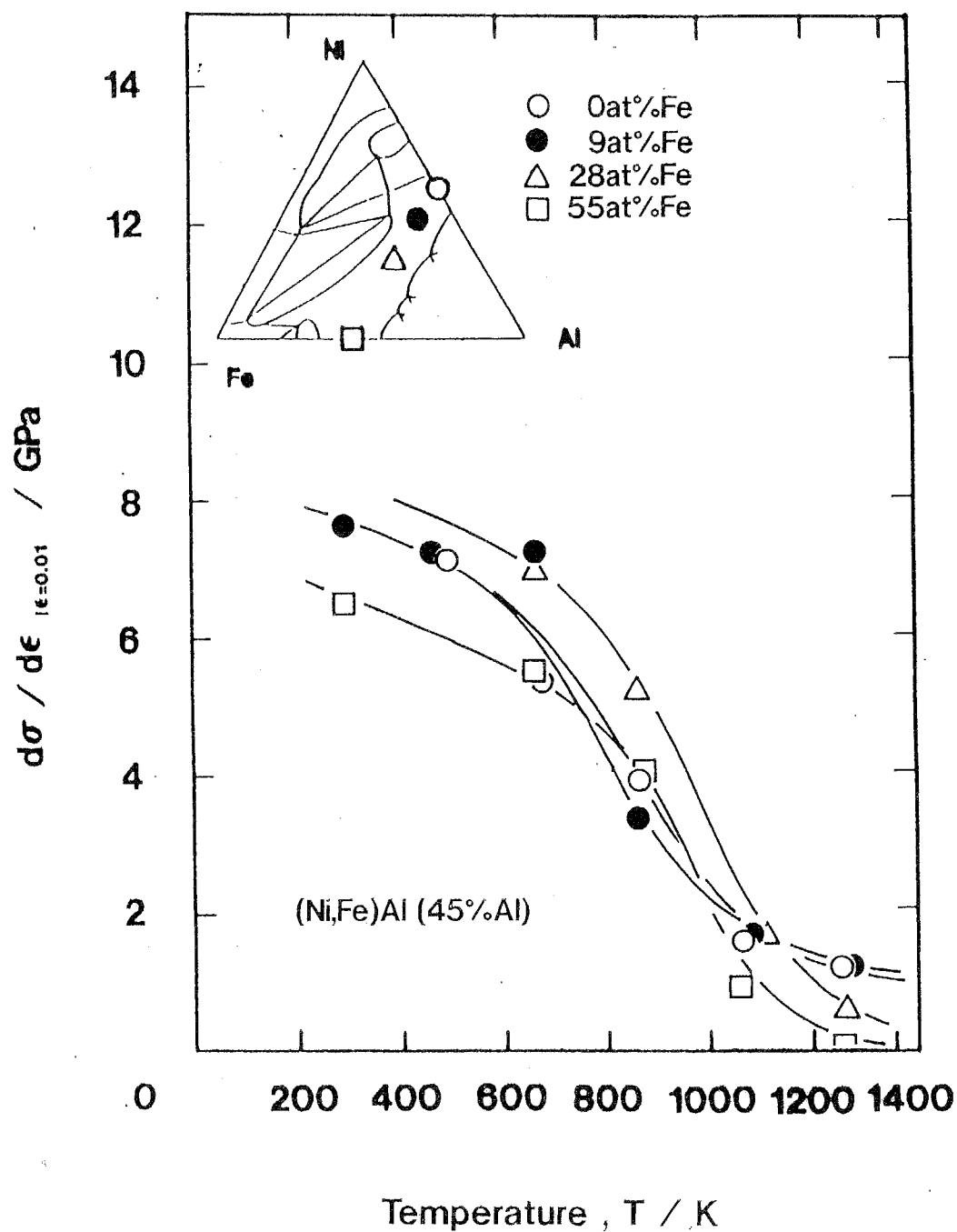


Fig. 4-21 Effect of Fe concentration of work hardening coefficient at $\epsilon=0.01$ in (Ni,Fe)45Al alloys at various temperatures.

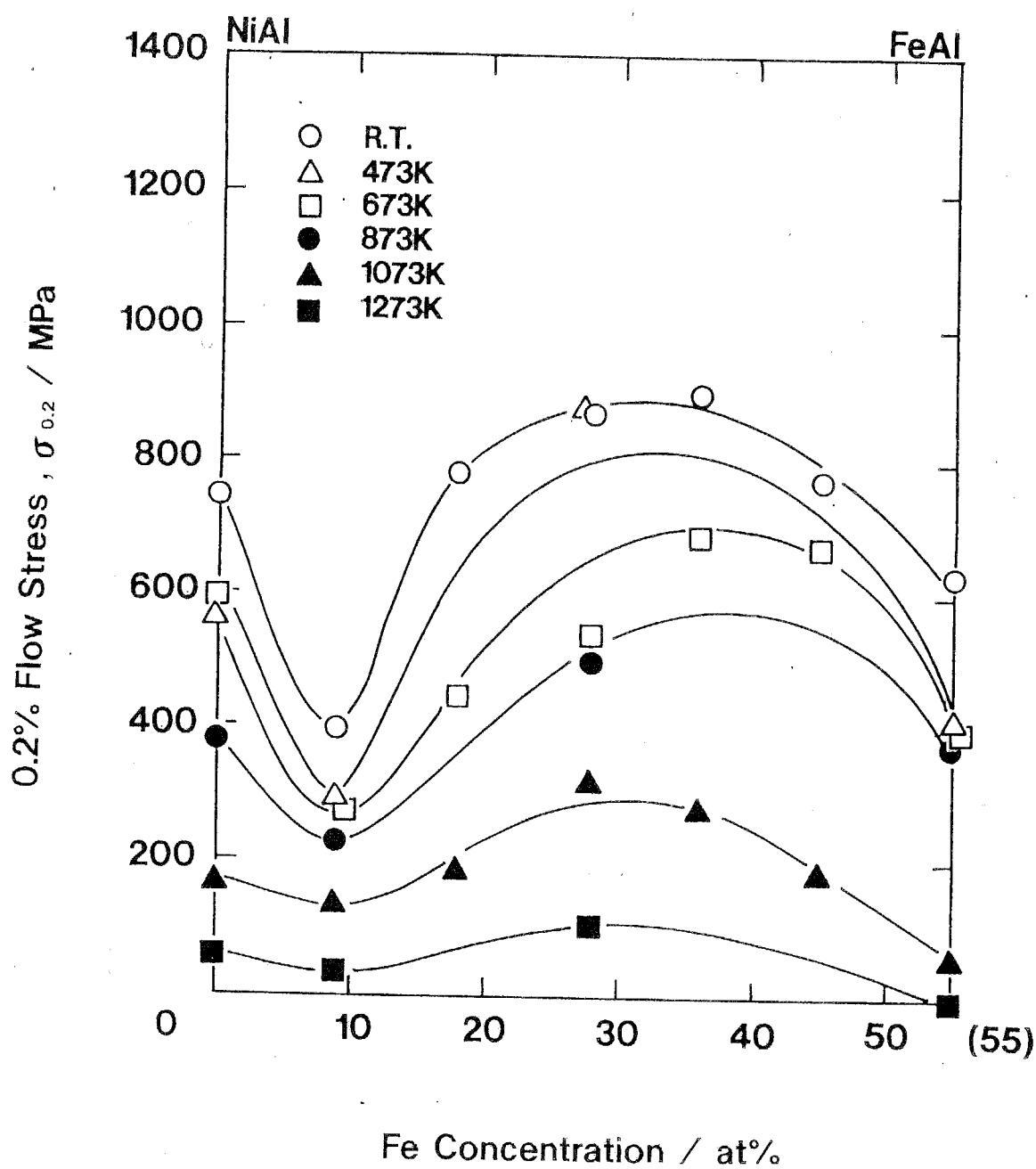


Fig. 4-22 Effect of Fe concentration on 0.2% flow stress in (Ni,Fe)45Al alloys at various temperatures.

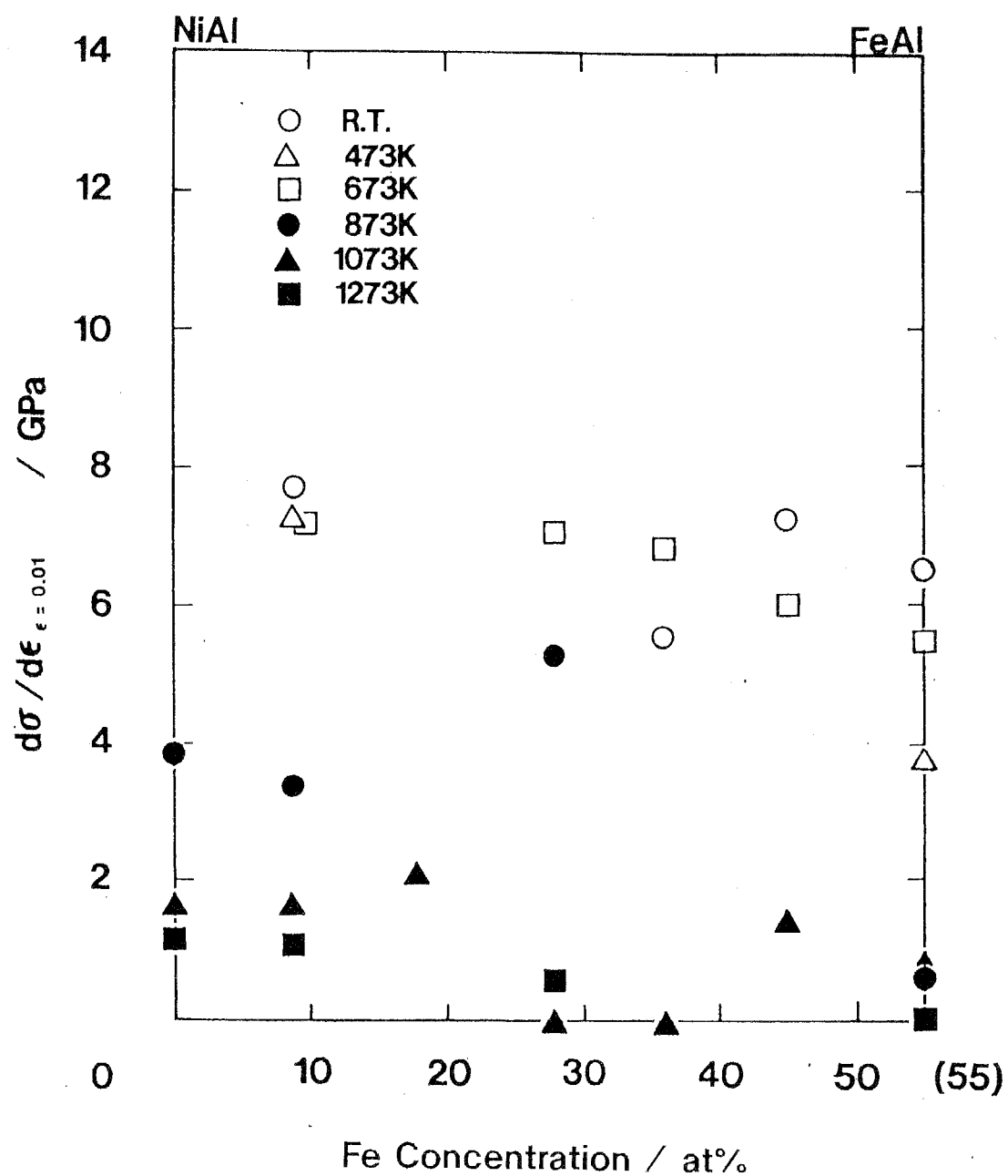


Fig. 4-23 Temperature dependence of work hardening coefficient evaluated at $\epsilon = 0.01$ in (Ni,Fe)45Al alloys.

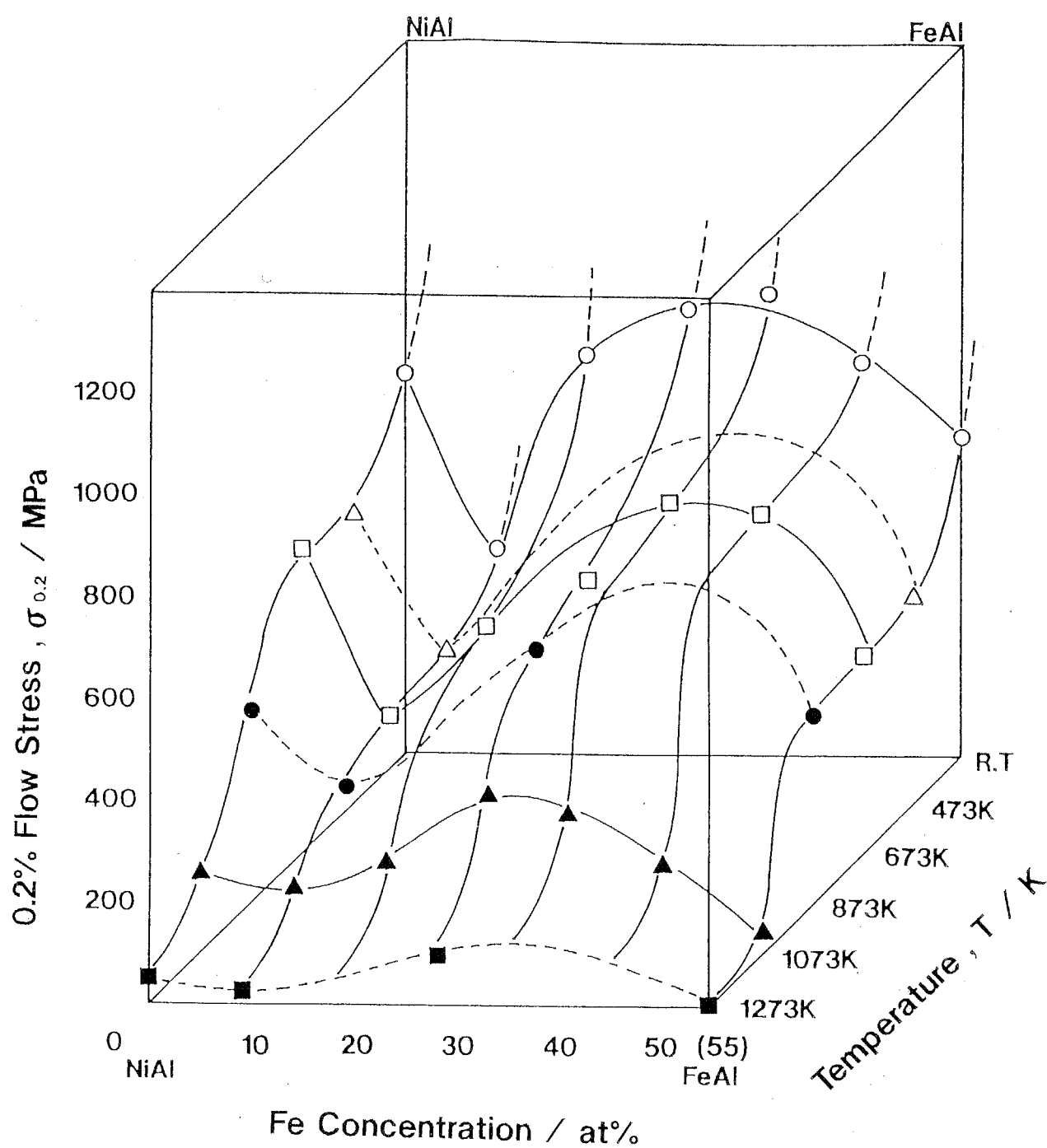


Fig. 4-24 Temperature dependence of 0.2% flow stress in (Ni,Fe)45Al alloys.

2-3-4 考察

a) 機械的性質の温度依存性

2元系合金 NiAlと FeAlは同じ B2型金属間化合物であるが、転位の主なすべり系はNiAlが $\langle 100 \rangle \{110\}$ であり、FeAlは $\langle 111 \rangle \{110\}$ である。このために FeAlは NiAlより独立なすべり系が多く、比較的延性に富むとされる。しかしながらすべり系が異なるにもかかわらず、0.2%流動応力の試験温度に対する傾向はFig. 4-20に示されるように、プラトーを中温度域に含むほぼ同様な温度依存性を示す。

(Ni, Fe)Al(28at%Fe, 45at%Al)合金は全組成・全温度域にわたり最も高い強度を示す。さらにこの合金の比重はおよそ 5.98 g/cm^3 と比較的軽量である。このため現在脚光を浴びている L1₂型 TiAlや L1₂型 Ni₃Al(γ')と比強度の比較を行った[81NOG, 91SHI]。Fig. 4-25はこれら 3種の合金について 0.2%流動応力の温度依存性を、Fig. 4-26は0.2%流動応力を各密度で割った比強度の温度依存性を示した図である。比較する TiAl, Ni₃Alはそれぞれ 2元系中最も強度の高い組成であるTiAl(52at%Al), Ni₃Al(23.5at%Al)を選んだ。TiAlと Ni₃Al は強度の正の逆温度依存性を示すことで知られている。Ni₃Alは Kear-Wilsdorf機構により[62KEA]、およそ 900K近辺で室温での 3~4倍の強度を持つという特異な特性を有する合金である[81NOG]。このため 0.2%流動応力においては低温域で最も弱いNi₃Alが 700K以上では 3種類の合金中最も高い強度を示す。(Ni, Fe)Al(28at%Fe, 45at%Al)合金は低温域では最も強度が高いが、温度上昇に伴い強度は低下するため、700K以上でNi₃Al 合金に逆転される。TiAl合金はほぼ全温度域で他の 2合金よりも強度が低い、この合金は密度は Ni₃Al合金のほぼ半分、また (Ni, Fe)Alの約 2/3である約 3.8 g/cm^3 であり、比強度ではかなり有利であり、1000K以上ではTiAlの方が比強度が高くなる。以上より (Ni, Fe)Al合金が実用高温構造用材料となるためには高温強度を向上させる必要があることが分かる。なお、既に述べたが B2型 NiAlは GCP(Geometrically Close Packed)相である Ni₃Alや TiAlに比べ疎である bcc構造を有するため、拡散が速くクリープ抵抗が低い、他の相との組織上の複合化等により克服できる可能性がある[86STR]。

b) 強度の組成依存性

(Ni, Fe)Al(45at%Al)合金の 0.2%流動応力は Fig. 4-20に示す通り 30~40at%Feで極大、約 10at%Feで極小値を示す。この 30~40at%Feに見られる極大は、サイズミスフィットや転位の固着などによる通常の固溶強化であると考えられる。しかしながら 10at%Fe近辺にみられる強度の極端な低下は固溶強化では説明できない。B2 NiAl 2元系合金の強度は Fig. 4-18に示す通り、化学量論組成において最小値をとる。この原因は非化学量論組成では構造欠陥が存在し、転位の運動の障

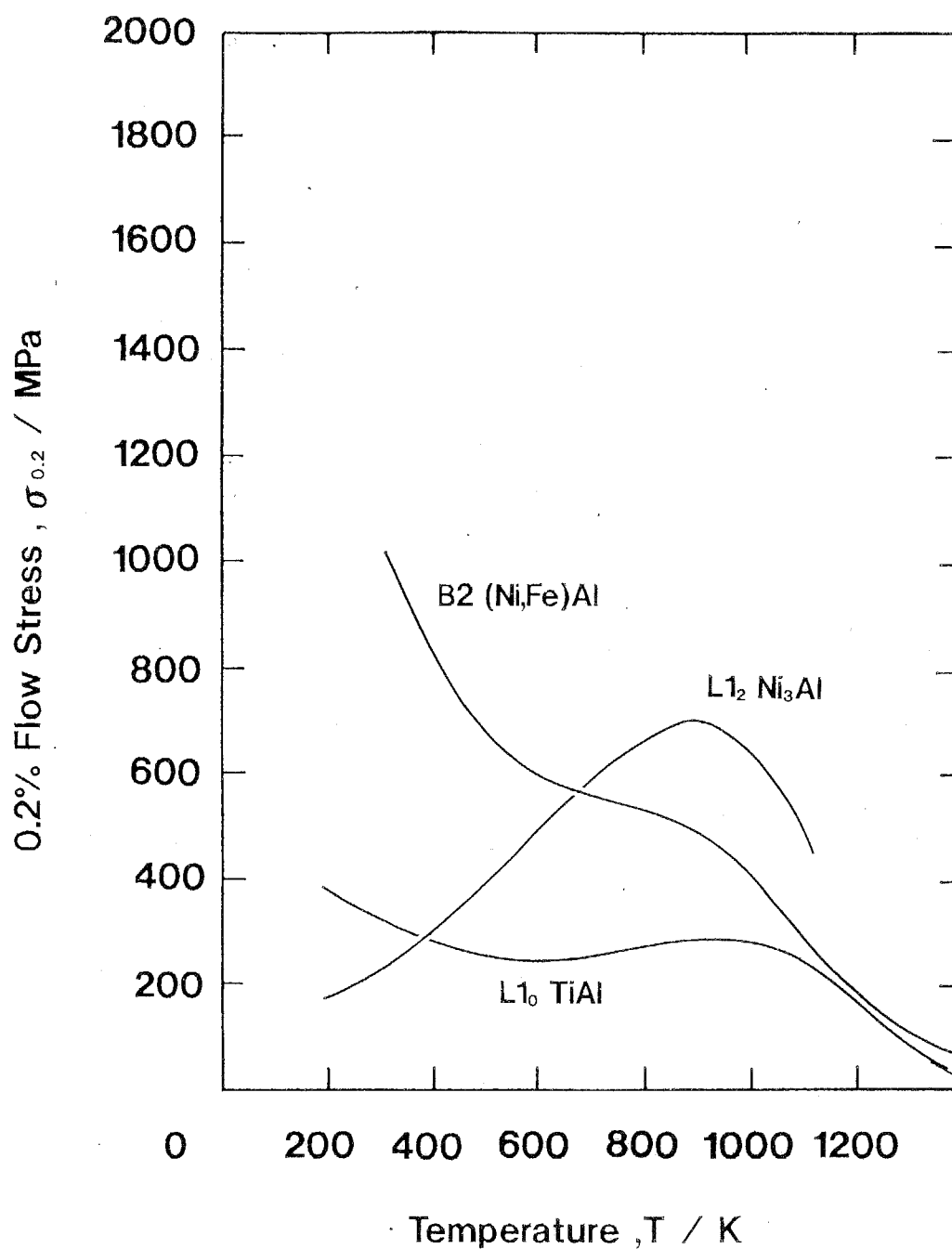


Fig. 4-25 Comparison of 0.2% flow stress as a function of temperature among B2 (Ni,Fe)Al, L1₀ TiAl and L1₂ Ni₃Al [91SHI, 81NOG].

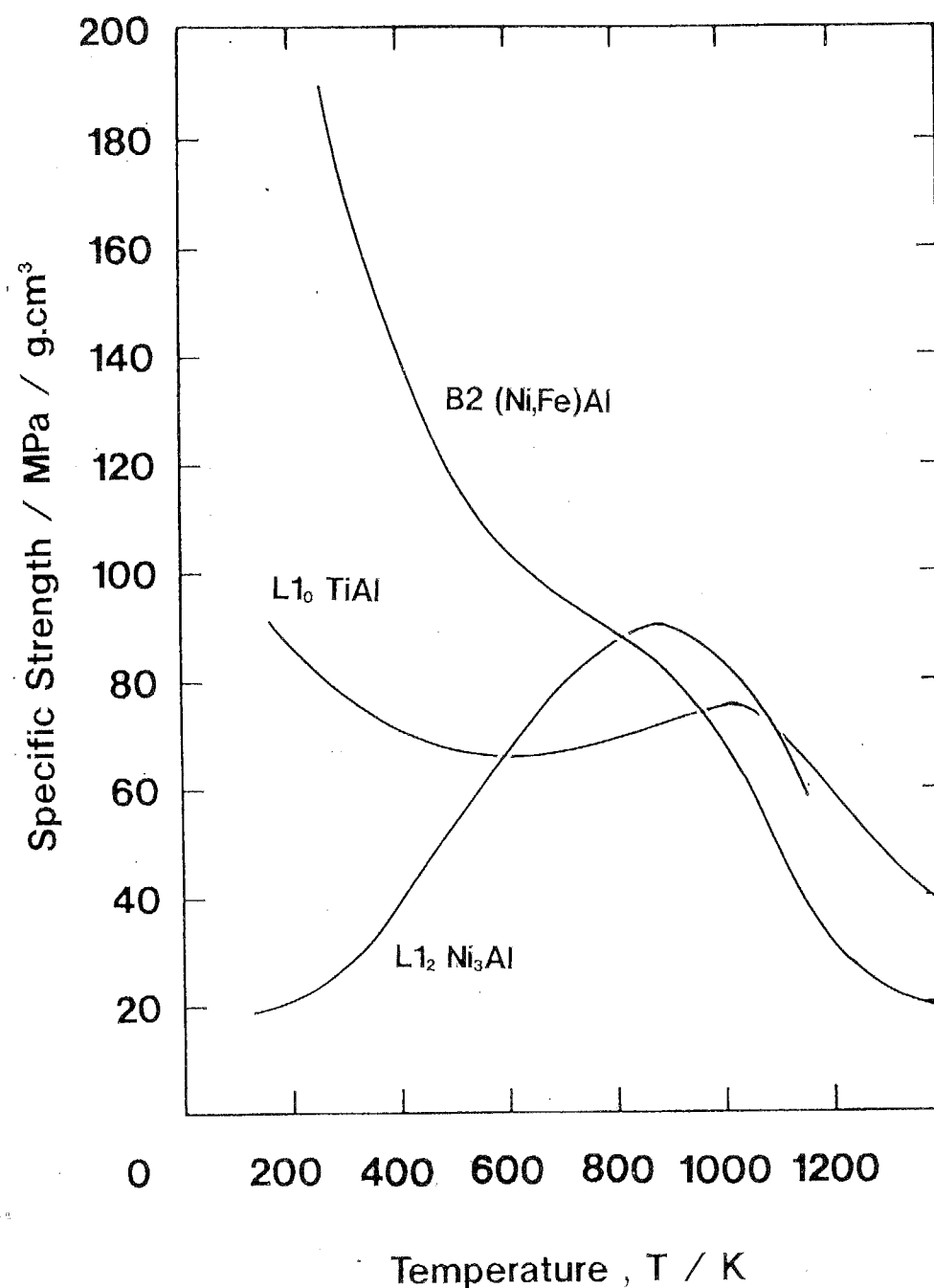


Fig. 4-26 Comparison of specific strength as a function of temperature among B2 (Ni,Fe)Al, L1₂ TiAl and Ni₃Al [91SHI, 81NOG].

害になるためである。本実験で強度の極小を示す組成は $(\text{Ni, Fe})\text{Al}$ (9at%Fe, 45at%Al) であり、NiとAlの比率がほぼ1対1である。単純に考えれば、化学量論組成 NiAl に対してFeを10at%添加した場合、FeがNi, Al両置換型元素であるため両サイトに等しく分配し、このため化学量論組成的な振舞いをするという説明もできる。しかし厳密に考えた場合、第3章で議論したように、 $(\text{Ni, Fe})\text{Al}$ (45at%Al) 合金ではFeはAlサイトに優先的に置換すると考えられる。よってこの組成においてとりわけ欠陥量が減少するとは考えにくい。

Fig. 4-27 に本実験結果および従来の既往のデータ[68PAS, 85SAU]から、その強度分布を3元組成図上に等強度線として表した。強度は試験温度 673Kでの0.2%流動応力である。強度の極小値はNiとAlの比が1対1となるラインに沿って存在すると想定した。Al不足側で NiAl は置換型欠陥構造により急激に強度上昇し、 FeAl では通常の化合物と異なり強度が減少することを前提とすると、Alサイト(Bサイトと記す)にNiが置換すれば強度は増加し、Feが置換すれば減少することになる。また Ni(Fe) サイト(Aサイトと記す)ではNi, Fe原子が混合すれば固溶強化が起こるのであろう。つまり $(\text{Ni})_{\text{atA}}(\text{Al, Fe})_{\text{atB}}$ という原子配列で強度は最小となると考えられる。第3章の計算によると、基底状態においてB2型 $(\text{Ni, Fe})\text{Al}$ ではFeと比較しNiの方がAサイトを占有する確率が高く、FeはNiとAlが不足する格子に位置する。しかし実際は不足するAlサイトのNi量が無視できる量になるためには基底状態よりかなり多くのFeが必要となるであろう。この考え方によると、Ni-Fe-Al 3元組成図上で強度が極小となる組成は、化学量論組成 NiAl に端を発しおよそ $\text{Ni:Al}=1:1$ のラインに沿ることになる。

Tanらは3元系合金 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{Al}$, $(\text{Ni}_{0.49}\text{Fe}_{0.51})\text{Al}$ にボロンを添加した合金について硬さ試験を行っている[92TAN]。その結果をFig. 4-28に示す。強度はAl過剰側ではAl量が減少するにつれ急激に減少し、Ni過剰側ではAl量の減少に伴い緩やかに減少をしていく。この等硬度線は圧縮試験の結果による強度分布と良く一致する。このことからFig. 4-28に示す3元組成図上における強度分布の正当性が確認することができる。

c) $(\text{Ni, Fe})\text{Al}$ (40at%Al)合金の機械的性質およびマルテンサイト変態

$(\text{Ni, Fe})\text{Al}$ の3元組成図上の強度分布を確かめるために、Al量をさらに不足させた $(\text{Ni, Fe})\text{Al}$ (40at%Al)合金の機械的性質の調査も行った。すなわち先の $(\text{Ni, Fe})\text{Al}$ (45at%Al)で見られた強度の極小が、化学量論組成 NiAl から3元組成図上のどの方向に向くかを確認する実験である。Fig. 4-29は $(\text{Ni, Fe})\text{Al}$ (40at%Al)合金の強度の組成依存性を示した図である。試験温度 673Kにおける強度は15~20at%Feの組成で最小値となる。20at%FeにおけるNiとAlの量は双方とも約40at%

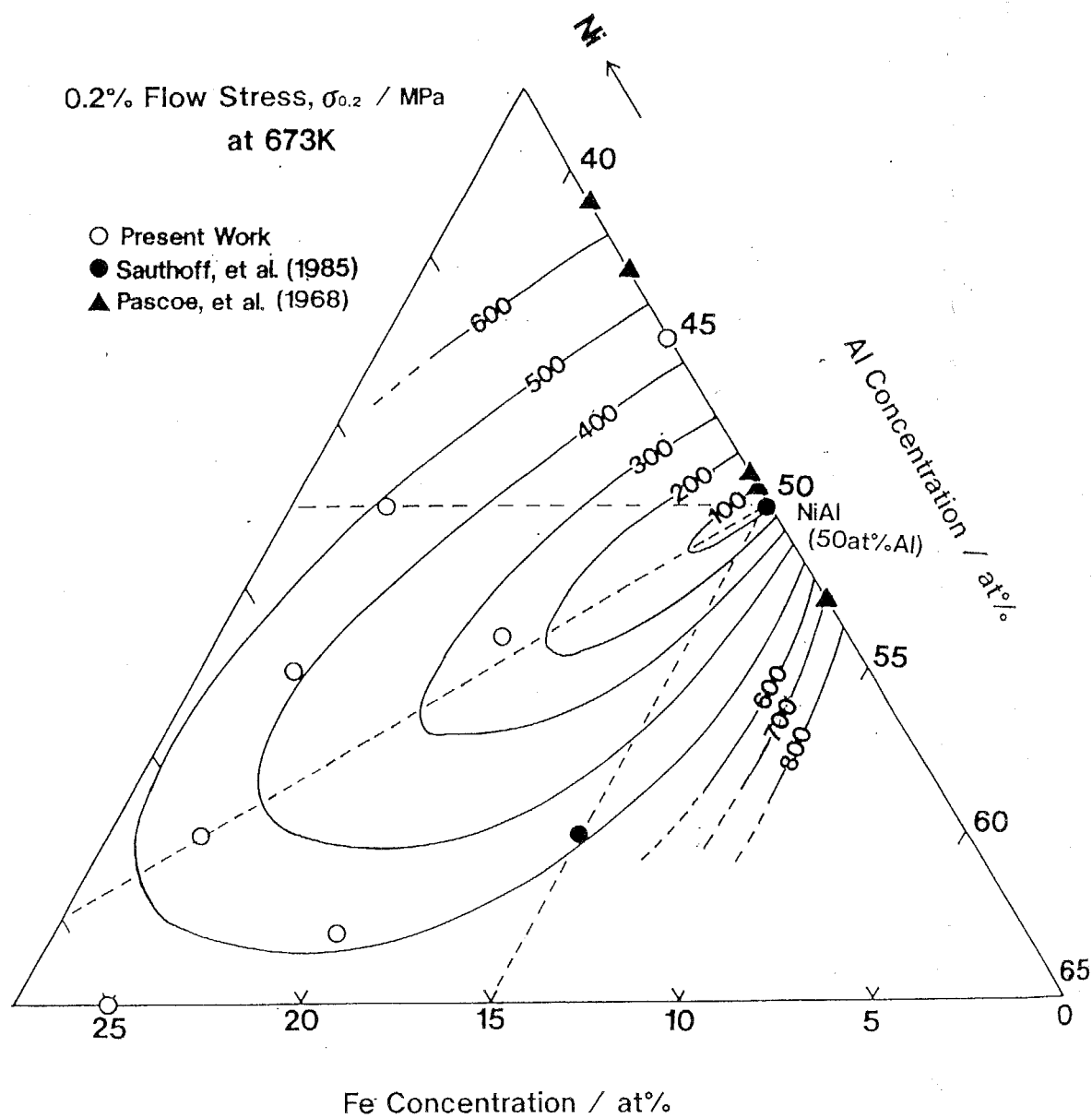


Fig.4-27 0.2% flow stress contour in the ternary Ni-Fe-Al ternary system at 673 K.

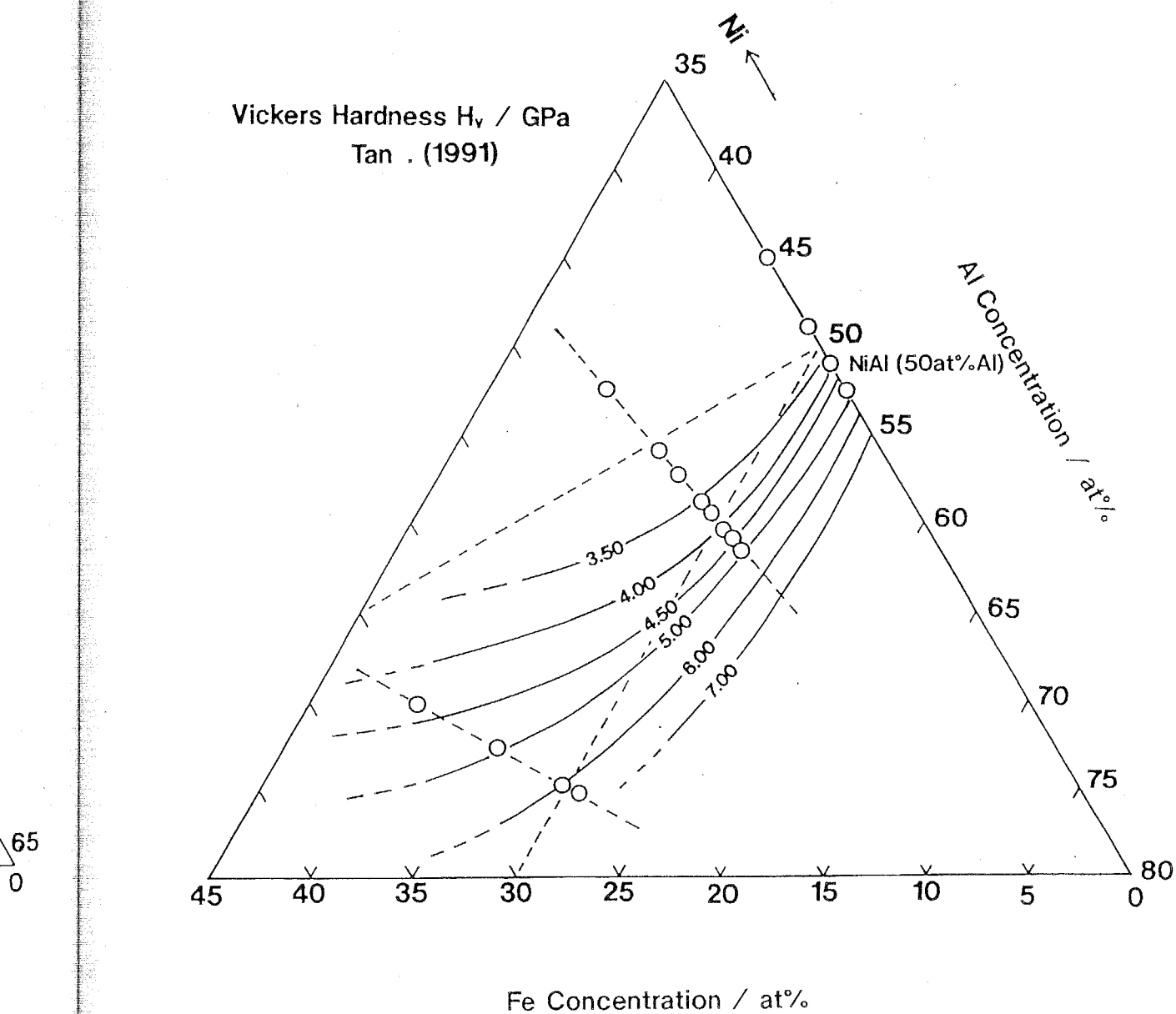


Fig. 4-28 Vickers hardness contour at room temperature in the ternary Ni-Fe-Al system by Tan et al[91TAN].

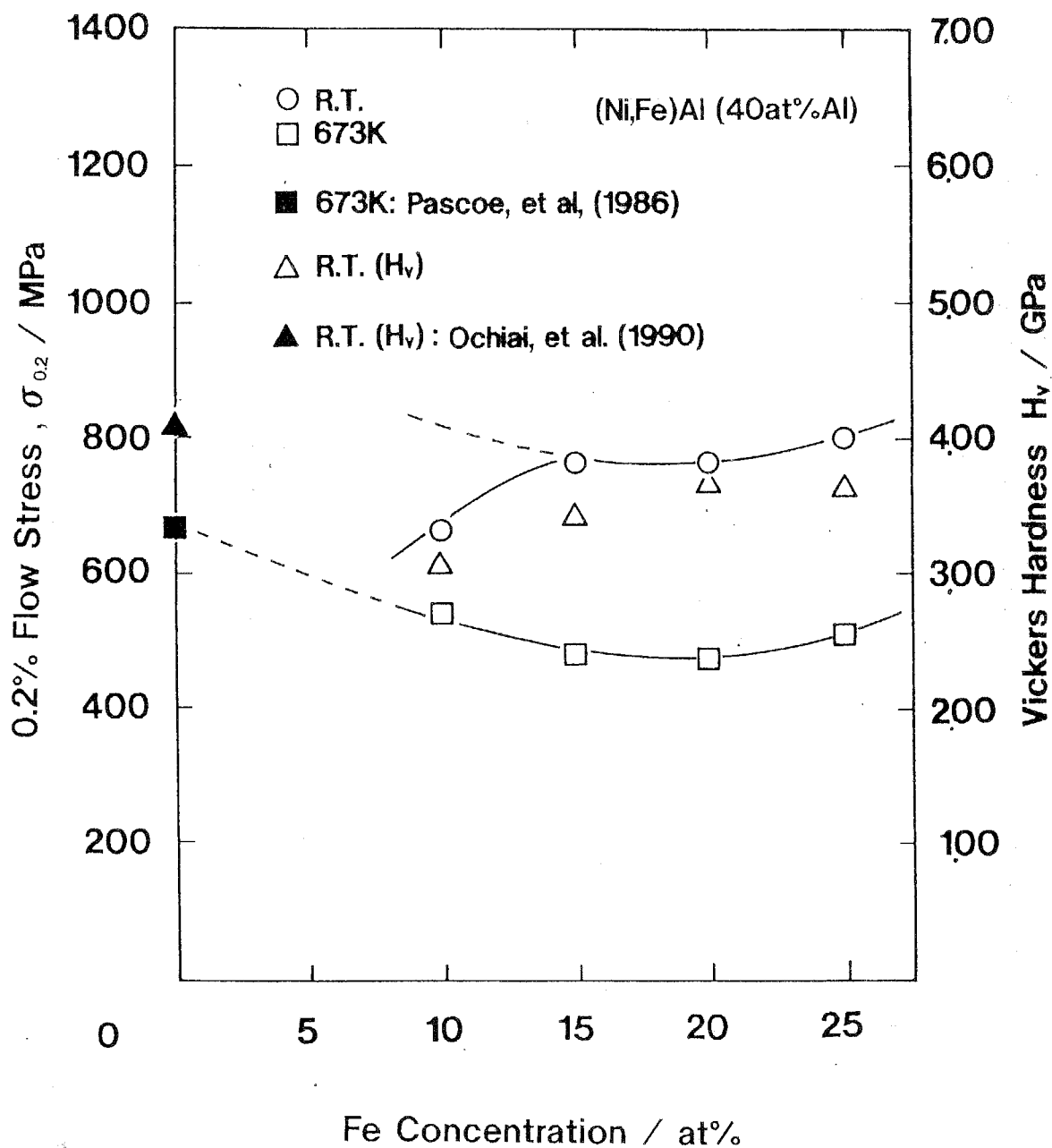


Fig. 4-29 Fe concentration dependence of 0.2% flow stress at room temperature and 673 K in B2 (Ni,Fe)Al alloys at 40 at%Al.

である。このことは強度の極小が NiとAl の量比が 1:1であるラインに沿うことを裏付ける。

一方、室温での試験結果は 673K の結果とは異なる傾向を示す。(Ni, Fe)Al (10 at%Fe, 40at%Al)で強度が著しく低下する。これは硬さ試験においても同様の傾向が見られる。圧縮試験後の試料について顕微鏡観察を行ったところ、マルテンサイト変態に特有の組織が見られた。2元系 NiAlでは 60at%Ni より Ni過剰側の組成においてマルテンサイト変態が起きることが報告されている[71SMI]。本実験の (Ni, Fe)Al (10at%Fe, 45at%Al)合金は B2相と L1₂相の 2相領域の境界線上に位置する。Fig. 4-30 は 2元系合金 NiAlにおけるマルテンサイト変態温度の組成依存性を示した図である[91NOE]。この図より B2単相から 2相に移るにつれ変態温度は徐々に上昇することがわかる。よって相境界線近傍の組成では室温において変形中にマルテンサイト変態が起ることが予想され、このため変態による応力緩和により強度が低下したと考えられる。

d) APBEの制御による B2型 (Ni, Fe)Alにおける材料設計

(1) B2型金属間化合物 (Ni, Fe)Alの <111>超格子部分転位間距離の計算

規則格子部分転位間の距離は部分転位の反発力(F)と APB の表面張力(γ)の釣合によって定まる。反発力 Fは(4-8)式で表される。

$$F = \frac{1}{r} \cdot \frac{Gb^2}{2\pi} \cdot \left(\cos^2 \theta + \frac{\sin^2 \theta}{1-\nu} \right) \quad (4-8)$$

ここで r は部分転位間の平衡間隔、 G は剛性率、 b は部分転位のバーガースベクトル、 θ は転位線とバーガースベクトルのなす角、 ν はポアソン比である。これより転位対の平衡間隔 r は

$$r = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{Gb^2}{2\pi} \cdot \left(\cos^2 \theta + \frac{\sin^2 \theta}{1-\nu} \right) \quad (4-9)$$

となる。転位対の幅 r が原子間距離あるいはそれ以下であれば規則格子部分転位対はもはや安定に存在するとは考えられず、<111> すべりは生じないと考えられる[84YAM]。転位間距離の計算のため以下のパラメータを使用する。NiAl では化学量論組成で格子定数 a ; 2.88×10^{-10} m、剛性率 G ; 1.16×10^{11} N/m、APBE; 1200 mJ/m²である。FeAlでは a ; 2.90×10^{-10} m、 G ; 1.27×10^{11} N/m、APBE; 600 mJ/m²である[77RUS, 67LEA]。なおAPBEの値は本章の計算結果に基づいている。本計算では規則格子部分転位のバーガースベクトルと転位線の角 θ を 0度、すなわち完全ならせん転位とする。また $b = \sqrt{3} a/2$ として計算を行う。なお、下式で[]内は各該当量の

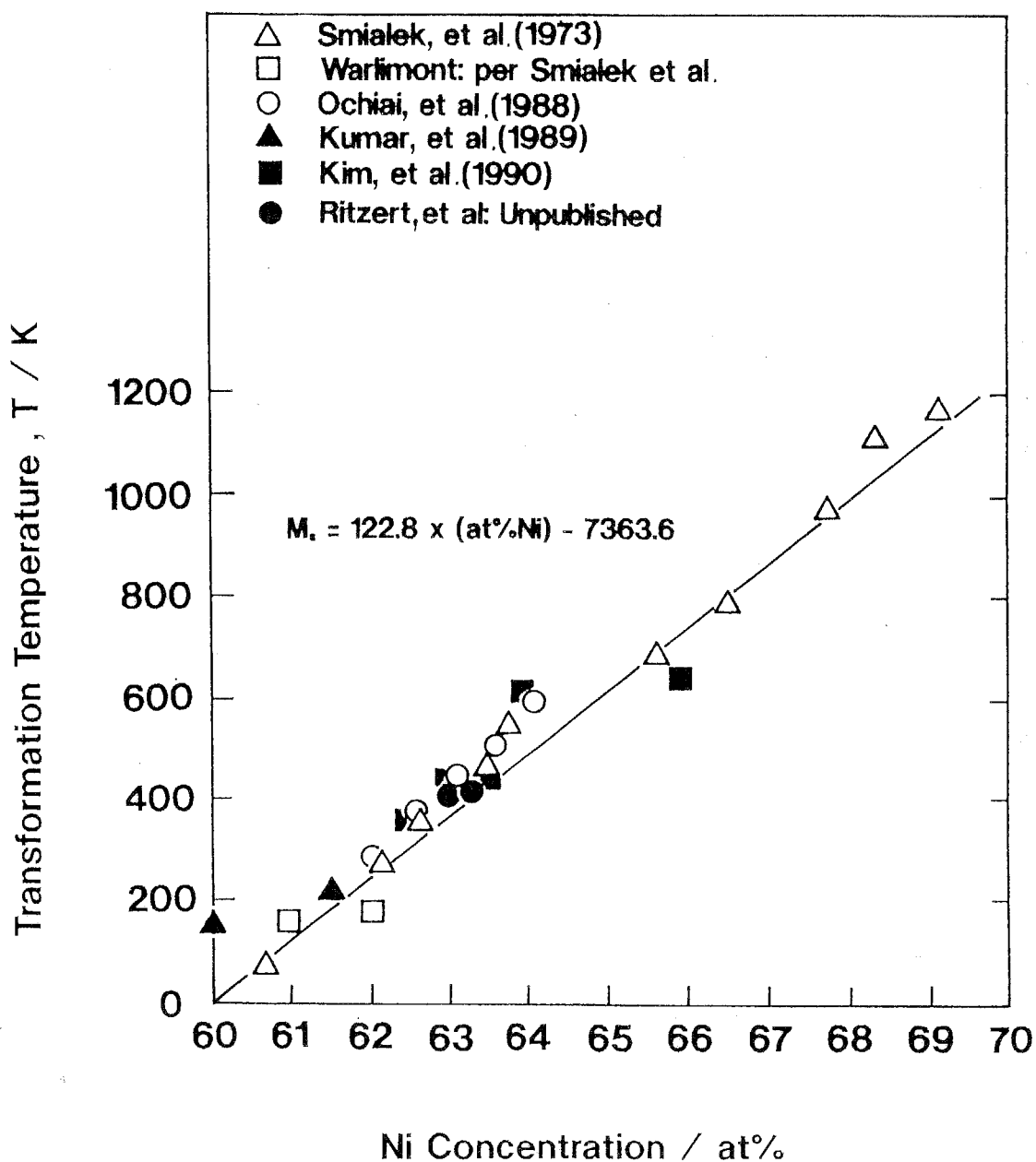


Fig.4-30 Effect of composition on the martensitic transformation temperature (M_s) in NiAl binary alloys [91NOE].

次元を示す。

(i)化学量論組成 NiAlの $\langle 111 \rangle$ 部分転位間の距離

$$r = \frac{1.16 \times 10^{11} \text{ [N/m]} \times (\sqrt{3} \times 2.88 \times 10^{-10} \text{ [m]} / 2)^2 \times 1}{1.2 \text{ [J/m]} \times 2\pi}$$

$$= 9.57 \times 10^{-10} \text{ [m]} \quad (4-10)$$

ここで得られた値は 3原子長さ程度であり、また観察結果より、NiAlのすべり系は $\langle 100 \rangle$ であることが知られているため、このような幅の APBを持つ部分転位は安定に存在しえないといえる。

(ii)化学量論組成 FeAlの $\langle 111 \rangle$ 部分転位間の距離

$$r = \frac{1.27 \times 10^{11} \text{ [N/m]} \times (\sqrt{3} \times 2.90 \times 10^{-10} \text{ [m]} / 2)^2 \times 1}{0.6 \text{ [J/m]} \times 2\pi}$$

$$= 2.13 \times 10^{-9} \text{ [m]} \quad (4-11)$$

FeAlは $\langle 111 \rangle$ タイプのすべりが起こることが知られていることから、このような r の値、すなわち転位間距離が 8原子長さ程度であれば規則格子部分転位対に分離できると考えられる。化学量論組成 FeAl は $\langle 111 \rangle$ すべりを有するが、0.4Tm (Tm:融点) 以上の高温では $\langle 100 \rangle$ すべりに変位する[81UMA1]。これは $\langle 111 \rangle$ および $\langle 100 \rangle$ 転位の溶質原子との相互作用の違いといわれる。いずれにせよ実験事実から化学量論組成 FeAlは $\langle 111 \rangle$ すべりがおこる臨界の組成であるといえる。つまり規則格子部分転位対は $2.13 \times 10^{-9} \text{ m}$ 程度以上間隔が無ければ安定に存在できない。これらの計算は連続体弾性論に基づいており、中心から $5b$ 以内といわれる転位芯に完全に適応できるものではない。しかし現実を十分に反映していると考えられる。

(2) (Ni, Fe)Alの APBEと機械的性質との関連性

B2型 (Ni, Fe)Alのモデルパラメータとして $a = 2.9 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $G = 1.2 \times 10^{11} \text{ N/m}$ とする。(i), (ii)の結果より、 $\langle 111 \rangle$ すべりが起こる場合の規則格子部分転位対間の平衡間隔は最低 $2.1 \times 10^{-9} \text{ m}$ である。これより $\langle 111 \rangle$ すべりとなる APBEは(4-9)式を変形して

$$\gamma = \frac{1}{r} \cdot \frac{Gb^2}{2\pi} \cdot \left(\cos^2 \theta + \frac{\sin^2 \theta}{1-\nu} \right) \quad (4-12)$$

$$= \frac{1.2 \times 10^{11} \text{ [N/m]} \times (\sqrt{3} \times 2.9 \times 10^{-10} / 2 \text{ [m]})^2}{2.1 \times 10^{-9} \text{ [m]} \times 2\pi}$$

$$= 0.57 \text{ [J/m}^2\text{]} \quad (4-13)$$

となり、これより APBEが 600 mJ/m^2 程度以下であれば $\langle 111 \rangle$ すべりが起こると考えられる。またこの値以下の APBEを有する (Ni,Fe)Al であれば $\langle 111 \rangle$ すべりを有するために多結晶の変形に必要な von Misesの条件を満たし、延性が発現すると予測できる。

本実験は圧縮試験であるため、伸びについての定量的な実験データは得ることができない。しかし応力-ひずみ線図の傾向や、破壊に至るまでのひずみ量についての相対的な比較は可能である。このためTable 4-3に、実験を行った(Ni,Fe)45Al 合金の破壊ひずみ量の試験温度・組成依存性を示す。図中、●印は 1%未満の変形量で破壊したことを、および○印は 2%未満の変形量で破壊したことを示す。また無印は実験中に破壊しなかったことを示す。実験を行った (Ni,Fe)Al(45at%Al)連続固溶体合金で最も延性的な合金はFeAl(45at%Al)である。また $\langle 100 \rangle$ - $\{110\}$ すべりである NiAlは最も脆性的である。Patrick らは(Ni,Fe)Al (40at%Al) 合金について TEM 観察を行い、バーガースベクトルが $\langle 111 \rangle$ から $\langle 100 \rangle$ に移行する組成、および試験温度によるその変化について報告している[91PAT]。彼らによればバーガースベクトルが $\langle 111 \rangle$ に移行する組成は FeAl側に位置し、Fig. 4-4からその組成点での APBEを 600 mJ/m^2 程度と見積ることができる。Table 4-3 から分かるように、APBEの高い NiAl(45at%Al)から(Ni,Fe)Al(28at%Fe, 45at%Al)までの合金は非常に脆く、673K以下ではそのほとんどが 1%未満の変形で破壊に至る。しかし APBEが 700 mJ/m^2 以下となる、Fe濃度として 30at%Fe以上の合金の応力-ひずみ線図の傾向は 2元系FeAlに類似し、かつ高強度を有するという良好な特性が得られた。また本実験結果より、APBEを組成により制御し、これにより金属間化合物の機械的性質を制御することが可能であると結論できる。

Table 4-3 Composition and temperature dependence of compressive strain in (Ni,Fe)Al (45at%Al) alloys at various temperatures. Solid circle means fracture strain being less than 1% and open circle being 1~2%.

	NiAl ←				→ FeAl		
	1	2	3	4	5	6	7
R. T.	●	●	●	●			
473K	●	●	-	●			
673K	●	●	●				
873K	○						
1073K					Ductile		
1273K							

4-4 結言

化合物の材料設計において、変形の基となる転位のすべり系を決定する一因である APBE は重要な要素である。このため上記の仮定に基づき第三元素を添加した任意の組成における B2, L1₀, L1₂, D0₁₉型化合物の APBE の計算式を構築し、実際に計算を行った。現在これらの予測値と比較・検討できるような正確なデータはない。しかし計算により得られた APBE は実際とかなり良い一致をしていると考えられ、適正な添加元素ならびに組成を選択することにより、APBエネルギーを制御・設計し、すべり系を変化させることなどが十分可能であると考えられる。

また実際にすべり系の制御の可能性の探索、および高温構造用材料の開発のため、B2型 (Ni, Fe)Al について、Al量を 45at%および 40at%に固定した種々の合金を溶製し、室温から1273K までの幅広い温度域で圧縮試験を行い降伏応力、加工硬化係数、破壊ひずみ量という機械的性質におよぼす組成および温度の影響、ならびに APBE の影響を調べた。また強度に関しては本結果と他の研究者による種々のデータから B2 (Ni, Fe)Al 合金の広範囲な組成域全体にわたる機械的性質を明らかにした。本章の結論は以下の通りである。

(1) 第三元素を添加した任意の組成における B2, L1₀, L1₂, D0₁₉型化合物の APBE の計算式を構築し、また実際に計算を行った。

(2) B2型 (Ni, Fe)Al (45at%Al) 機械的性質に及ぼす温度と組成の影響を調べた。0.2% 流動応力ならびに永久ひずみ量 1%における加工硬化係数は、全実験組成において温度上昇にともない低温域(～室温程度)で急激に減少し、中温域(～900K 程度)でプラトーを呈したのち、それ以上の高温域で再び緩やかに減少する。

(3) (Ni, Fe)Al (45at%Al) の 0.2%流動応力は試験温度によらず Fe量が 9at%Feの組成で極小値を示し、かつ 28～45at%Fe の組成で極大値を示す。

(4) (Ni, Fe)Al の全組成域にわたる強度分布を求めた。強度が極小となる組成は Niと Alの比が 1:1となるラインに存在する。

(5) APBEの計算より、(Ni, Fe)Al合金の $\langle 111 \rangle$ すべりを有する組成を求めた。すべり系が $\langle 111 \rangle$ の場合には延性的になるはずである。実験では NiAl(45at%Al)から (Ni, Fe)Al (28at%Fe, 45at%Al)までの Ni 過剰側の合金の室温での破壊ひずみ量は 1%以下と脆性的であるが、それ以上の Fe過剰である合金は試験中に破壊がおこらず延性的である。これは APBEによる予測とよく一致する。

以上より APBEの制御により、金属間化合物の機械的性質を制御することが可能であると結論できる。また実際に強度と延性を兼ね備える B2型金属間化合物 (Ni, Fe)Al合金の開発の可能性を示唆した。

APPENDIX

A: AB型金属間化合物の APBエネルギーの導出

<P1> 構成元素 Aが化学量論組成より過剰である場合

Aが 50at%以上の場合、組成を $A_{1+x}B_{1-x-y}C_y$ とする。ただし x, y はそれぞれ $0 \leq x, y \leq 1$ かつ $x+y \leq 1$ を満たす数であるとする。

(P1-1) 原子配列が $(A_{1+x}, C_y)_{atA} (B_{1-x-y}, V_{2(x+y)})_{atB}$ である場合

(P1-2) 原子配列が $(A_{1-y}, C_y)_{atA} (B_{1-x-y}, A_{x+y})_{atB}$ である場合

(P1-3) 原子配列が $(A_1)_{atA} (B_{1-x-y}, A_x, C_y)_{atB}$ である場合

(P1-4) 原子配列が $(A_{1+x})_{atA} (B_{1-x-y}, C_y, V_{2x})_{atB}$ である場合

(P1-1), (P1-3), (P1-4) の各パターンについて、A-A, B-B, A-B 各サイト間の原子結合の確率を Table A-1~A-4 に示す。これらの確率を第3章 (3)式に代入することで APBE が求められる。これらの結果を (A-1)~(A-4) 式に示す。ここで $\gamma_{(P1-1)} \sim \gamma_{(P1-4)}$ はそれぞれのパターンにおける APBE、 V_{ij} ($i, j = A, B, C$ and v) および S はそれぞれ3章で定義した原子間の規則化エネルギーおよび1原子当りの面積を表す。なお (P1-2) については第3章に例としたが、ここにも重複して記載する。

<P2> 構成元素 Bが化学量論組成より過剰である場合

また Bが 50at%より過剰な場合については、P1のAとBを入れ換えた場合に相当するため省略する。

<P3> 構成元素 A, Bが化学量論組成より不足する場合

A, Bともに 50at%以下の場合、組成を $A_{1-x}B_{1-y}C_{x+y}$ と示す。ただし x, y は $0 \leq x, y \leq 1$ を満たす数であるとする。

(P3-1) 原子配列が $(A_{1-x}, C_{x+y})_{atA} (B_{1-y}, V_{2y})_{atB}$ である場合

(P3-2) 原子配列が $(A_{1-x-y}, C_{x+y})_{atA} (B_{1-y}, A_y)_{atB}$ である場合

(P3-3) 原子配列が $(A_{1-x}, C_x)_{atA} (B_{1-y}, C_y)_{atB}$ である場合

(P3-4) 原子配列が $(A_{1-x}, B_x)_{atA} (B_{1-x-y}, C_{x+y})_{atB}$ である場合

(P3-5) 原子配列が $(A_{1-x}, V_{2x})_{atA} (B_{1-y}, C_{x+y})_{atB}$ である場合

(P3-1)~(P3-3)の各パターンにおける A-A, B-B, A-B各サイト間の原子結合の確率を Table A-5~A-7に示す。(P3-4)および(P3-5)はそれぞれ(P3-2)および(P3-1)における Aと Bを入れ換えた場合に相当するため、ここでは省略する。P1と同様 $\gamma_{(P3-1)} \sim \gamma_{(P3-3)}$ はそれぞれパターン(P3-1)~(P3-3)のAPBEを表す。

これら式(A-1)~(A-7)にそれぞれの原子間相互作用パラメータ(V_{ij})、組成(x, y)および1原子当りの面積(S)を代入することで APBEが予測できる。

P1: A原子が 50at%より過剰な場合

$$\gamma_{(P1-1)} = ((1+x)2V_{AC} + 2((1-x-y)(x+y)V_{BV} - (1+x)(1-x-y)V_{AB} - 2(1+x)(x+y)V_{AV} - y(1-x-y)V_{BC} - 2y(x+y)V_{CV}))/((1+x+y)^2 S) \quad (A-1)$$

$$\gamma_{(P1-2)} = (y(1-x-2y)V_{AC} + (1-x-y)(x+2y-1)V_{AB} - y(1-x-y)V_{BC})/S \quad (A-2)$$

$$\gamma_{(P1-3)} = (y(1-x-y)V_{BC} - (1-x-y)(1-x)V_{AB} - y(1-x)V_{AC})/S \quad (A-3)$$

$$\gamma_{(P1-4)} = (y(1-x-y)V_{BC} + 2x(1-x-y)V_{BV} + 2xyV_{CV} - (1+x)(1-x-y)V_{AB} - y(1+x)V_{AC} - 2x(1+x)V_{AV})/((1+x)^2 S) \quad (A-4)$$

P3: A, B原子ともに 50at%以下の場合

$$\gamma_{(P3-1)} = ((1-x)(x+y)V_{AC} + (1-y)(y-x)V_{BC} + 4y(1-y)V_{BV} - (1-x)(1-y)V_{AB} - 2y(1-x)V_{AV} - 2y(x+y)V_{CV})/((1+y)^2 S) \quad (A-5)$$

$$\gamma_{(P3-2)} = ((1-y)(x+2y-1)V_{AB} + (x+y)(1-x-2y)V_{AC} - (x+y)(1-y)V_{BC})/S \quad (A-6)$$

$$\gamma_{(P3-3)} = ((1-x)(x-y)V_{AC} + (1-y)(y-x)V_{BC} - (1-x)(1-y)V_{AB})/S \quad (A-7)$$

Table A-1

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P1-1 in A-rich AB compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(1+x)^2/(1+y)^2$	0	0
A-B	0	0	$(1-x)(1-x-y)/(1+y)^2$
A-C	$2(1+x)y/(1+y)^2$	0	0
A-v	0	0	$2(1-x)(x+y)/(1+y)^2$
B-B	0	$(1-x-y)^2/(1+y)^2$	0
B-C	0	0	$(1-x-y)y/(1+y)^2$
B-v	0	$2(1-x-y)(x+y)/(1+y)^2$	0
C-C	$y^2/(1+y)^2$	0	0
C-v	0	0	$2(x+y)y/(1+y)^2$
v-v	0	$4(x+y)^2/(1+y)^2$	0

Table A-2

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P1-2 in A-rich AB compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(1-y)^2$	$(x+y)^2$	$(1-y)(x+y)$
A-B	0	$2(x+y)(1-x-y)$	$(1-y)(1-x-y)$
A-C	$2(1-y)y$	0	$y(x+y)$
B-B	0	$(1-x-y)^2$	0
B-C	0	0	$y(1-x-y)$
C-C	$(y-x)^2$	0	0

Table A-3

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P1-3 in A-rich AB compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	1	x^2	x
A-B	0	$2x(1-x-y)$	$1-x-y$
A-C	0	$2xy$	y
B-B	0	$(1-x-y)^2$	0
B-C	0	$2(1-x-y)y$	0
C-C	0	y^2	0

Table A-4

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P1-4 in A-rich AB compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	1	0	0
A-B	0	$(1-x-y)^2/(1+x)^2$	$(1-x-y)/(1+x)$
A-C	0	0	$y/(1+x)$
A-v	0	0	$2x/(1+x)$
B-B	0	$(1-x-y)^2/(1+x)^2$	0
B-C	0	$2y(1-x-y)/(1+x)^2$	0
B-v	0	$4x(1-x-y)/(1+x)^2$	0
C-C	0	$y^2/(1+x)^2$	0
C-v	0	$4xy/(1+x)^2$	0
v-v	0	$4x^2/(1+x)^2$	0

Table A-5

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P3-1 in both A and B being less than 50at% in AB compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(1-x)^2/(1+y)^2$	0	0
A-B	0	0	$(1-x)(1-y)/(1+y)^2$
A-C	$2(1-x)(x+y)/(1+y)^2$	0	0
A-v	0	0	$2y(1-x)/(1+y)^2$
B-B	0	$(1-y)^2/(1+y)^2$	0
B-C	0	0	$(x+y)(1-y)/(1+y)^2$
B-v	0	$4y(1-y)/(1+y)^2$	0
C-C	$(x+y)^2/(1+y)^2$	0	0
C-v	0	0	$2y(x+y)/(1+y)^2$
v-v	0	$4y^2/(1+y)^2$	0

Table A-6

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P3-2 in both A and B being less than 50at% in AB compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(1-x-y)^2$	y^2	$y(1-x-y)$
A-B	0	$2y(1-y)$	$(1-x-y)(1-y)$
A-C	$2(1-x-y)(x+y)$	0	$y(x+y)$
B-B	0	$(1-y)^2$	0
B-C	0	0	$(1-y)(x+y)$
C-C	$(x+y)^2$	0	0

Table A-7

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P3-3 in both A and B being less than 50at% in AB compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(1-x)^2$	0	0
A-B	0	0	$(1-x)(1-y)$
A-C	$2x(1-x)$	0	$y(1-x)$
B-B	0	$(1-y)^2$	0
B-C	0	$2y(1-y)$	$x(1-y)$
C-C	x^2	y^2	xy

B: A_3B 型金属間化合物の APBエネルギーの導出

<P1> 構成元素 Aが化学量論組成より過剰である場合

A原子が 75at% 以上の場合、組成を $A_{3+x}B_{1-y}C_{y-x}$ とする。ただし x, y はそれぞれ $0 \leq x, y \leq 1$ かつ $x \leq y$ を満たす数である。

(P1-1) 原子配列が $(A_{3+x}, C_{y-x})_{atA} (B_{1-y}, V_{4y/3})_{atB}$ である場合

(P1-2) 原子配列が $(A_{3+x-y}, C_{y-x})_{atA} (B_{1-y}, A_y)_{atB}$ である場合

(P1-3) 原子配列が $(A_3)_{atA} (B_{1-y}, A_x, C_{y-x})_{atB}$ である場合

(P1-4) 原子配列が $(A_{3+x})_{atA} (B_{1-y}, C_{y-x}, V_{4x/3})_{atB}$ である場合

(P1-1)～(P1-4)の各パターンについて、A-A, B-B, A-B 各サイト間の原子結合の確率を Table B-1～B-4 に示す。これらの確率を第4章(4-2)式に代入することでAPBEが求められる。これらの結果を (B-1)～(B-4)式に示す。ここで $\gamma_{(P1-1)} \sim \gamma_{(P1-4)}$ はそれぞれのパターンにおけるAPBE、 V_{ij} ($i, j = A, B, C$ and v) および S はそれぞれ4章で定義した原子間の規則化エネルギーおよび1原子当りの面積を表す。

<P2> 構成元素 Bが化学量論組成より過剰である場合

B原子が 25at%以上の場合、組成を $A_{3-3x}B_{1+3y}C_{3x-3y}$ と示す。ただし x, y は $x \leq 1, y \leq 1$ かつ $x \geq y$ を満たす数であるとする。

(P2-1) 原子配列が $(A_{3-3x}, C_{3x-3y}, V_{12y})_{atA} (B_{1+3x})_{atB}$ である場合

(P2-2) 原子配列が $(A_{3-3x}, C_{3x-3y}, B_{3y})_{atA} (B_1)_{atB}$ である場合

(P2-3) 原子配列が $(A_{3-3x}, B_{3x})_{atA} (B_{1+3y-3x}, C_{3x-3y})_{atB}$ である場合

(P2-4) 原子配列が $(A_{3-3x}, V_{12x})_{atA} (B_{1+3y}, C_{3x-3y})_{atB}$ である場合

(P2-1)～(P2-4)の各パターンにおける A-A, B-B, A-B各サイト間の原子結合の確率を Table B-5～B-8に示す。P1と同様 $\gamma_{(P2-1)} \sim \gamma_{(P2-4)}$ はそれぞれパターン(P2-1)～(P2-4)のAPBEを表す。

〈P3〉 構成元素 A, Bが化学量論組成より不足する場合

B原子が 25at% 以上の場合、組成を $A_{3-3x} B_{1-3y} C_{3x+3y}$ と示す。ただし x, y は $x \leq 1, y \leq 1/3$ かつ $(x+y) \geq 0$ を満たす数であるとする。

(P3-1) 原子配列が $(A_{3-3x}, C_{3x+3y})_{atA} (B_{1-3y}, V_{4y})_{atB}$ である場合

(P3-2) 原子配列が $(A_{3-3x-3y}, C_{3x+3y})_{atA} (B_{1-3y}, A_{3y})_{atB}$ である場合

(P3-3) 原子配列が $(A_{3-3x}, C_{3x})_{atA} (B_{1-3y}, C_{3y})_{atB}$ である場合

(P3-4) 原子配列が $(A_{3-3x}, B_{3x})_{atA} (B_{1-3x-3y}, C_{3x+3y})_{atB}$ である場合

(P3-5) 原子配列が $(A_{3-3x}, V_{12x})_{atA} (B_{1-3y}, C_{3x+3y})_{atB}$ である場合

(P3-1)～(P3-5)の各パターンにおける A-A, B-B, A-B各サイト間の原子結合の確率を Table B-9～B-13に示す。P1と同様 $\gamma_{(P3-1)} \sim \gamma_{(P3-5)}$ はそれぞれパターン(P3-1)～(P3-5)のAPBEを表す。

これら式(B-1)～(B-13)にそれぞれの原子間相互作用パラメータ(V_{ij}), 組成(x, y) および 1原子当りの面積(S)を代入することで APBEが予測できる。

P1: A原子が 75at%より過剰な場合

$$\begin{aligned} \gamma_{(P1-1)} = & \{(3+x)(y-x)V_{AC} + 4y(3-3y)V_{BV}^{(B)} \\ & - (3+x)(3-3y)V_{AB} - 4y(3+x)V_{AV}^{(B)} \\ & - (y-x)(3-3y)V_{BC} - 4y(y-x)V_{CV}^{(B)}\} / (3+y)^2 \end{aligned} \quad (B-1)$$

$$\gamma_{(P1-2)} = (y-x)(3+x-4y)V_{AC}/9 + (1-y)(4y-x-3)V_{AB}/3 - (y-x)(1-y)V_{CB}/3 \quad (B-2)$$

$$\gamma_{(P1-3)} = (1-y)(x-1)V_{AB} + (y-x)(x-1)V_{AC} + (y-x)(1-y)V_{CB} \quad (B-3)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{(P1-4)} = & \{9(1-y)(y-x)V_{BC} + 12x(1-y)V_{BV}^{(B)} + 12x(y-x)V_{CV}^{(B)}\} / (3+x)^2 \\ & - \{3(1-y)V_{AB} + 3(y-x)V_{AC} + 4xV_{AV}^{(B)}\} / (3+x) \end{aligned} \quad (B-4)$$

P2: B原子が 25at%より過剰な場合

$$\begin{aligned} \gamma_{(P2-1)} = & \{(1-x)(x-y)V_{AC} + 4(1-x)yV_{AV}^{(A)} + a(x-y)yV_{CV}^{(A)}\} / (1+3y)^2 \\ & - \{(1-x)V_{AB} + (x-y)V_{CB} + 4yV_{BV}^{(A)}\} / (1+3y) \end{aligned} \quad (B-5)$$

$$\gamma_{(P2-2)} = -(1-x)(1-y)V_{AB} + (1-x)(x-y)V_{AC} + (x-y)(y-1)V_{BC} \quad (B-6)$$

$$\gamma_{(P2-3)} = (1-x)(4x-3y-1)V_{AB} + (3x-3y)(1+3y-4x)V_{BC} - (1-x)(3x-3y)V_{AC} \quad (B-7)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{(P2-4)} = & \{4x(1-x)V_{AV} + (1+3y)(3x-3y)V_{BC} - (1-x)(1+3y)V_{AB} \\ & - (1-x)(3x-3y)V_{AC} - 4x(3x-3y)V_{CV}^{(A)} - 4x(1+3y)V_{BV}^{(A)}\} \\ & / (1+3x)^2 \end{aligned} \quad (B-8)$$

P3: 構成元素 A, B とともに化学量論組成に不足する場合

$$\begin{aligned} \gamma_{(P3-1)} = & \{(1-x)(x+y)V_{AC} + 4x(1-3y)V_{BV}^{(B)} - (1-x)(1-3y)V_{AB} \\ & - 4y(1-x)V_{AV}^{(B)} - (x+y)(1-3y)V_{CB} - 4y(x+y)V_{CV}^{(B)}\} / (1+y)^2 \end{aligned} \quad (B-9)$$

$$\gamma_{(P3-2)} = (x+y)(1-x-4y)V_{AC} - (1-3y)(1-x-4y)V_{AB} - (x+y)(1-3y)V_{BC} \quad (B-10)$$

$$\gamma_{(P3-3)} = - (1-x)(1-3y)V_{AB} + (1-x)(x-3y)V_{AC} + (1-3y)(3y-x)V_{BC} \quad (B-11)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{(P3-4)} = & - (1-x)(1-4x-3y)V_{AB} + 3(x+y)(1-4x-3y)V_{BC} \\ & - (1-x)(3x+3y)V_{AC} \end{aligned} \quad (B-12)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{(P3-5)} = & \{4x(1-x)V_{AV}^{(A)} + (1-3y)(3x+3y)V_{BC}\} / (1+3x)^2 \\ & - (1-x)(1-3y)V_{AB} - (1-x)(3x+3y)V_{AC} - 4x(1-3y)V_{BV}^{(A)} \\ & - 4x(3x+3y)V_{CV}^{(A)} \end{aligned} \quad (B-13)$$

Table B-1

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P1-1 in A-rich A_3B compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(3+x)^2/(3+y)^2$	0	0
A-B	0	0	$3(3+x)(1-y)/(3+y)^2$
A-C	$2(3+x)(y-x)/(3+y)^2$	0	0
A-v	0	0	$4y(3+x)/(3+y)^2$
B-B	0	$9(1-y)^2/(3+y)^2$	0
B-C	0	0	$3(y-x)(1-y)/(3+y)^2$
B-v	0	$24y(1-y)/(3+y)^2$	0
C-C	$(y-x)^2/(3+y)^2$	0	0
C-v	0	0	$4y(y-x)/(3+y)^2$
v-v	0	$4y^2/(3+y)^2$	0

Table B-2

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P1-2 in A-rich A_3B compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(3+x-y)^2/9$	y^2	$y(3+x-y)/3$
A-B	0	$2y(1-y)$	$(1-y)(3+x-y)/3$
A-C	$2(3+x-y)(y-x)/9$	0	$y(y-x)/3$
B-B	0	$(1-y)^2$	0
B-C	0	0	$(y-x)(1-y)/3$
C-C	$(y-x)^2/9$	0	0

Table B-3

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P1-3 in A-rich A_3B compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	1	x^2	x
A-B	0	$2x(1-y)$	$1-y$
A-C	0	$2x(y-x)$	$y-x$
B-B	0	$(1-y)^2$	0
B-C	0	$2(1-y)(y-x)$	0
C-C	0	$(y-x)^2$	0

Table B-4

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P1-4 in A-rich A_3B compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	1	0	0
A-B	0	0	$3(1-y)/(3+x)$
A-C	0	0	$3(y-x)/(3+x)$
A-v	0	0	$4x/(3+x)$
B-B	0	$9(1-y)^2/(3+x)^2$	0
B-C	0	$18(1-y)(y-x)/(3+x)^2$	0
B-v	0	$24x(1-y)/(3+x)^2$	0
C-C	0	$9(y-x)^2/(3+x)^2$	0
C-v	0	$24x(y-x)/(3+x)^2$	0
v-v	0	$16x^2/(3+x)^2$	0

Table B-5

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P2-1 in B-rich A_3B compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(1-x)^2/(1+3y)^2$	0	0
A-B	0	0	$(1-x)/(1+3y)$
A-C	$2(1-x)(x-y)/(1+3y)^2$	0	0
A-v	$8y(1-x)/(1+3y)^2$	0	0
B-B	0	1	0
B-C	0	0	$(x-y)/(1+3y)$
B-v	0	0	$4y/(1+3y)$
C-C	$(x-y)^2/(1+3y)^2$	0	0
C-v	$8y(x-y)/(1+3y)^2$	0	$2y(x+y)/(1+y)^2$
v-v	$16y^2/(1+3y)^2$	0	0

Table B-6

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P2-2 in B-rich A_3B compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(1-x)^2$	0	0
A-B	0	0	$(1-x)$
A-C	$2(1-x)(x-y)$	0	0
B-B	y^2	1	y
B-C	$2y(x-y)$	0	$(x-y)$
C-C	$(x-y)^2$	0	0

Table B-7

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P2-3 in B-rich A_3B compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(1-x)^2$	0	0
A-B	$2x(1-x)$	0	$(1-x)(1+3y-3x)$
A-C	0	0	$3(1-x)(x-y)$
B-B	x^2	$(1+3y-3x)^2$	$x(1+3y-3x)$
B-C	0	$6(x-y)(1+3y-3x)$	$3x(x-y)$
C-C	0	$9(x-y)^2$	0

Table B-8

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P2-4 in B-rich A_3B compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(1-x)^2/(1+3x)^2$	0	0
A-B	0	0	$(1-x)(1+3y)/(1+3x)^2$
A-C	0	0	$3(1-x)(x-y)/(1+3x)^2$
A-v	$8x(1-x)/(1+3x)^2$	0	0
B-B	0	$(1+3y)^2/(1+3x)^2$	0
B-C	0	$6(1+3y)(x-y)/(1+3x)^2$	0
B-v	0	0	$4x(1+3y)/(1+3x)^2$
C-C	0	$3(x-y)^2/(1+3x)^2$	0
C-v	0	0	$12x(x-y)/(1+3x)^2$
v-v	$16x^2/(1+3x)^2$	0	0

Table B-9

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P3-1 in both A and B being less than the stoichiometric composition in A_3B compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(1-x)^2/(y+1)^2$	0	0
A-B	0	0	$(1-x)(1-3y)/(y+1)^2$
A-C	$2(1-x)(x+y)/(y+1)^2$	0	0
A-v	0	0	$4(1-x)y/(y+1)^2$
B-B	0	$(1-3y)^2/(y+1)^2$	0
B-C	0	0	$(x+y)(1-3y)/(y+1)^2$
B-v	0	$8y(1-3y)/(y+1)^2$	0
C-C	$(x+y)^2/(y+1)^2$	0	0
C-v	0	0	$4(x+y)y/(y+1)^2$
v-v	0	$16y^2/(y+1)^2$	0

Table B-10

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P3-2 in both A and B being less than the stoichiometric composition in A_3B compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(1-x-y)^2$	0	$3(1-x-y)y$
A-B	0	$6y(1-3y)$	$(1-x-y)(1-3y)$
A-C	$2(x+y)(1-x-y)$	0	$3(x+y)y$
B-B	0	$(1-x-y)^2$	0
B-C	0	$(1-3y)^2$	$(x+y)(1-3y)$
C-C	$(x+y)^2$	0	0

Table B-11

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P3-3 in both A and B being less than the stoichiometric composition in A_2B compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(1-x)^2$	0	0
A-B	0	0	$(1-x)(1-3y)$
A-C	$2x(1-x)$	0	$3(1-x)y$
B-B	0	$(1-3y)^2$	0
B-C	0	$6y(1-3y)$	$x(1-3y)$
C-C	x^2	$9y^2$	$3xy$

Table B-12

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P3-4 in both A and B being less than the stoichiometric composition in A_2B compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(1-x)^2$	0	0
A-B	$2x(1-x)$	0	$(1-x)(1-3x-3y)$
A-C	0	0	$3(1-x)(x+y)$
B-B	x^2	$(1-3x-3y)^2$	$x(1-3x-3y)$
B-C	0	$6(x+y)(1-3x-3y)$	$3x(x+y)$
C-C	0	$9(x+y)^2$	0

Table B-13

Probabilities for the occurrence of particular type of atomic bonds on the A-A, B-B and A-B site-bonds in the case for above defined P3-5 in both A and B being less than the stoichiometric composition in A_3B compound.

bond	A site - A site	B site - B site	A site - B site
A-A	$(1-3x)^2/(3x+1)^2$	0	0
A-B	0	0	$(1-3x)(1-3y)/(3x+1)^2$
A-C	0	0	$3(1-3x)(x+y)/(3x+1)^2$
A-v	$8x(1-3x)/(3x+1)^2$	0	0
B-B	0	$(1-3y)^2/(3x+1)^2$	0
B-C	0	$6(1-3y)(x+y)/(3x+1)^2$	0
B-v	0	0	$4x(1-3y)/(3x+1)^2$
C-C	0	$9(x+y)^2/(3x+1)^2$	0
C-v	0	0	$12x(x+y)/(3x+1)^2$
v-v	$16x^2/(3x+1)^2$	0	0

第2編 添加元素による金属間化合物の相安定性と
結晶構造の改変ならびに組織制御

第5章 添加元素による金属間化合物の結晶構造の制御手法とその実例

5-1 緒言

5-2 置換型に固溶する添加元素による結晶構造の制御

5-3 侵入型に固溶する添加元素による結晶構造の制御

5-4 炭素により立方晶を安定化させた E2₁型金属間化合物 Co_3AlC

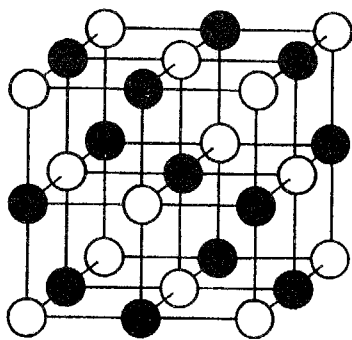
5-5 結言

5-1 緒言

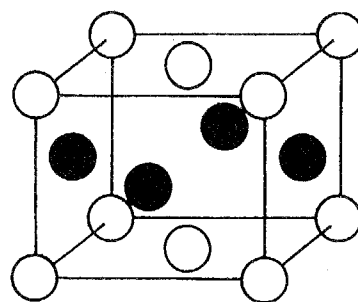
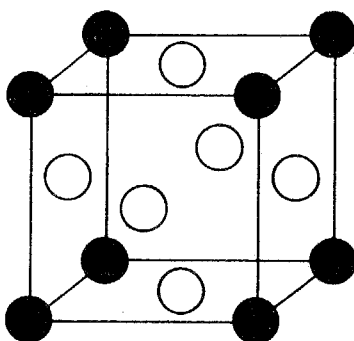
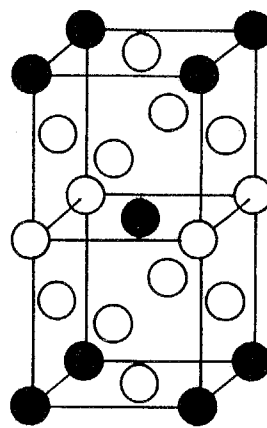
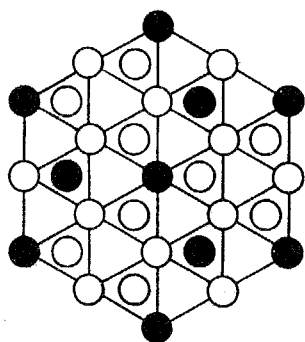
種々の結晶性固体における結晶構造は電子-電子間、電子-原子核間の相互作用、すなわちほぼ原子間結合様式と原子サイズに依存する[56HUM]。核外電子が自由電子的な振舞いをする、いわゆる金属的結合性が大きい場合、原子の大きさが余り変わらず結合も等方的である場合には配位数(Coordination Number :CN)が12であるGCP(Geometrically Closed Pack)相という最密構造が出現する[85SUS]。この代表的な結晶構造がfccとhcp構造である。原子サイズに差があり結合が比較的等方的である場合にはCNが12, 14, 15, 16の最密構造であるTCP(Topologically Closed Pack)相が出現する。この代表的な化合物がLaves相、 σ 相などである[56LAV]。また結合に若干の異方性がある場合やエントロピー的に安定化する場合にはbcc構造が出現する。一方、イオン結合性が大きい場合にはfcc基調のNaCl型やbcc基調のCsCl型など異種原子間相互作用が強く原子サイズに依存する構造となる。共有結合性が強い場合にはダイヤモンド構造などいわゆるHume-Rotheryの8-N法則という閉核電子構造に起因する極性の強い構造が出現する[66BAR]。

金属間化合物中の各構成原子の大きさは様々であり、原子間の結合様式も金属性、イオン性、共有結合性が混ざり合う複雑な結合である。このため非常に多種多様にわたる結晶構造をとる。Fig. 5-1 (a), (b) に代表的な結晶構造を示す[85TAK]。金属同様fcc, hcp, bccを基本格子とする結晶構造も多く存在する。構造用金属間化合物の実用化に際し、最も問題となることはその変形・加工である。イオン性あるいは共有結合性が高い場合、あるいは結晶構造が複雑な場合は転位の運動は非常に起こりづらく、容易にへき開破壊にいたる場合が多い[85TAK]。また結晶対称性が低い場合は転位のすべり系も減少する。このとき独立なすべり系の数が5以下ではいわゆるvon Misesの条件を満たさず、多結晶体では変形が不可能である[28MIS, 85TAK]。よって変形が可能であるためには、(1)金属結合性の度合が大きく、(2)単位胞の大きさは小さく、(3)対称性が良い結晶構造を持つ必要がある。これらの条件を満たす結晶構造はGCP相であるfcc, hcp および bccを基本とする格子であるが、特に立方晶であるfccとbccにおいてすべり系が十分に存在する可能性が高い。このため、使用目的に適した金属間化合物がこれら以外の複雑な結晶構造を持つ場合には、その性質を生かしたまま単純な結晶構造に移行できうれば機械的性質にも優れる材料となると考えられる。また高温構造用材料としてはクリープ強さが最も要求されるが、このためには隙間が多く拡散の速いbcc構造よりもfcc, hcp構造である方が有利である[67HAG]。

すなわち金属間化合物の材料設計に関しては、単相での性質改善ももちろん重要であるが、その結晶構造も制御・設計するべきである。このような観点に基づく研究はほとんど無いが、結晶構造制御に関しては目的とする化合物への元素添



B1 (AB type)

L1₀ (AB type)L1₂ (A₃B type)DO₂₂ (A₃B type)

(0001)

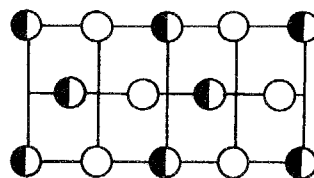
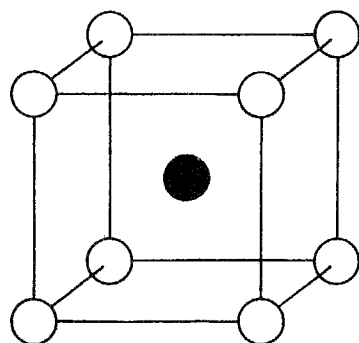
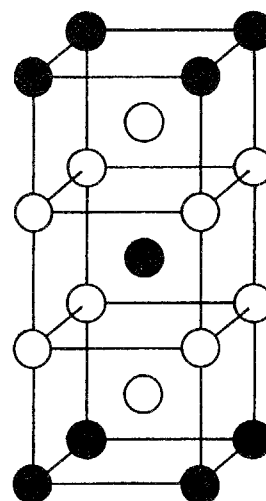
(11 $\bar{2}$ 0)DO₁₉ (A₃B type)

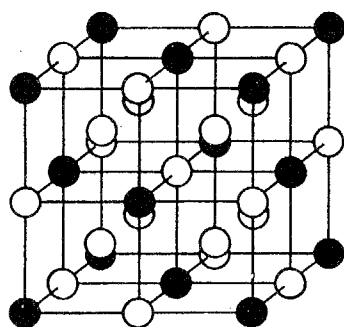
Fig. 5-1(a) Various ordered crystal structure for intermetallic compounds.



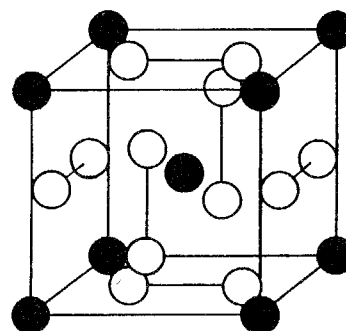
B2 (AB type)



C11_b (A₂B type)



DO₃ (A₃B type)



A15 (A₃B type)

Fig. 5-1(b) continuation of Fig. 5-1(a)

加が最も効果的であると考えられている。添加元素による結晶構造制御は、(1)置換型添加元素による構造変化、および(2)侵入型元素添加による変化、の2種類に分けられる。前者は最近盛んに行われつつある手法で、特に{100}面のAPBエネルギーを変化させることにより、 $D0_{22}$ 型 Al_3Ti を立方晶である $L1_2$ 型に変化させる研究が盛んである[91MAB]。しかし積極的に侵入型元素による結晶構造制御を試みた研究はほぼ皆無である。以下これら結晶構造制御手法とその実例について述べる。

5-2 置換型に固溶する添加元素による結晶構造の制御

5-2-1 置換型の添加元素による結晶構造制御の原理

比較的金属的でない結合を有する金属間化合物を金属的にする場合には、化合物構成原子のうち非金属的な原子を金属性の高い原子に置換すれば良いと考えられることはすでに第3章において議論した。この観点から結晶構造の制御を行うにあたり次の2点に気を付けるべきである。すなわち(1)金属性の高い添加元素を用いること、(2)添加元素が多量とならないこと、である。(1)の条件はできる限り金属性を高めるためであり、(2)の条件は目的とする化合物本来の性質を生かすためである。言葉を変えると、母化合物と添加元素を含む系において状態図上の隣接する化合物を用いるということになる。また少量の添加元素により大きく結晶構造を変化させることは難しいと考えられるため、母化合物の結晶構造が目的とする結晶構造に比較的類似する場合が好ましい。

比較的結晶構造が類似し、それゆえ結晶構造の変換が可能であると考えられるケースの例を以下および Fig. 5-2(a), (b)に示す。

(1) AB 型: $B1 = B2$, $B2 = L1_0$, $L1_0 = L1_1$

(2) A_3B 型: $D0_{19} = L1_2$, $D0_{22} = L1_2$, $D0_3 = L1_2$

$B1$ 構造(NaCl型)と $B2$ 構造(CsCl型)において最近接原子対はすべて異種原子であり、イオン性が高い化合物が多い。イオン性化合物において $B1$ と $B2$ どちらの結晶構造を取るかについてはその原子サイズにより決まるとされている[77SUM]。すなわち AB 原子のサイズが近い場合には $B2$ 型、原子サイズの差が大きい場合には第二近接原子間距離を大きくするため $B1$ 型になるといわれる。このため添加元素により原子サイズを制御することで結晶構造制御が可能であろう。

$L1_0$ 構造(CuAu型)はfccを基本格子とし、A, B原子が{100}面に交互に積層した構造である。これは $B2$ の{200}面をせん断変形してfccに変化させた構造ともいえ、 $B2$ 型 $NiAl$ などではマルテンサイト変態により $L1_0$ 構造となる[71SMI]。また $L1_0$ 型 $TiAl$ ではCr添加により $B2$ 相が出現する[92KUR2]。このため $B2$ 型と $L1_0$ 型はエネルギー的に非常に近いと考えられる。

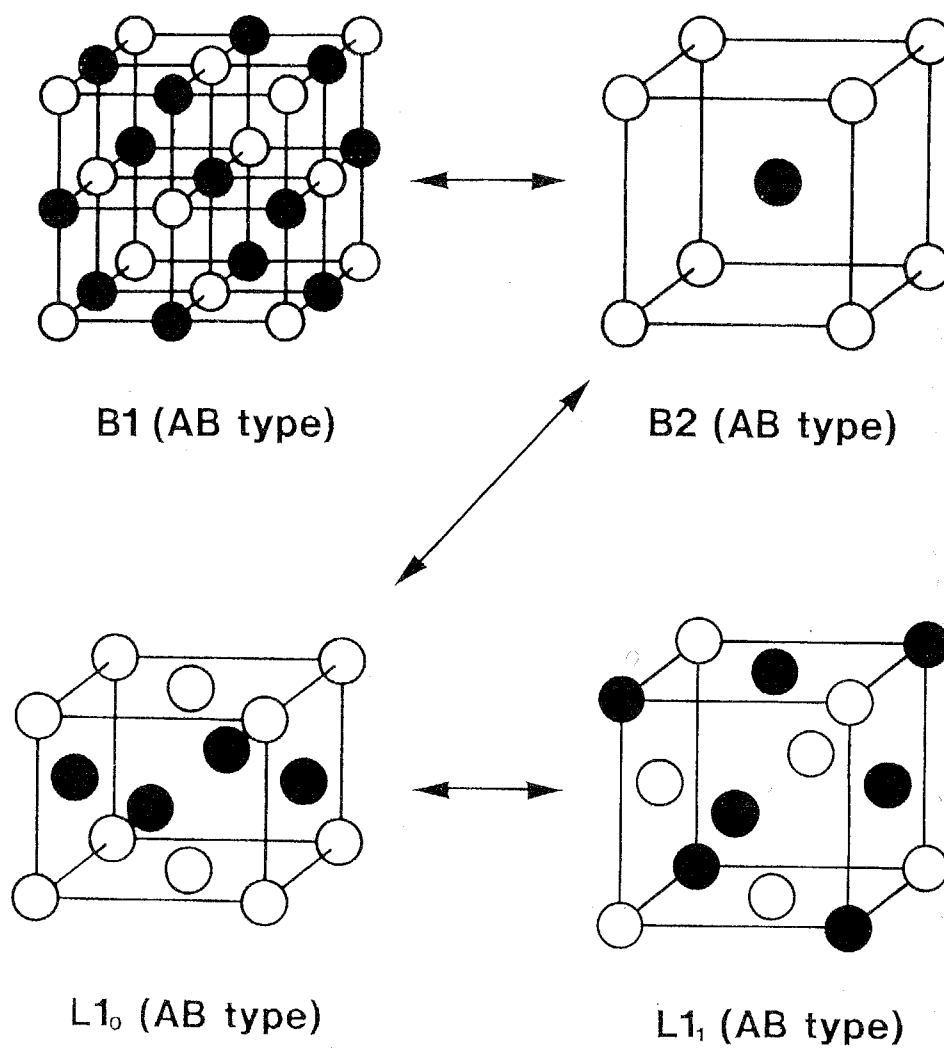


Fig. 5-2(a) Possible structure transfer among ordered structures.

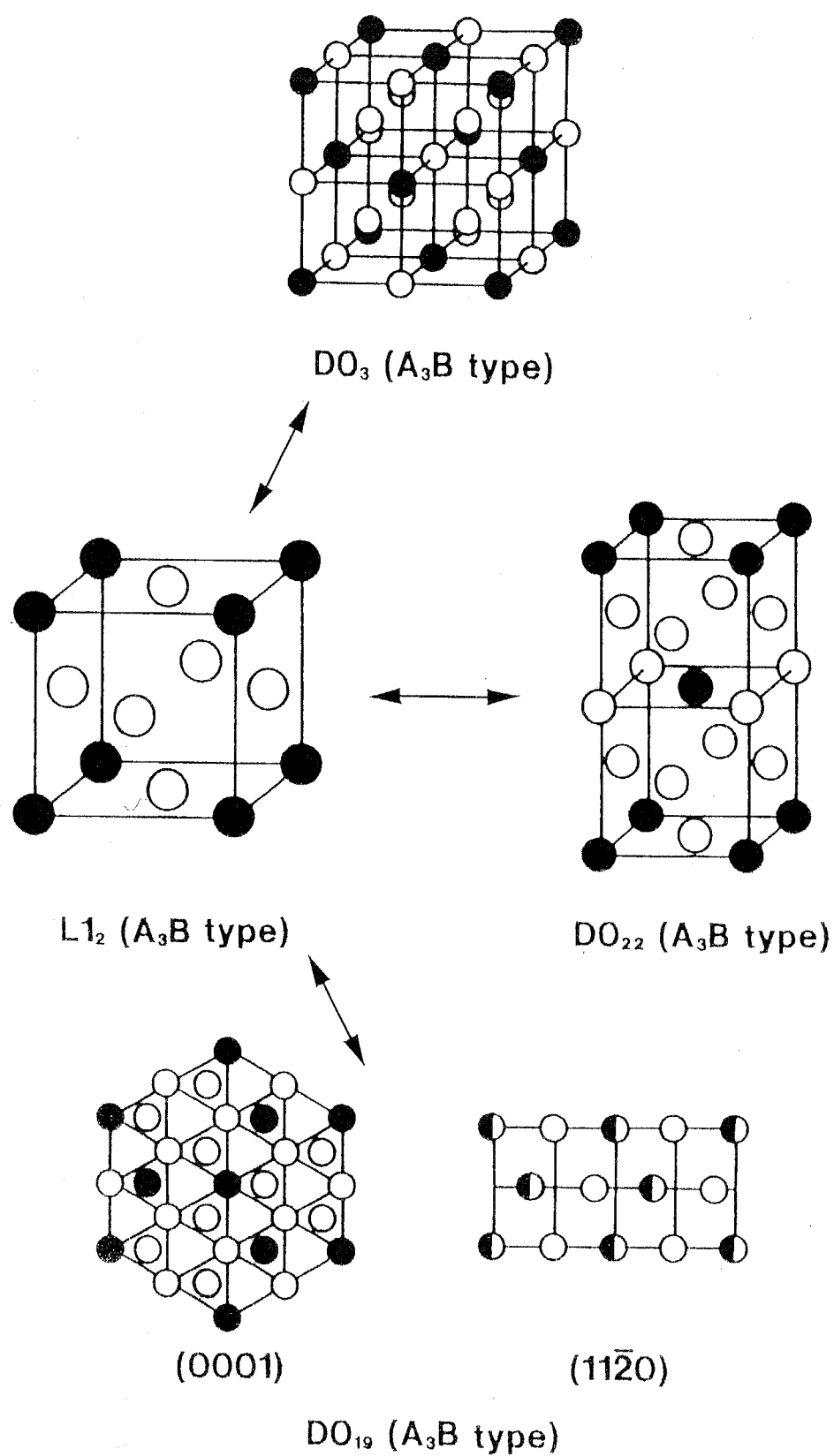


Fig. 5-2(b) continuation of Fig. 5-2(a)

L1₁型は fcc を基本格子とし、A, B原子が{111}面に交互に積層した構造であり、{200}面に交互に積層する L1₀ 型と非常に似ている。L1₀, L1₁構造の安定化については詳しい研究があり、第二近接原子間相互作用の正負により分類されると考えられている[71RIC]。

D0₁₉, L1₂構造はCNが 12である GCP相である。これらの最密面の原子配列は同じであるが、その積層方式が D0₁₉では ABタイプのhcp型、L1₂型では ABCタイプの fcc型であり非常に類似する。この中間である fccと hcp が混合した D0₂₄型のような結晶構造も存在することから、積層欠陥エネルギーを制御し、積層を変化させることにより結晶構造を設計できると考えられる[85SUZ]。

D0₂₂型は L1₂型の {100}面に APBを導入した構造であり、第二近接原子対の関係が若干変化したに過ぎない構造である。Ni₃Al を代表とする L1₂型金属間化合物にしばしば見られる、強さの正の温度依存性の原因である Kear-Wilksdorf機構による {100}面への転位の交差すべりが起こる部分は D0₂₂ 型と同じ原子配列となることから、両構造間の相安定性と強度の正の温度依存性の発現度合が密接に関係することが良く知られている[82SUZ]。すなわち相安定性が D0₂₂相に近い場合には Kear-Wilksdorf lock が安定となりやすく、強さの正の温度依存性が強くなる。このため強さの正の温度依存性を有するL1₂相をD0₂₂型へ、あるいはD0₂₂型を L1₂型へ変換することは比較的たやすいと考えられる。

D0₃相(Fe₃Si型)は 8個の bcc 構造を規則的に配列し、B原子の第二近接原子がすべて異種原子対とする構造である。第一原理計算によれば Ni-Al系において L1₂構造と D0₃構造の内部エネルギーにほとんど差が無いこと[79BEN]、Fe-Ga系においておなじ A₃B 型である L1₂, D0₁₉, D0₃相が隣接して存在することなどの理由から、結晶構造の選択が可能である。

5-2-2 従来の置換型添加元素による結晶構造の制御

Al-Ti系はそれぞれの要素が軽量であること、資源的にも豊富であること、中間相として融点の高い種々の金属間化合物を生成すること[86MUR]などから、航空宇宙用材料として研究が盛んである。現在3種の金属間化合物、すなわち D0₁₉型 Ti₃Al, L1₀型 TiAl, D0₂₂型 Al₃Ti が盛んに研究されている。TiAlと Ti₃Al に関してはそれぞれ単相での強度と延性の増加が目的とされており[75LIP]、第三元素添加[81BLA]や複合化[89KIM]が多く試みられている。一方 Al₃Ti は Al 濃度が高く耐酸化性に優れること[87YAM]、融点が約 1400℃ と高いこと[86MUR]、軽量であり比強度が高いこと[87YAM]などから特にここ数年研究が盛んになりつつある。

Al₃Ti は正方晶 D0₂₂型であるため結晶対称性があまり良くなく、2元系合金としては非常にぜい性である[88YAM]。高温構造用材料として Al₃Tiを使用するため

には、

(1)延性を増加すること、

(2)高温強度を増加すること、

の2点を改良せねばならない。

このためには結晶対称性の良く、強度の正の温度依存性を有する可能性の高い $L1_2$ 型への変換が有力であると考えられる。現在のところ添加元素として Zn[65RAM1], Cu[71VIR], Ni[65RAM2], Fe[81SEI], Cr[90ZHA], Mn[90ZHA], Ag[90MAB], Pt[90POW]などをそれぞれ 10at%程度置換することで $L1_2$ 相が得られることが報告されている。Fig. 5-3 (a), (b)にそれぞれ Al-Ti-Mn, Al-Ti-Crの3元状態図を示す。それぞれ Al置換する方向に $L1_2$ 相が形成することが解る。

結晶構造変化後も非常にもろい場合も多く存在するが、Cr, Al, Mn添加では、室温でも 25% 程度の圧縮変形が可能となる[91MAB]。また種々の組成における強さの温度依存性を Fig. 5-4に示す。この図から明らかなように、種々の組成を有する $L1_2$ 型 Al_3Ti 合金において強さの逆温度依存性が報告されている[88KUM, 89WIN, 91MAB]。この異常現象は $L1_2$ 型 Ni_3Al に認められる Kear-Wilsdorf機構による現象であるか否かはまだわかっていないが、その可能性は非常に高いと考えられる。またいずれの元素添加による $L1_2$ 相の安定化に際しても耐酸化性と比重はほぼ変わらない。このため Al_3Ti では置換型添加元素による結晶構造の制御が可能であり、かつその特性を生かしたまま目的の機械的性質向上がなされたと結論できる。

5-3 侵入型に固溶する添加元素による結晶構造の制御

金属原子に対し H, B, C, N, Oなどは原子半径が小さく、それゆえ結晶格子中に侵入型として固溶する場合が多く存在する。これら原子の侵入サイトは結晶中最も大きい隙間であることが一般的である。剛体球モデルによると fcc, hcp 中の8面体対隙間は構成金属原子の 0.41 倍までの大きさの原子をひずみなく固溶でき、bcc では4面体隙間に 0.29倍までの原子を固溶できる。しかし H, B, C, N, Oなどの原子においても全く格子をひずませずに固溶することはない。このため隙間の小さい bcc 金属は侵入型原子固溶度が非常に少ない。しかし fcc, hcp 中ではかなり多く固溶することが可能である。このため侵入型元素が化合物構成元素となるほど多量に含有する相の大部分は fcc か hcp 構造を基本とする。この例として、純金属としては bcc 構造である W と Ta が挙げられる。これらはそれぞれ C と 1:1 の化合物を形成し、その結晶構造は WC では hcp ベースの B_h 型、TaC では fcc ベースの $B1$ 型 (NaCl 型) である。

これら種々の MC 型遷移金属モノカーバイド、すなわち TiC, TaC, NbC などの結晶構造は NaCl 型であり、遷移金属と炭素原子がそれぞれ fcc 格子を組む結晶

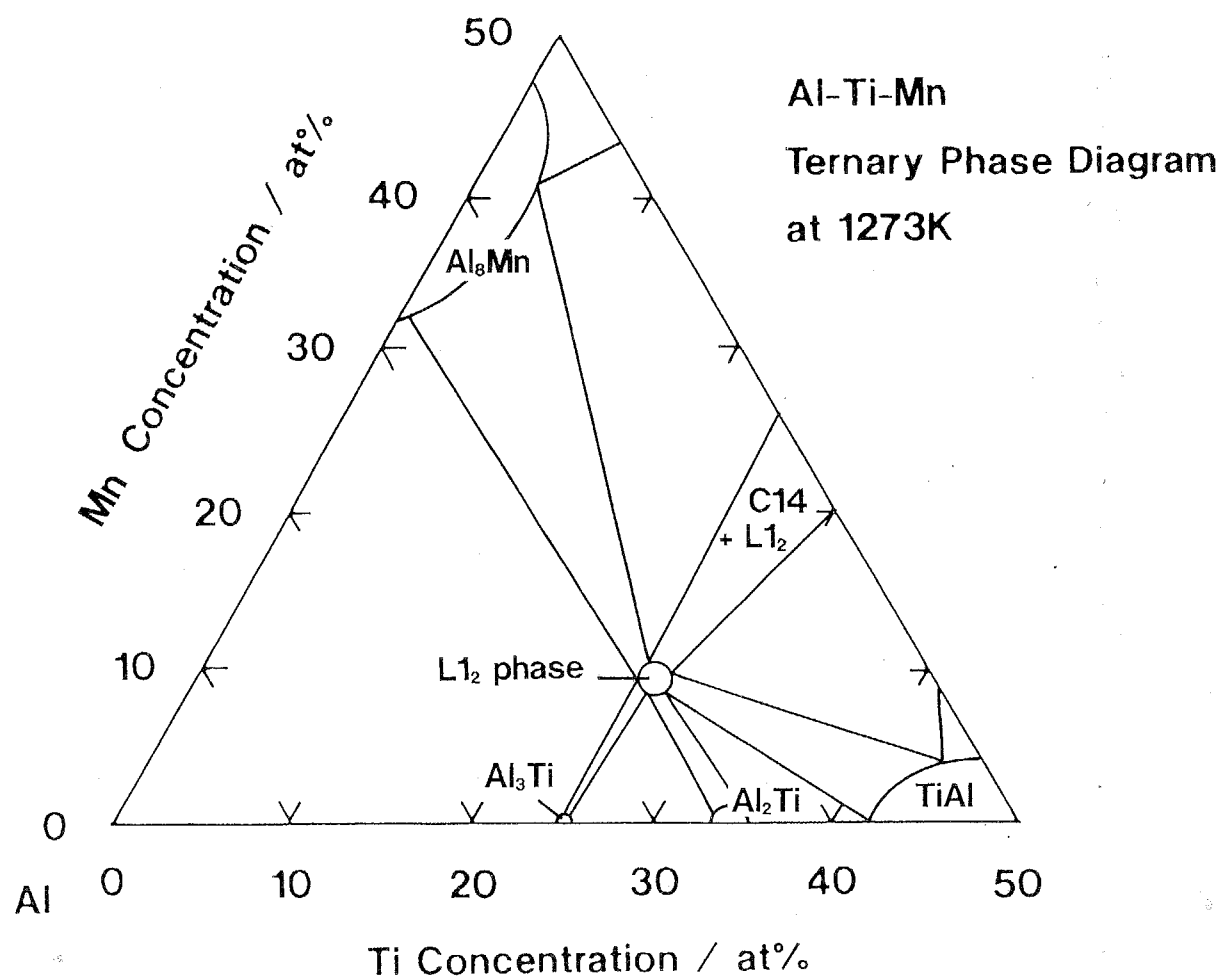


Fig. 5-3(a) The Al-rich portion of the Al-Ti-Mn ternary phase diagram at 1273K.

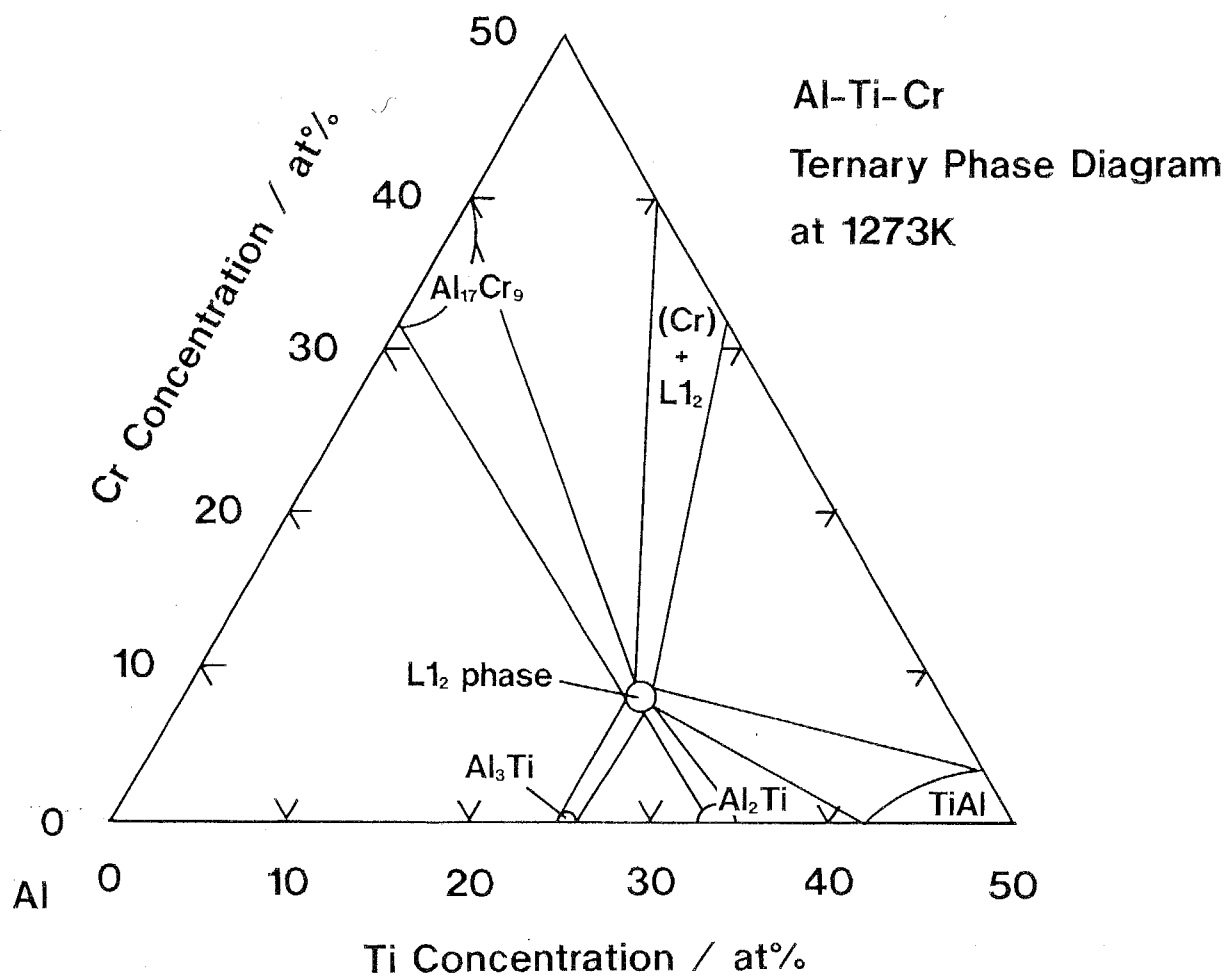


Fig.5-3(b) The Al-rich portion of the Al-Ti-Cr ternary phase diagram at 1273K.

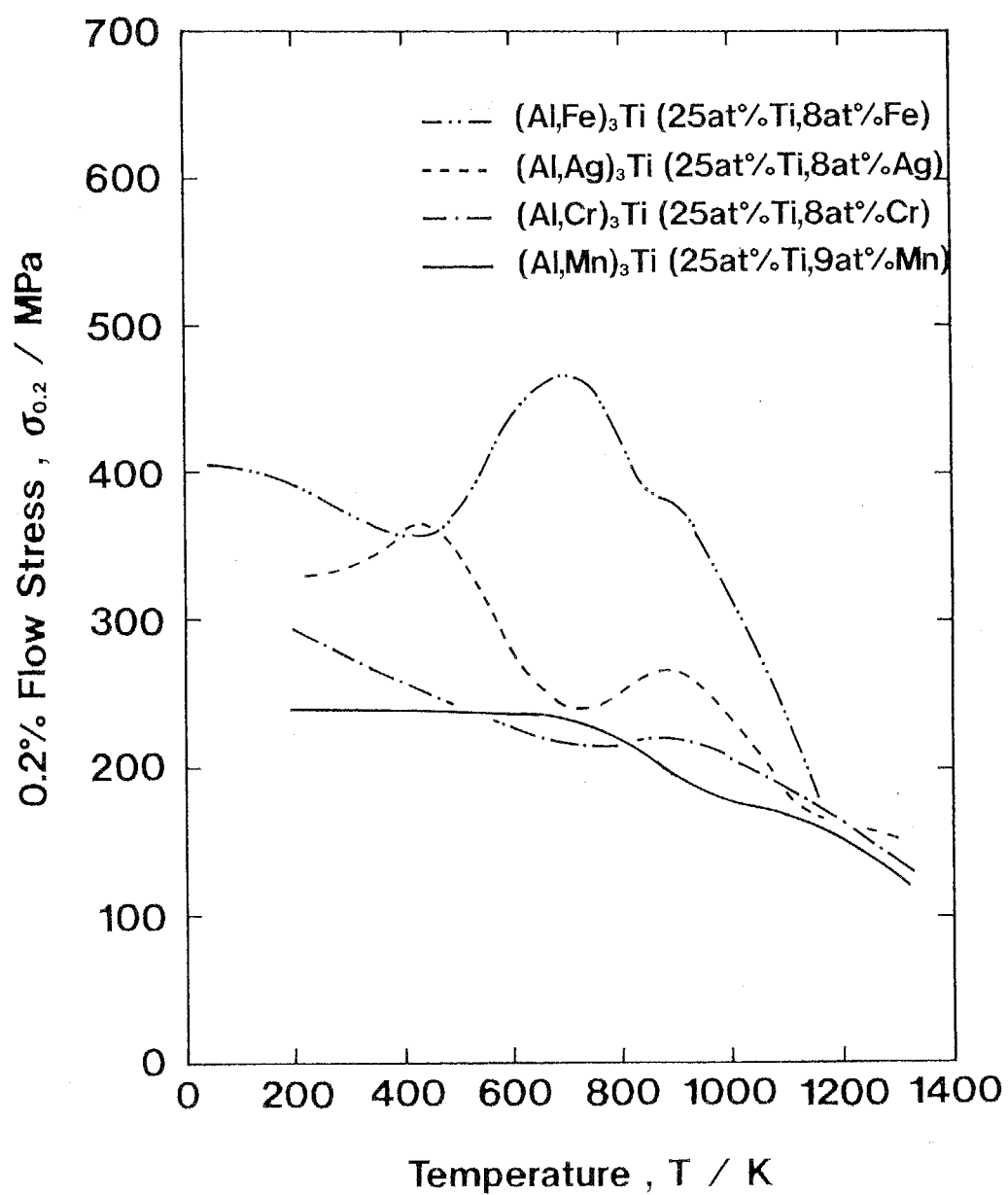


Fig. 5-4 The temperature dependence of 0.2% flow stress in various L1₂ type Al₃Ti alloys, containing Fe, Ag, Cr or Mn.

構造である。NaCl, KCl などのイオン化合物では電気的中性条件を満たさなければならぬため、すべり変形は最密面 $\{110\}$ 上を $\langle 110 \rangle$ 方向に起こる。これが NaCl 型構造の基本すべり系である [77SUM]。しかし遷移金属モノカーバイドでは高温および場合によっては室温より最密面である $\{111\}$ 面上を $\langle 110 \rangle$ 方向にすべり変形が起こる [69LEE, 70SAM, 71ROW, 71BEC]。このため金属結合の度が増加すると変形機構は fcc 金属と同様となり、 $\{111\}\langle 110 \rangle$ すべりが活動する。すなわち侵入型である C 原子により純金属状態では安定に存在しない fcc を出現させることができると考えられる。このように侵入型元素により結晶構造を変化させることが可能である。

しかしながら侵入型元素の種類により化合物の性質はかなり異なる。O は種々のセラミックスの構成原子であり、MgO, BaTiO₃ などイオン性が非常に高い。また H は化合物構成元素となることはほとんど無い。B, N, C の化合物はそれぞれホウ化物、窒化物、炭化物といわれどちらかといえば共有性セラミックスに属する。しかし炭化物は先の TaC のように金属性が強い場合が多い [67GOL]。これは黒鉛状態では電気伝導性を有する、4 価であるため電子の移動に柔軟性がある、などの理由から金属と化合物を形成する場合もその金属性を保つためであると考えられる。よって金属間化合物の侵入型元素による結晶構造制御にとり、C が最も有効な原子と考えられる。

C 添加は純金属の結晶構造を変化させるばかりでなく、化合物の形状も変化させる。例えば bcc 基調である D0₃ 型 Fe₃Al に 15at.% 程度の C 原子添加によりその結晶構造は fcc を基調とする E2₁ 型といわれるペロブスカイト構造に変化する。これは Fe と Al が L1₂ 格子を形成し、その 8 面体隙間に C 原子が配置する構造である。E2₁ 型結晶構造を Fig. 5-5 に A₃BC タイプとして原子位置を示す。E2₁ 型化合物では、A 原子は面心の位置、B 原子は隅の位置を占め、C 原子が fcc 単位胞の中心位置に配置する。この結晶構造は C 原子を無視すると L1₂ 型と同じであり、L'1₂ とも呼ばれる。つまり、L1₂ 型の八面体位置に C 原子が侵入型原子として配置していると考えられることもできる。すなわち侵入型元素により、

(1) 金属あるいは金属間化合物の fcc または hcp への結晶構造変化、が可能である。

また同じ E2₁ 型である Co₃AlC では Co と Al が L1₂ 構造をつくり、原子半径の小さな炭素原子がその中心に配置する構造となる。この場合 A₃B 型 Co₃Al は存在しない。つまり炭素により安定相としては存在しない L1₂ 型 Co₃Al が生成すると考えられる。よって侵入型添加元素により、

(2) 自然界に安定に存在しない相と非常に類似した化合物の安定化、が可能である。

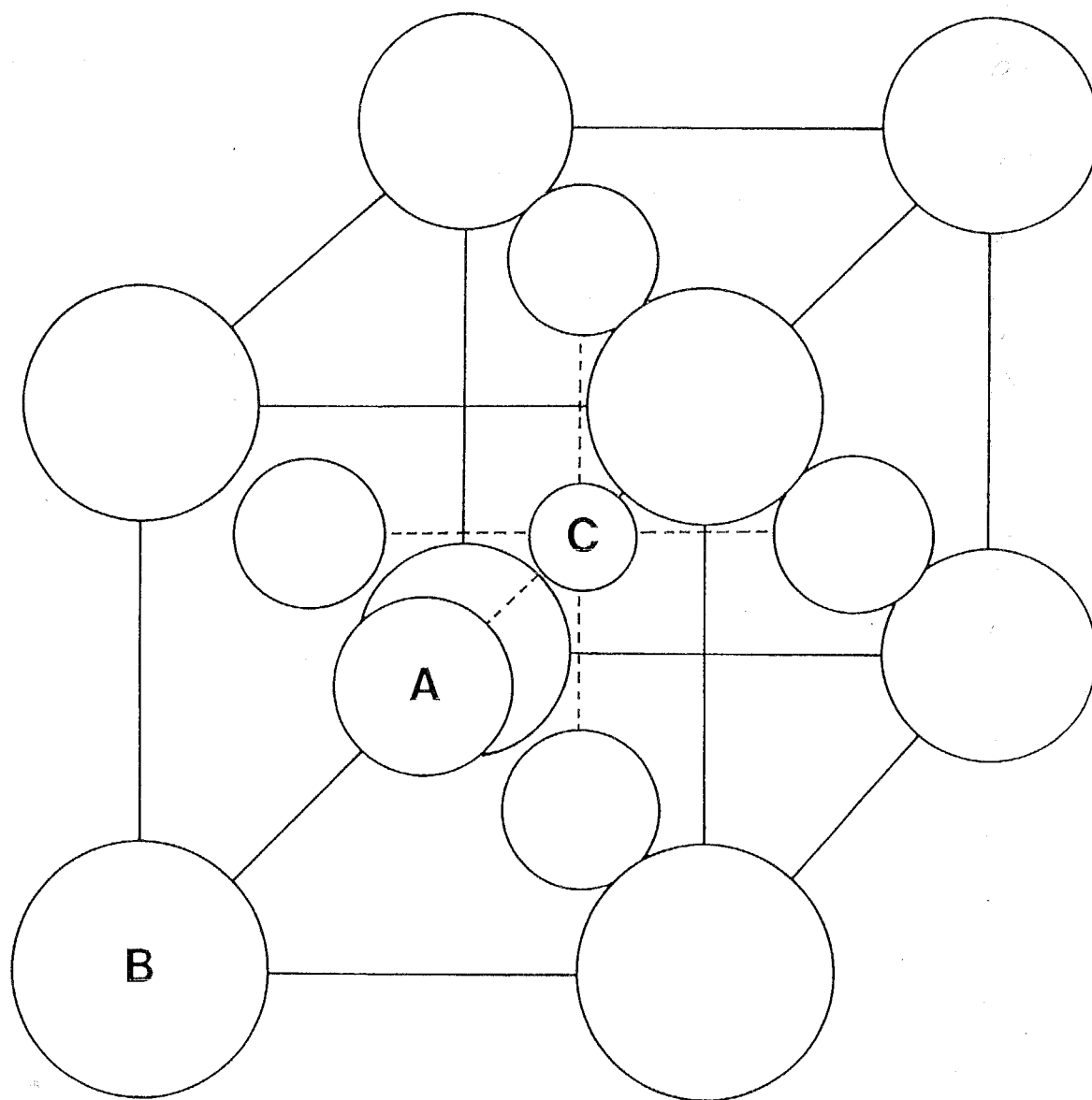


Fig. 5-5 E2: (perovskite) type crystal structure.
 A : the face center site (Co site),
 B : the corner site (Al site),
 C : the body center site (C site).

このように侵入型添加元素による結晶構造の制御はほとんど成されておらず、これからの分野であると考えられるが、その可能性は非常に大きいと思われる。

5-4 炭素により立方晶を安定化させた E_{21} 型金属間化合物 Co_3AlC

5-4-1 分散強化型 Co基超合金のための析出物の設計

現在エンジンのタービンプレードなどに使用される高温構造材料は Ni 基、Co 基、Fe 基超合金が中心である。このうち最も使用される合金は Ni 固溶体 (γ) 中に L_{12} 型金属間化合物 Ni_3Al (γ') を析出させた Ni 基超合金 γ/γ' 2 相合金である。この γ/γ' 2 相超耐熱合金は 負荷応力の大きなタービンプレードなどに使用されている [72YUK, 83NIS]。しかし Ni 基合金は耐環境性が余り良くないため、Cr 添加によりこれを改善しているが、これによりもろい σ 相を形成し易くなることに注意しなければならない [84YAM]。一方 Co 基耐熱合金は Ni 基と比較し耐酸化性が良く、 σ ぜい性の心配がなく、融点が Ni 基より高いため拡散が遅く、クリープ抵抗も高いために使用される [72YUK, 83NIS, 84YAM]。しかし Co 基合金は Ni_3Al に相当する化合物がなく、添加元素による固溶強化および WC, $Cr_{23}C_6$ などの MC および $M_{23}C_6$ 型炭化物、CoAl, Ni_3Ti などの金属間化合物による析出強化により高強度を付与している [69SIM, 68MOR]。実用的には 比較的強度を必要としない箇所に使用され、1200°C 程度まで使用される [72YUK]。

しかし Ni_3Al に相当する化合物が存在すれば、Ni 基より優れた高温構造用材料となる可能性が大きい。このため従来の研究には L_{12} 型金属間化合物である Co_3Ti [81KAW] や、一部を Ni, Al と置換させ L_{12} 型を安定化した $(Co, Ni)_3(Al, Ti)$ などが存在する [91MIU]。しかし Co_3Ti が 900°C 以上では不安定であることもあり、これらに関する研究は少ない。

すでに述べたように、 E_{21} 型 Co_3AlC は炭素の添加により Co と Al の比が 3:1 である立方晶を安定化させた化合物である。 E_{21} 型 Co_3AlC においても C を除くと L_{12} 相と考えられるため L_{12} Ni_3Al と同じ強度特性を有する可能性が大きい。すなわち高温構造用材料として Co/ Co_3AlC 2 相合金が Ni/ Ni_3Al に匹敵する可能性は十分にあると考えられる。Fig. 5-6 に Co-Al-C 3 元状態図を示す [60HUE]。Co は低温相では hcp、高温相では fcc となる [86MAS]。このため Co-Al-C 3 元系では fcc Co (α 相), hcp Co (ϵ 相), B2 CoAl (β 相), E_{21} Co_3AlC (κ 相), C (カーボン、グラファイト等) などの多数の相が共存する可能性がある。つまり Ni 基における γ/γ' 2 相合金より合金設計の自由度が大きく、目的とする材料を設計できる可能性が Co 基の方が大きいと考えられ、かつ Co 自身の優れた性質から Ni 基より優れた耐熱構造用材料が開発できる見込みは十分にある。このため本節では従来全く報告の無い E_{21} 型 Co_3AlC の機械的性質、特にその温度依存性を明らかに

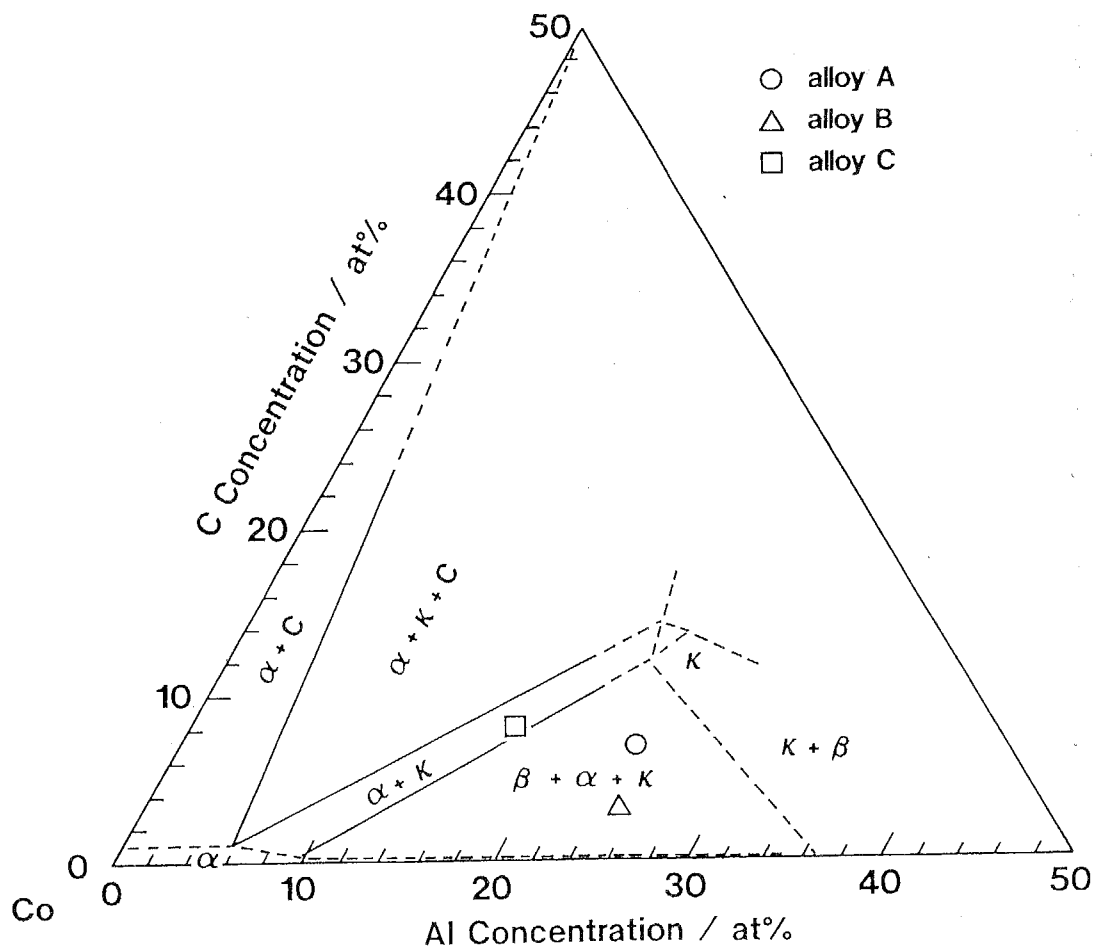


Fig. 5-6 The Co-rich portion of the Co-Al-C ternary phase diagram at 1173K [60HUE]. α : disorder fcc Co terminal solid solution, β : B2 type CoAl, κ : E2₁ type Co₃AlC and C: graphite.

することを目的とし、Co/Co₃AlC 2相および Co/CoAl/Co₃AlC 3相合金の機械的性質の調査を行った。

5-4-2 実験方法

溶解原料には純度 99.99%の金属コバルト、99.99% のアルミニウム、およびカーボンを使用した。これらを目的とする組成に精密天秤により秤量し、その後 Ar 雰囲気中でタンマン炉により溶解を行った。一回の溶解量は 200g 前後である。溶解後は金属金型により鑄造し円柱状のインゴットを得た。このインゴットをファイン・カッターを用いて 30~40g の円柱に切断した。インゴットの一部分を用いてカーボンの化学分析を行い、また 残りの一部分を 均一な組織を得るためアルゴン雰囲気にて非消耗型アーク溶解炉によりボタン状のインゴットを作製した。アーク溶解では均一な組織を得るためにインゴットを凝固-再溶解を 10 回程度行った。その後真空雰囲気において石英管中に封入し、電気炉にて 1273K で 6.05Ms (7days) の均質化処理を行った。その後石英管を破壊すると同時に水冷を行った。

合金組成を Fig. 5-6 の 3元状態図上および Table 5-1 に示す。化学分析結果を用いると、状態図より Co/Co₃AlC 2相および Co/CoAl/Co₃AlC 3相領域内に位置する合金組成が得られた。それぞれの合金を以後合金 A, B, C と称する。

熱処理後の試料の一部分をファイン・カッターにより切断し、研磨用樹脂に埋め込みを行った。その後回転研磨装置により #1200 まで研磨を行い、さらに 7~1 μm までダイヤモンド研磨を行った。これらを王水にてエッチングを行い、光学顕微鏡にて組織観察を行った。

得られた試料は状態図からは Co, CoAl, Co₃AlC の各相から成るはずであるが、状態図が誤っている可能性および非平衡相や炭素が析出している可能性がある。このため相の同定のために X線分析を行った。X 線回折装置は 理学電気製 RAD-III A を使用した。試料の表面汚染を除去するために #1200 まで回転研磨装置にて研磨を行ったのさらに 1 μm までダイヤモンド研磨を行った試料を用いた。測定には Cu K α 線 (波長 $\lambda = 1.543688 \times 10^{-10} \text{m}$) を用いた。

圧縮試験片は、均質化熱処理後の試料をファイン・カッターにより断面がほぼ $3 \times 6 \text{mm}^2$ の直方体に切り出したのち、平面研削機により正確な直方体に成形した。その後ファイン・カッターにより $3 \times 3 \times 6 \text{mm}^3$ の試験片を作製した。試料作製時に機械的に導入される表面加工相を除去するため、電解研磨を行った。電解研磨は 95% 酢酸 - 5% 過塩素酸中にて行い、正極にステンレスおよび負極に白金を用いて表面からおよそ 30 μm までの加工層を除去した。圧縮試験は Shinkho 社製インストロン型試験機 Tom1000X を用いた。荷重の測定には最大荷重 10t のロードセルを用いた。ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) は $\dot{\epsilon} = 1.4 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ (クロスヘッド速度 0.5mm/min に相

当)とした。また同時に変形応力のひずみ速度感受性を調べるために、ひずみ速度を $10\dot{\epsilon}$ および $0.1\dot{\epsilon}$ とするひずみ速度急変試験を行った。試験温度は、77K (液体窒素温度)、室温 (R.T.), 473K, 673K, 873K, 1073K および 1273K の合計 7 点とした。また 77Kでの試験は液体窒素中、473K以上の高温試験はアルゴン雰囲気中で行った。加熱には縦型管状電気抵抗炉を用いた。試験温度誤差は $\pm 1\text{K}$ 以下である。以上の試験により得られた荷重-ひずみ量のグラフより、応力-ひずみ曲線を得た。応力-ひずみ曲線より降伏応力として 0.2% 永久ひずみでの応力値を求めた。

Table 5-1 Composition of Co-Al-C alloys investigated.

alloy	%	Co	Al	C
A	wt%	84.59	13.65	1.76
	at%	68.75	24.23	7.02
B	wt%	85.65	13.55	0.80
	at%	71.86	24.84	3.30
C	wt%	89.14	8.98	1.88
	at%	75.55	16.62	7.83

5-4-3 実験結果

a) 光学顕微鏡観察および X線回折試験の結果

溶製した3種の合金A, B, Cの均質化熱処理後の組織の光学顕微鏡写真を Fig. 5-7 (a-c)に示す。合金 Aの組織写真によると、Aはデンドライト状組織であり、樹枝内に片状および球状の相がみられる。合金 Bは母相中に微細な粒状晶が析出し、粒界に球状化組織が存在する。合金 Cは非常に微細な共晶組織のように見られる。

X線回折試験の結果、溶製した全ての合金に $\text{E2}_1 \text{ Co}_3\text{AlC}$ 相 (κ 相) の存在が確認された。A合金では、 Co_3AlC 以外に不規則 fcc Co (α 相) の存在も確認された。これら以外には B2 CoAl (β 相) およびグラファイトによるとと思われるピークも若干存在するようである。B合金では E2_1 相、 B2 相、不規則 fcc相の存在が確認された。最も炭素含有量の多い C合金では E2_1 相 Co_3AlC および fcc Co の存在が確認されたが、グラファイトの存在は確認できなかった。

b) 圧縮試験

応力-ひずみ曲線

圧縮試験により得られた A, B, C各合金の各実験温度における応力-ひずみ曲

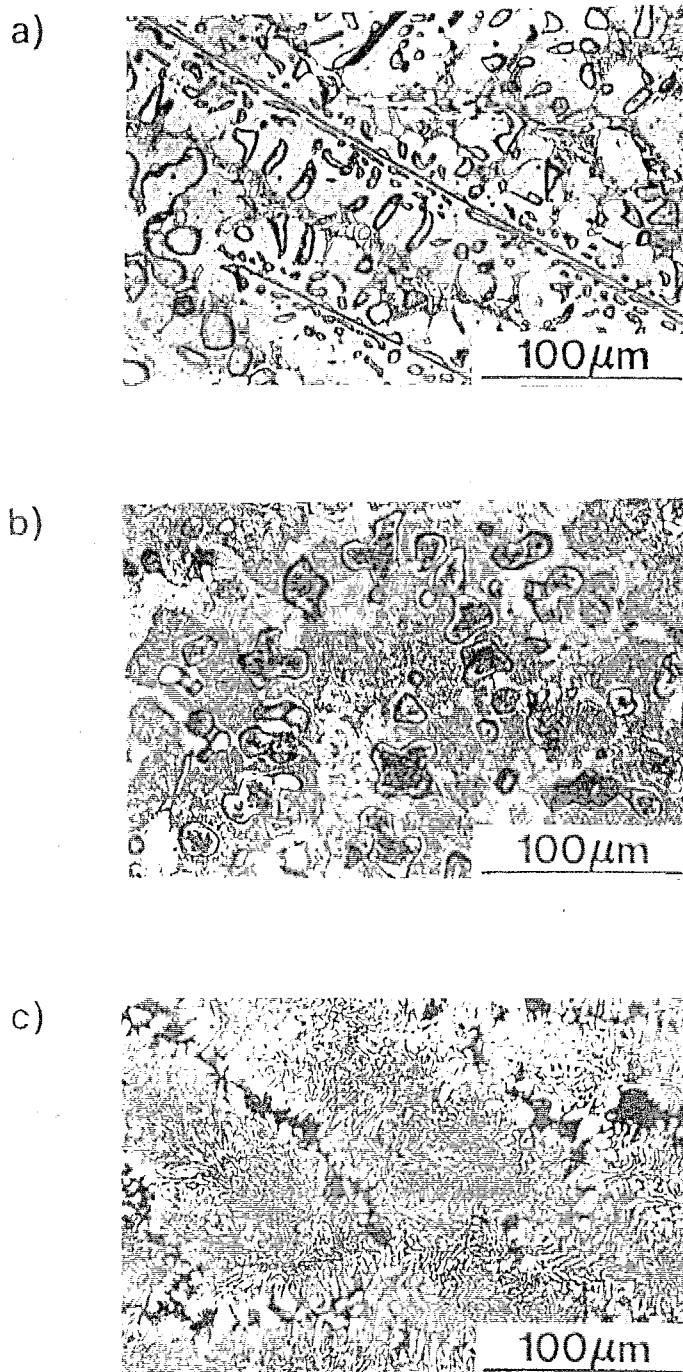


Fig. 5-7 Optical micrographs of a) alloy A, b) alloy B, and c) alloy C after homogenization.

線を Fig. 5-8 (a-c)に示す。合金 A は 77K の低温でも試験中に破壊せず、非常に良好な延性を示した。また 673K 以下の温度域ではひずみ速度を急激に変動させても流動応力はほぼ変化せず、すなわちひずみ速度感受性は認められない。しかし 873K 以上では流動応力のひずみ速度依存性が現れる。特に 1273Kではこの傾向が顕著となる。B, C 合金の流動応力のひずみ速度感受性も A と全く同様の傾向を示した。B合金も全温度域で良好な延性を示した。C合金では 77Kでは試験中に破壊に至らなかったが、室温および 473K では試験中に 5~10% 程度で破壊に至った。しかし 673K以上の試験では 10% 以上の延性が認められた。これらの結果から本合金はいずれも良好な延性を有するといえる。

0.2%流動応力の温度依存性

応力-ひずみ曲線から求めた各合金の 0.2% 流動応力の温度依存性を Fig. 5-9 に示す。A, B 両合金の 0.2% 流動応力は温度上昇に伴い 77Kから急激に減少し、500K から 900K程度で緩やかになったのちに再び急激に減少する。また合金 Bではおよそ 600Kより 900K程度で流動応力がほぼ温度に依存せず平坦となる部分、すなわちプラトーが認められた。合金 Cはほぼ A, B両合金と似た流動応力の温度依存性を持つが、およそ 600Kから 1000Kで温度の上昇とともに 0.2%流動応力の正の温度依存性が認められた。また合金 Cの 77Kにおける 0.2%流動応力は A, B 両合金のそれに比べ著しく高く、その値は 1735MPa である。

5-4-4 考察

a) 試料組織

Fig. 5-10に Co-Al-C 3元系の液相線を示す[60HUE]。この図より A, C合金の組成での初晶は $E2_1$ (κ) 相であり、B合金での初晶は B2相である。合金 Aの組織に見られる片状および球状の相は B2 CoAlであり、初晶の Co_3AlC がデンドライト状に成長し、デンドライト樹枝間に Co固溶体が析出したと思われる。合金Bでは初晶の B2 CoAlが成長し、CoAlと液相との反応から $E2_1$ 相と不規則Coが析出していると考えられるため、やや黒い部分が CoAl 相であり、その粒界の白く見える部分が $E2_1$ 相、および黒く遍在する相が不規則Co相と考えられる。合金 Cでは初晶の $E2_1$ Co_3AlC が成長し、 $E2_1$ 相と Co固溶体の共晶組織が生成していると考えられる。以上組織観察と X線回折の結果から、 κ 相の体積率が最も大きい合金は C であり、ついで A, Bの順となる。これは Co-Al-C 3元状態図からの予測と良い一致を示す。また不規則 Co の体積率は大きい合金から C, A, Bとなる。またどの合金もグラファイトは確認できなかった。このためグラファイトは存在するとしても非常に微少であると考えられる。また不規則 Co相はfcc相のみであり

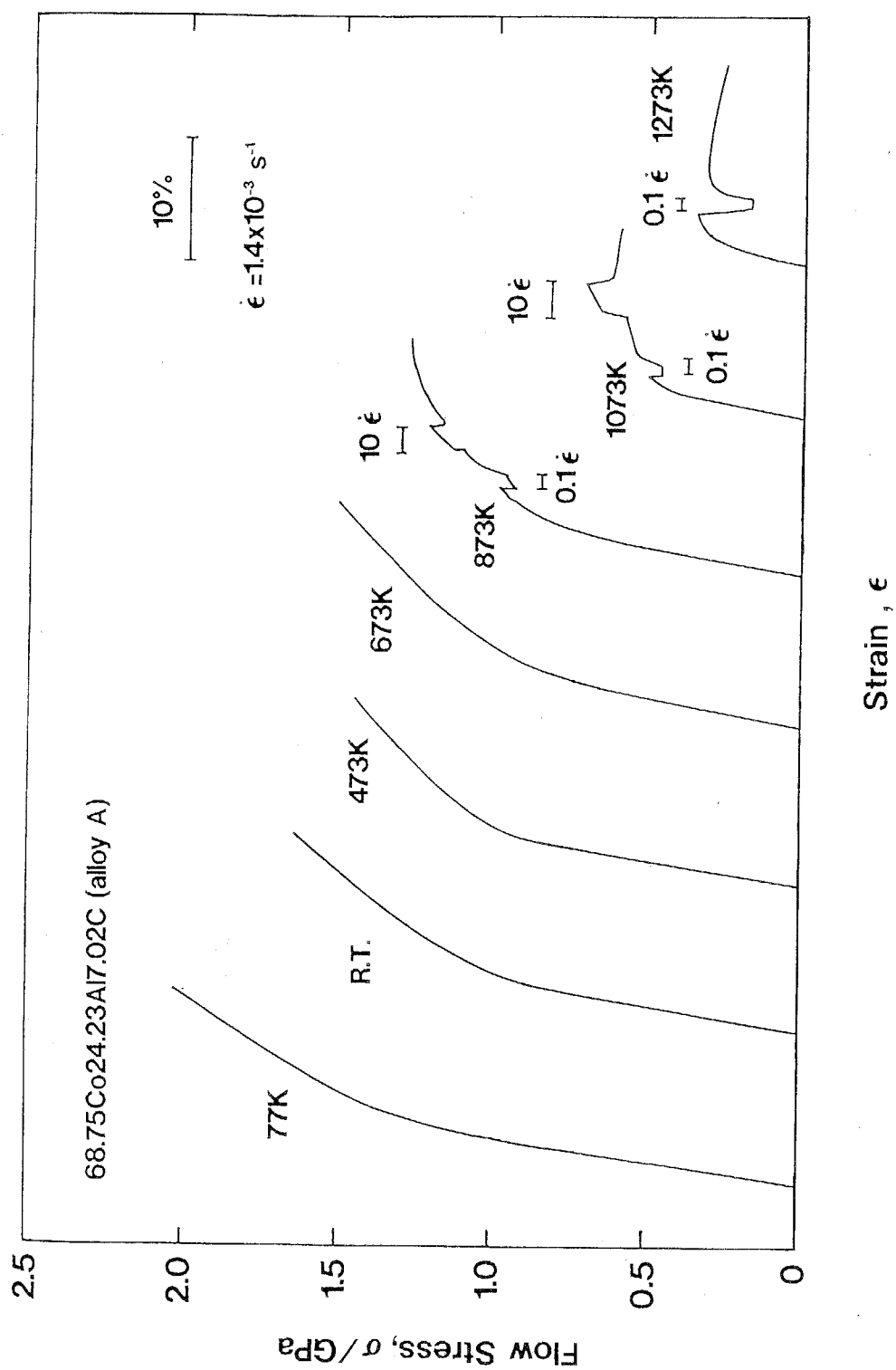


Fig. 5-8(a) Compressive stress-strain curves of a three phase Co alloy containing E2₁, Co₃AlC and B2, CoAl phase (alloy A) at various test temperatures.

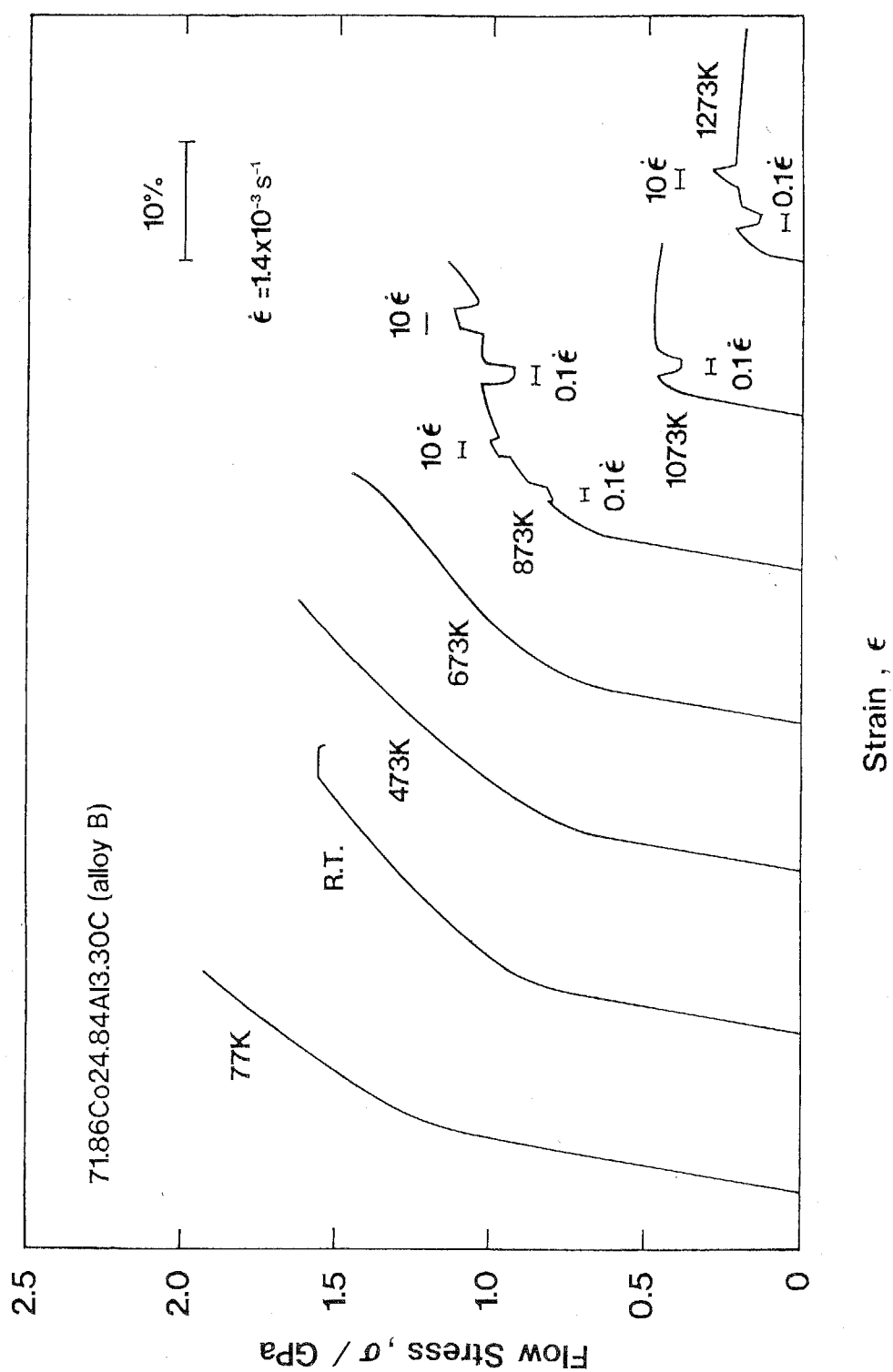


Fig. 5-8(b) Compressive stress-strain curves of a three phase Co alloy containing E2₁, Co₃AlC and B2, CoAl phase (alloy B) at various test temperatures.

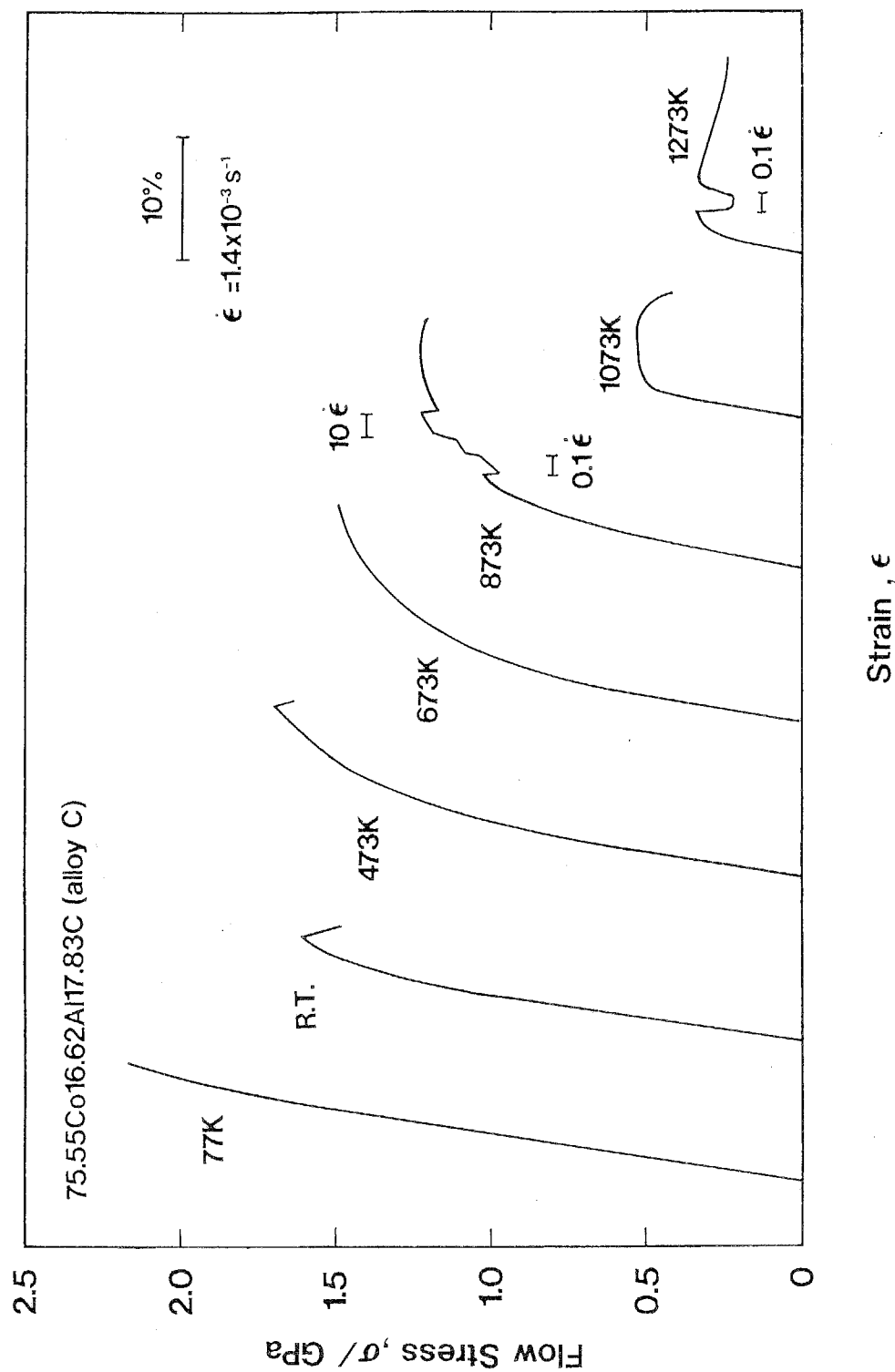


Fig. 5-8(c) Compressive stress-strain curves of a two phase Co alloy containing E21, Co₃AlC phase (alloy C) at various test temperatures.

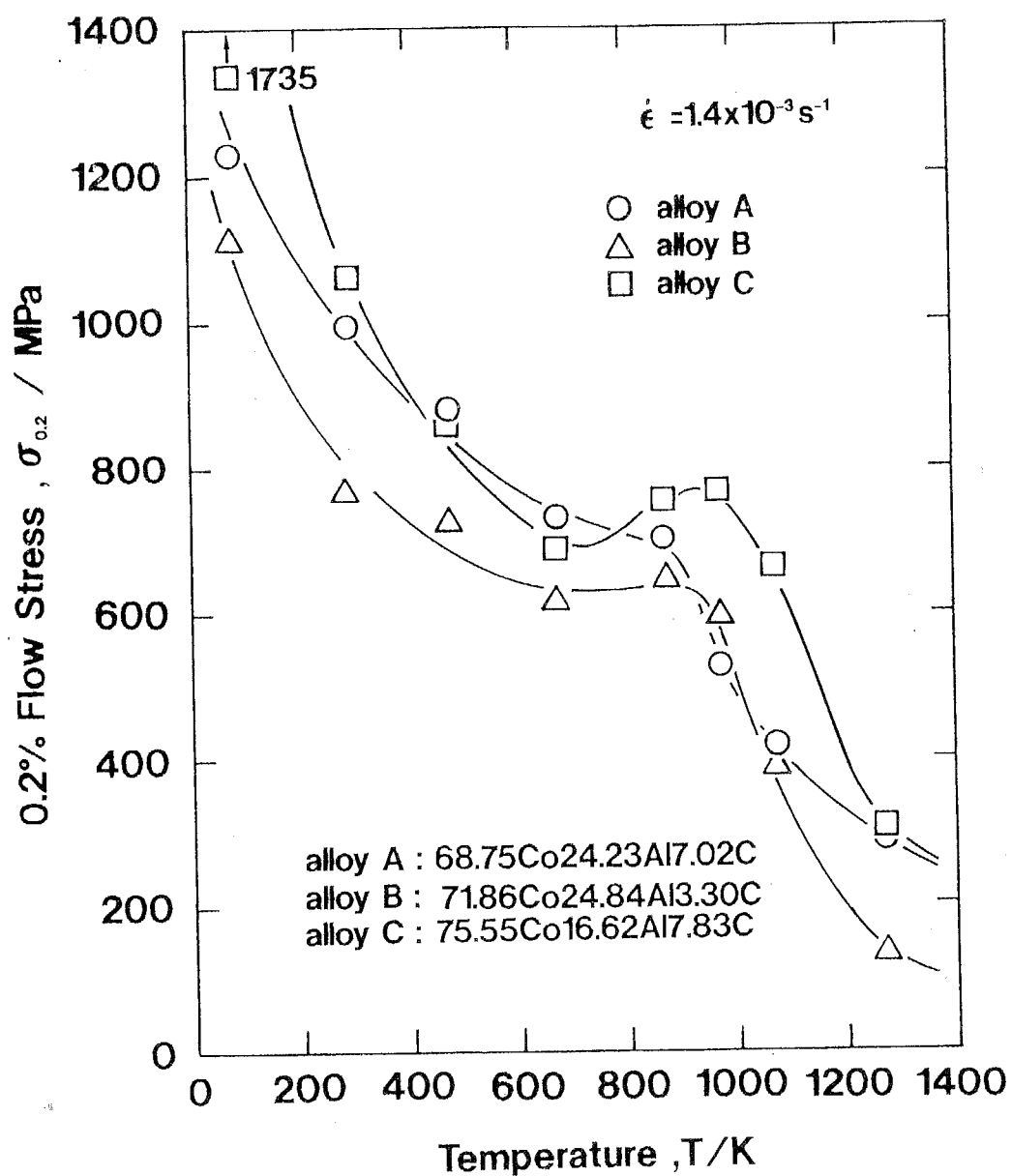


Fig. 5-9 Temperature dependence of 0.2% flow stress in Co alloys containing E21, Co₃AlC.

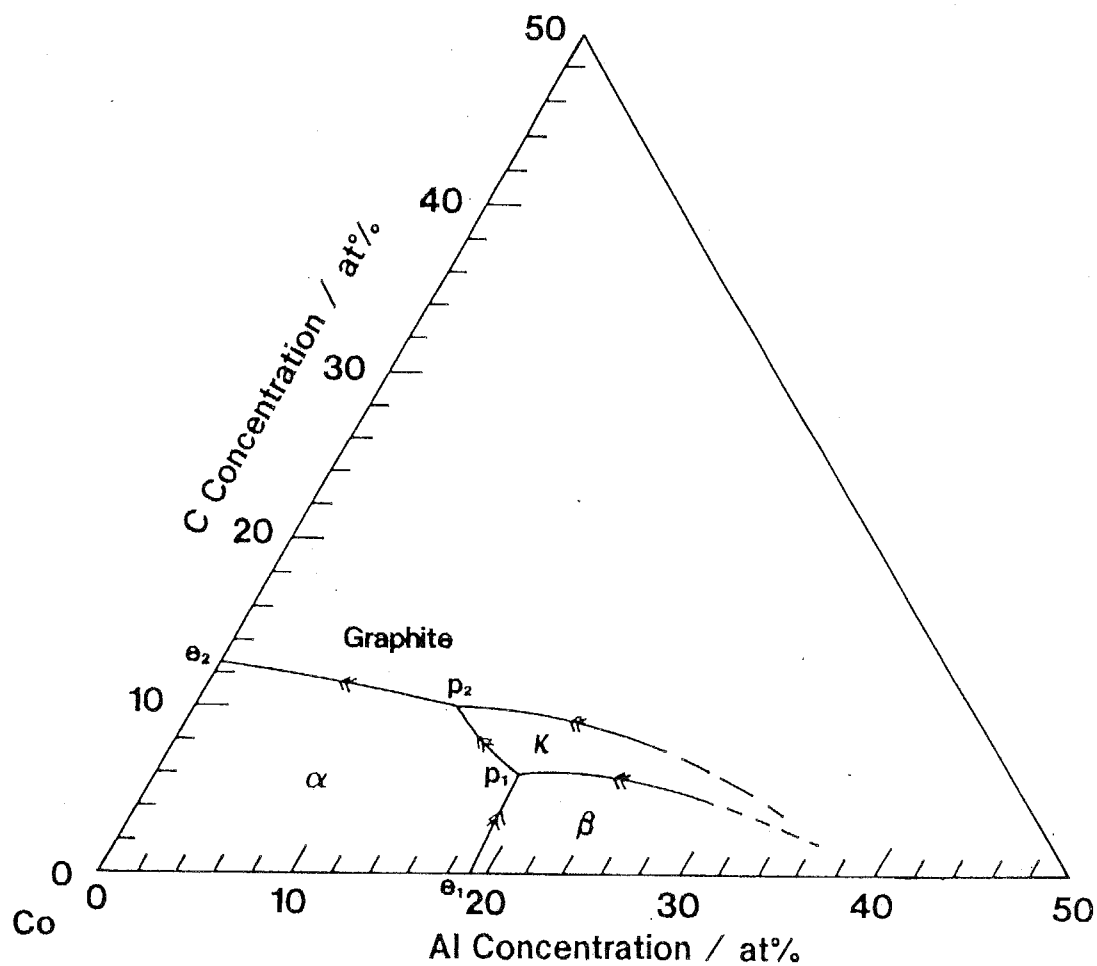


Fig. 5-10 Projection of the liquidus surface of the Co-rich region of the ternary Co-Al-C system [60HUE].

低温相である hcp相は確認されなかった。しかしこれらの相の構造および濃度を決定するためには、TEM を用いて微小領域での電子線回折による構造決定、および EPMA による化学分析が必要である。

b) Co_3AlC 合金の機械的性質および変形機構

流動応力の温度依存性

0.2%流動応力の値は、ほぼ全温度域にわたりコバルトおよびカーボン量の最も多い合金 C が最も高くなる。これは、およそ 700K から 900K の温度範囲でみられるいわゆる強さの正の温度依存性と併せて、 Co_3AlC の存在率が関係していると考えられる。Fig. 5-11 に $L1_2$ 型 Ni_3Al , $E2_1$ 型 Ni_3AlC , Fe_3AlC および本実験により得られた $E2_1$ Co_3AlC 合金の 0.2%流動応力の温度依存性を示す [66STO, 84LIU, 89JUN]。なお、 Ni_3AlC 合金は κ 単相であり、 Fe_3AlC 合金は $E2_1$ 相と α 相の 2 相である。 Ni_3Al は大きな強さの正の温度依存性を持ち、800~1000K 程度において最も強度が大きい。また $E2_1$ 相を有する合金はいずれも低温では非常に強く、1000 MPa 程度の強度を持つ。

変形機構

ペロブスカイト型結晶構造を有する化合物の基本すべり系は $\{100\}\langle 100\rangle$, $\{110\}\langle 110\rangle$ および $\{100\}\langle 110\rangle$ である [85TAK]。金属結合の度合いが低くイオン性が高い化合物ではこれらのすべり系が活動すると考えられる。これらのすべり系はいずれもパイエルス力が大きい。これらのすべり系では多結晶の変形に必要な独立した 5 つ以上の活動すべり系を持たず、すなわち von Mises の条件を満たさないため多結晶では延性は発現しないと考えられる。しかし圧縮試験によれば、 Co_3AlC 合金は 77K においてもかなりの塑性変形を示すためすべり系はイオン性ペロブスカイト化合物と異なるといえる。また $L1_2$ Ni_3Al と同様に 800K 付近で強さの正の温度依存性が発現することから、 $E2_1$ 型金属間化合物 Co_3AlC のすべり系は $L1_2$ 型化合物と同様 von Mises の条件を満足する $\{111\}\langle 110\rangle$ であり、超格子転位は APB 型の分解をしていると考えられる。すなわち Kear-Wilsdorf 機構による強さの正の温度依存性を持つと考えられる。

また 873K 以上では流動応力のひずみ速度依存性が顕著に認められる、これは $L1_2$ 型 Ni_3Al における流動応力のひずみ感受性の温度依存性と同様である [87MIU, 87OCH]。以上より $E2_1$ 型 Co_3AlC の変形機構は 1000K 程度までは $\{111\}\langle 110\rangle$ すべりであると結論できる。これ以上の温度域での温度上昇にともなう強度低下は Ni_3Al と同様に $\{100\}\langle 110\rangle$ すべりが生ずるためであろう [87MIU, 87OCH]。しかしこれらを確認するためには TEM による転位の観察が必要である。

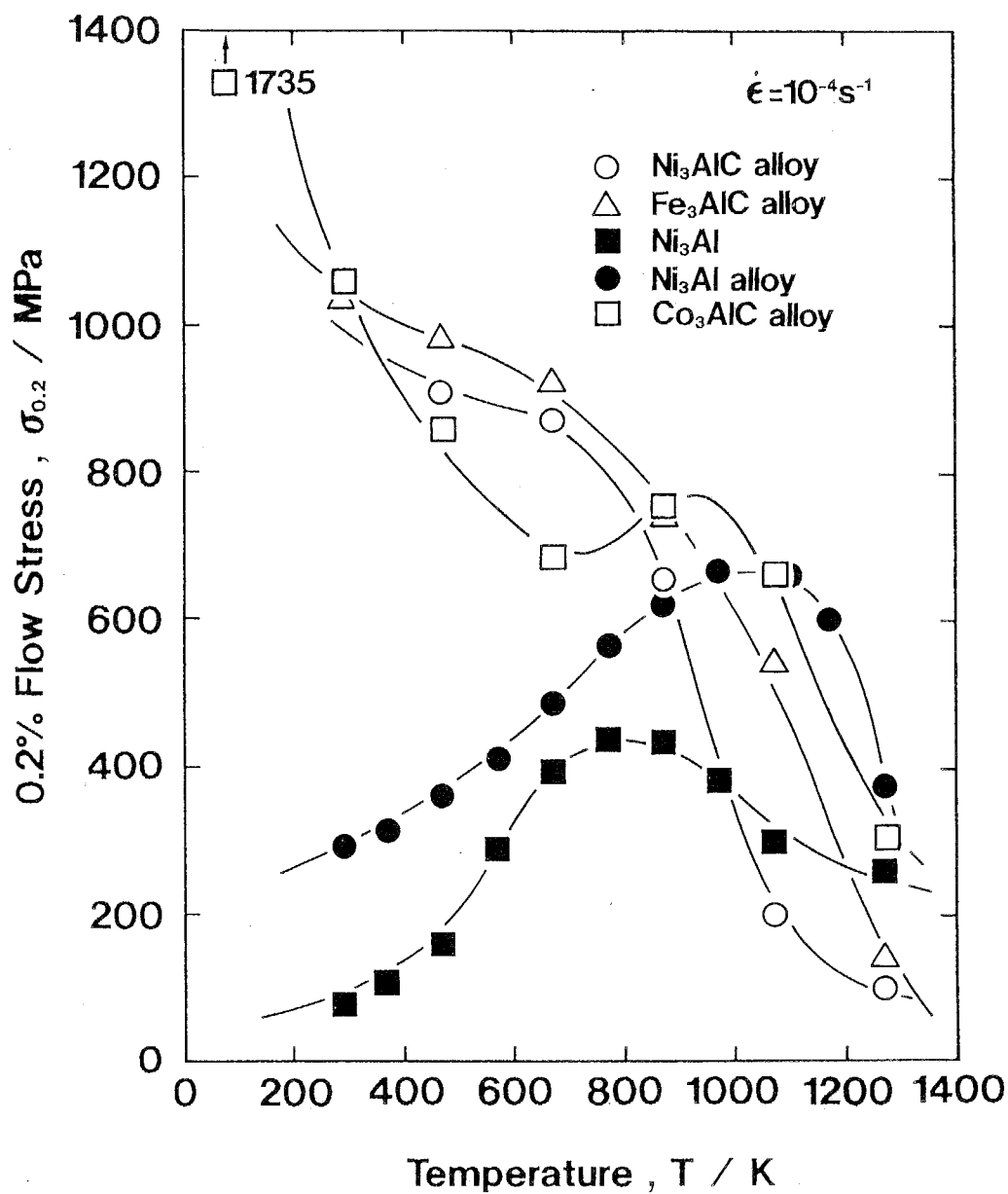


Fig. 5-11 Comparison of temperature dependence of 0.2% flow stress on Ni_3AlC alloy, Fe_3AlC alloy [89JUN], Ni_3Al [68STO], Ni_3Al alloy [84LIU] and Co_3AlC alloy.

低温における強化機構

Jungらの報告によると、 $E2_1$ 型 Ni_3AlC および Fe_3AlC の強度は温度により単調に減少する。Fig. 5-12にペロブスカイト構造を有する種々の遷移金属(T)-半金属(M)-侵入型元素(X)の存在組成域をT-M-X 3元状態図上に示す[60HUE, 69STA]。 T_3MX と表記されるペロブスカイト相は化学量論組成で20at%の侵入型元素を含む。しかし、実際は侵入型元素Xの割合は Co_3AlC で12at%程度、 Ni_3AlC で2at%程度であり、それ以上Xの濃度が増加すると固溶せずグラファイトとの2相組織が生成する。 $NaCl$ 構造を有する種々の遷移金属モノカーバイド中の遷移金属と炭素原子との原子半径差は $0.47 \sim 0.57r$ である[71RAW]。これは、fcc構造の8面体位置に過剰な格子ひずみエネルギーを生成せずに侵入できる限界の原子半径である $0.414r$ (r :fcc構成元素の原子半径)より大きい。このため炭素原子が組成比で1よりやや小さい $0.8 \sim 0.9$ の場合に最も化合物が安定となり、融点は最大値を示すことが知られている。 T_3MX 型ペロブスカイトにおいてもX原子の大きさがfcc ($L1_2$ 型) 構成元素との原子半径比 0.414 より大きく、このため遷移金属モノカーバイドと同様に炭素の存在範囲が化学量論組成以下の場合に最も安定となる。

Fig. 5-11によれば $E2_1$ 型 Ni_3AlC の存在領域は非常に小さく、 $L1_2$ 型 Ni_3Al に炭素が数パーセント固溶しているとも考えられ、研究者によってはNi-Al-C系でペロブスカイト相の存在を認めていない[90SCH]。ペロブスカイト化合物生成エネルギーとひずみエネルギーとの釣合を考えると、 Ni_3AlC に固溶する炭素量が非常に少ない理由は、炭素原子侵入による格子ひずみが大きいため弾性エネルギー的には不安定となるためである。逆にこのことから炭素原子により大きく固溶強化を起こすことが予測される。Bakerらは化学量論組成を有する $L1_2$ 型 Ni_3Al のボロンの固溶強化について報告している[88BAK]。これによると1at%のボロン添加により400MPa程度強度は上昇する。ボロンと炭素の固溶強化量がほぼ同程度だと考えると、およそ2at%Cを含む Ni_3Al の室温での強度は1000MPa程度となり、Jungらの結果とよく一致する。つまり、 $E2_1$ 相の低温での高強度は侵入型として存在する炭素の影響であると結論できる。また Ni_3AlC および Fe_3AlC で強さの正の温度依存性が認められなかった理由は、仮に超格子転位がAPB型でありKear-Wilsdorf機構による強さの正の温度依存性を有するとしても、炭素の固溶強化が大きく、このため温度上昇にともなう強度上昇の寄与が小さいことなどが挙げられる。つまり $L1_2$ 型 Ni_3Al と $E2_1$ 型 Ni_3AlC は炭素による固溶強化を除けば全く同一の温度依存性を示すと考えられる。そして両者の強度の差は炭素の固溶強化量の差であることになる。Fig. 5-12によりこの2合金の強度を比較すると、炭素の影響によると考えられる固溶強化は1000K程度以下の温度域で顕著であり、これ以上の温度域ではほとんど差は認められない。この理由は1000K以上では侵入型

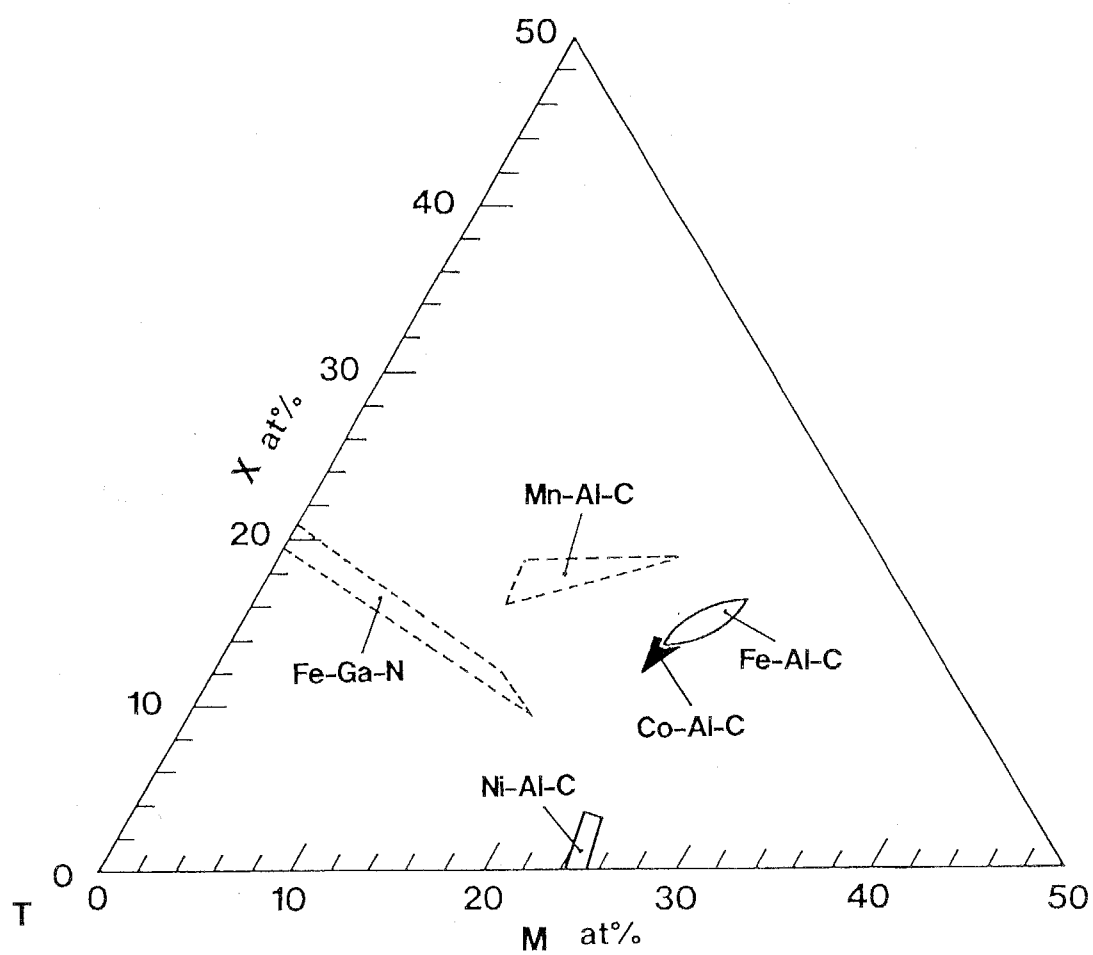


Fig. 5-12 Typical perovskite phase compositions.

元素の拡散が速いためであると考えられる。

降伏応力におよぼす B2 CoAl相の影響

Fig. 5-9に示した A, B, C各合金の降伏応力の温度依存性から、B2相である CoAl 相の体積比が大きいほど中温度域で流動応力は温度に依存せず、ほぼ一定値となる傾向が強くなるといえる。つまりこの傾向は CoAl の寄与である可能性が大きい。Fig. 5-13 に A, B, C 各合金および Co-CoAl 2相合金の 0.2%流動応力の温度依存性を示す[92KUR1]。合金 Cと Co-Al(72Co28Al)合金の流動応力はほぼ同様であるが、800K以上では合金 Cが強くなる。これは E₂₁相の効果であると考えられる。またこの図より B2相の体積率が増加すると急激に 0.2%流動応力が増大することがわかる。また Co-CoAl 2相合金では 77K程度でも流動応力のひずみ速度依存性が存在することが報告されている。これは B2相の変形が熱活性化過程であることを意味し、bcc 合金に一般に見られる現象である。しかし本研究を行った Co₃AlC合金では B2 相が存在する場合も低温でのひずみ速度感受性は認められなかったことから、E₂₁ 相を有する Co-Al-C 3元合金において CoAl は低温では変形には余り寄与しないと考えられる。また Co-CoAl 2相合金は低温ではほとんど塑性変形せず破壊に至ることから、B2相を減少させ E₂₁相を増加させることで延性が改善されることが考えられる。しかし A, B, C各合金の室温変形では、B2相を含まないC合金が試験中に 10%程度で破壊し、B2 相を含む合金では破壊しなかったことから、B2相をわずかに析出させた合金の方が延性が良いと考えられる。この原因は今後検討が必要である。

c) Co₃AlC合金の高温構造用材料としての可能性

種々の金属間化合物との比較

Fig. 5-14に高温構造用材料としての可能性が高い化合物である L1₂型 Ni₃Al合金[85LIU], L1₀型 TiAl[91SHI], B2型 (Ni, Fe)Al[92MAB], E₂₁型 Ni₃AlC合金[89JUN]、本実験により得られた Co₃AlC 合金 (C合金) の 0.2%流動応力の温度依存性を示す。Co₃AlC合金は1000K以下では Ni₃AlC合金と同程度の強度を有し、またそれ以上の温度域では Ni₃Al合金とほぼ同程度の強度を有する。すなわち全温度範囲にわたり高強度を有することがわかる。すなわち構造用材料としてはかなり理想に近い強度特性を有している。また本実験では第 4元素の添加および組織制御等による機械的性質の改善は全く行っていない。すなわち機械的性質はさらに良好にできると考えられる。また比強度の面から最近注目を集めているTiAl合金より比重は重いが、1273K でも強度はほぼ 2倍の値を示す。このため比強度面からでも十分他の合金に対抗できる。

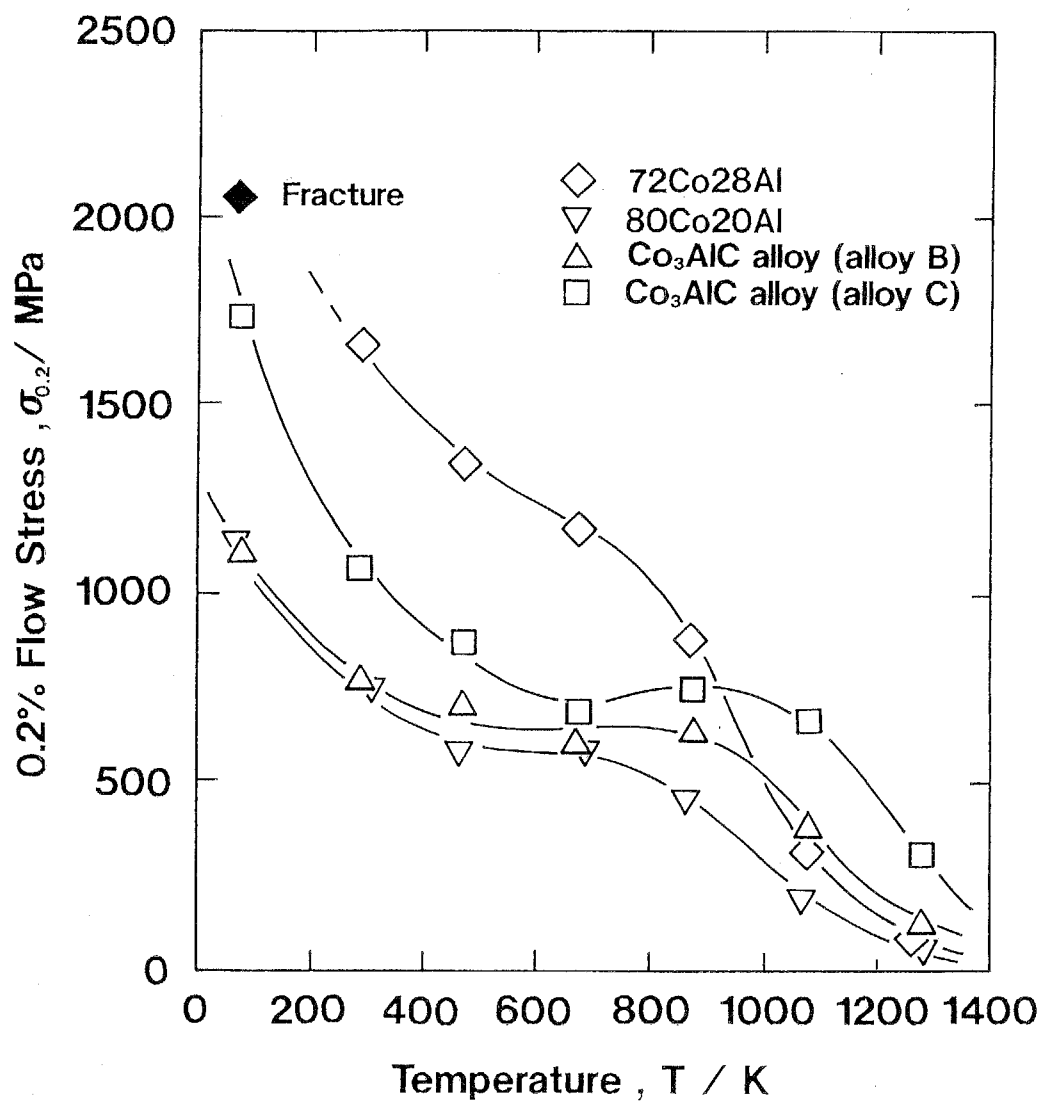


Fig. 5-13 Comparison of temperature dependence of 0.2% flow stress in the binary CoAl alloys[92KUR] and Co₃AlC alloys (alloy A and B).

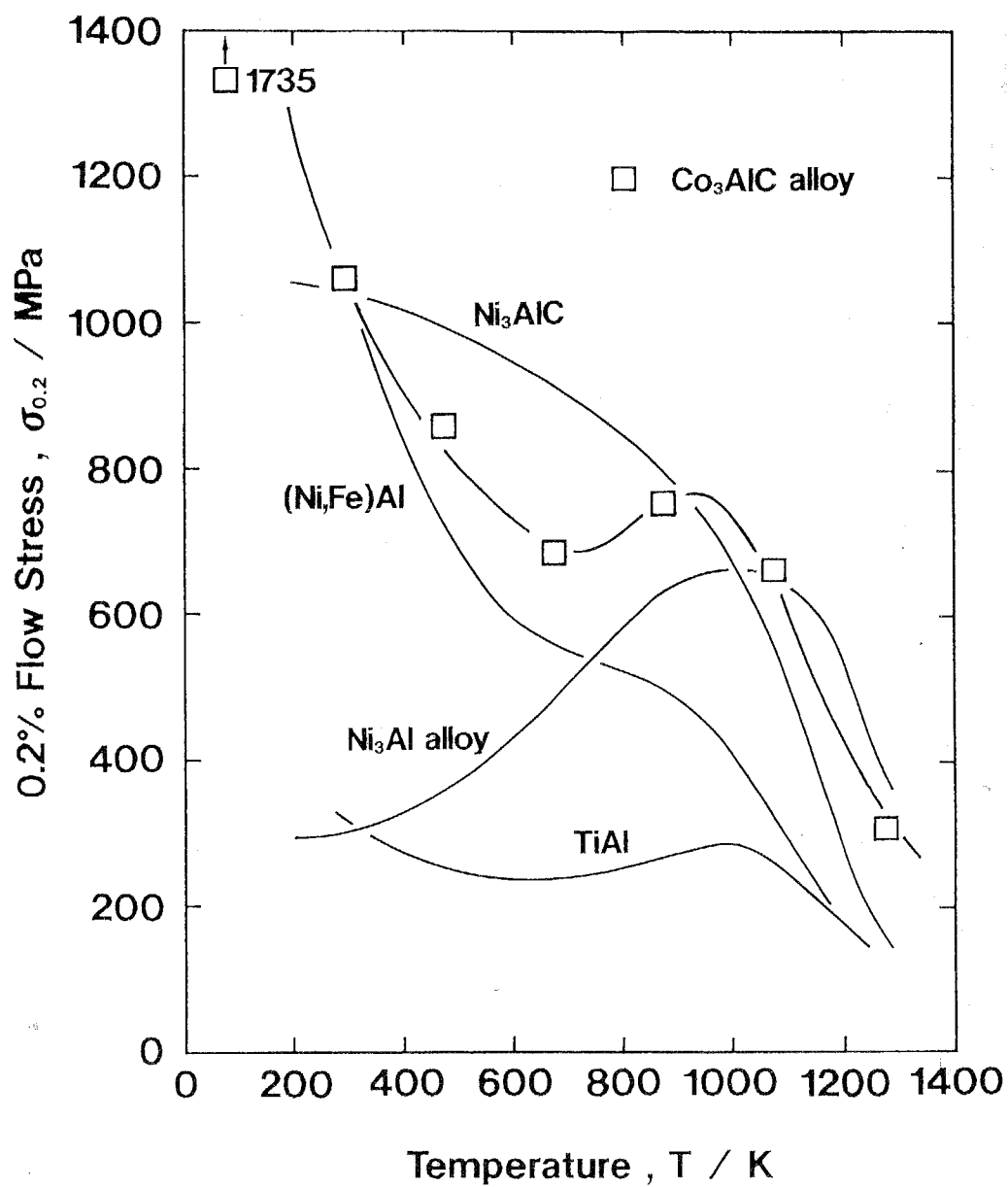


Fig.5-14 Comparison of temperature dependence of 0.2% flow stress in E2₁, Ni₃AlC alloy [89JUN], L1₂ Ni₃Al alloy [84LIU], B2 (Ni,Fe)Al alloy [92MAB], L1₀ TiAl alloy [91SHI] and E2₁ Co₃AlC alloy.

超合金との比較

高温構造用材料として最も要求される性質は耐環境性とクリープ強さである。Co基合金はNi基合金より耐環境性が良く、また、この改善のためCrを多量添加しても σ 相を形成しないことから、非常に良好な耐環境性を付与できると考えられる。Fig. 5-15に種々の実用超合金と Co_3AlC 2相合金の降伏応力の温度依存性を示す。商用Ni基超合金はCo基、Fe基と比較し非常に強い。しかし E_{21} 型 Co_3AlC を含むCo合金の強度はほぼNi基超合金に匹敵することがわかる。

Jungらは Ni_3AlC 合金および Fe_3AlC 合金について圧縮クリープ試験を行っている。かれらの結果では、これらの合金は L_{12} 型 Ni_3Al と同程度のクリープ強度を有する[89JUN]。このため Co_3AlC 合金も Ni_3Al 合金またはNi基超合金と同程度のクリープ強さを有すると予想される。Ni基超合金では γ/γ' のサイズミスフィットが大きいほど低温側でのクリープ抵抗が大きくなることが知られている[87ROS]。このためNi基超合金ではサイズミスフィットの大きな元素添加により強度を改善する。 fcc Co と $\text{E}_{21} \text{Co}_3\text{AlC}$ の格子定数はそれぞれ $3.55 \times 10^{-10} \text{m}$ 、および $3.65\text{--}3.69 \times 10^{-10} \text{m}$ であり[90GRI]、Niと Ni_3Al の格子定数がそれぞれ $3.56 \times 10^{-10} \text{m}$ および $3.55\text{--}3.60 \times 10^{-10} \text{m}$ であることから[90SCH]、Co/ Co_3AlC 2相合金はNi/ Ni_3Al 合金よりすぐれたクリープ抵抗を有すると考えられる。また高温クリープ強度はサイズミスフィットが小さいほど強くなることが知られている[87ROS]。この場合にはCoやAlをより原子半径の小さな原子に置換させることで解決できるであろう。また E_{21} 型 Co_3AlC の融点が2000K程度であると見積られることから、単体あるいはCo/ Co_3AlC 2相合金としての、 E_{21} 相の利用により、従来のNi基超合金より優れた高温構造用材料の開発が可能である。

5-4-5 まとめ

侵入型に固溶する添加元素による結晶構造制御手法により以前には準安定相としてのみ存在するとされる L_{12} 型 Co_3Al を $\text{E}_{21} \text{Co}_3\text{AlC}$ として安定化できた。侵入型に固溶する添加元素による結晶構造制御手法は、立方晶の安定化に最適であり、強度あるいは融点の上昇も期待できることから有効な手段であると考えられる。本手法により立方晶を安定化させた Co_3AlC の機械的性質は Ni_3Al と同等あるいはそれ以上であると結論した。

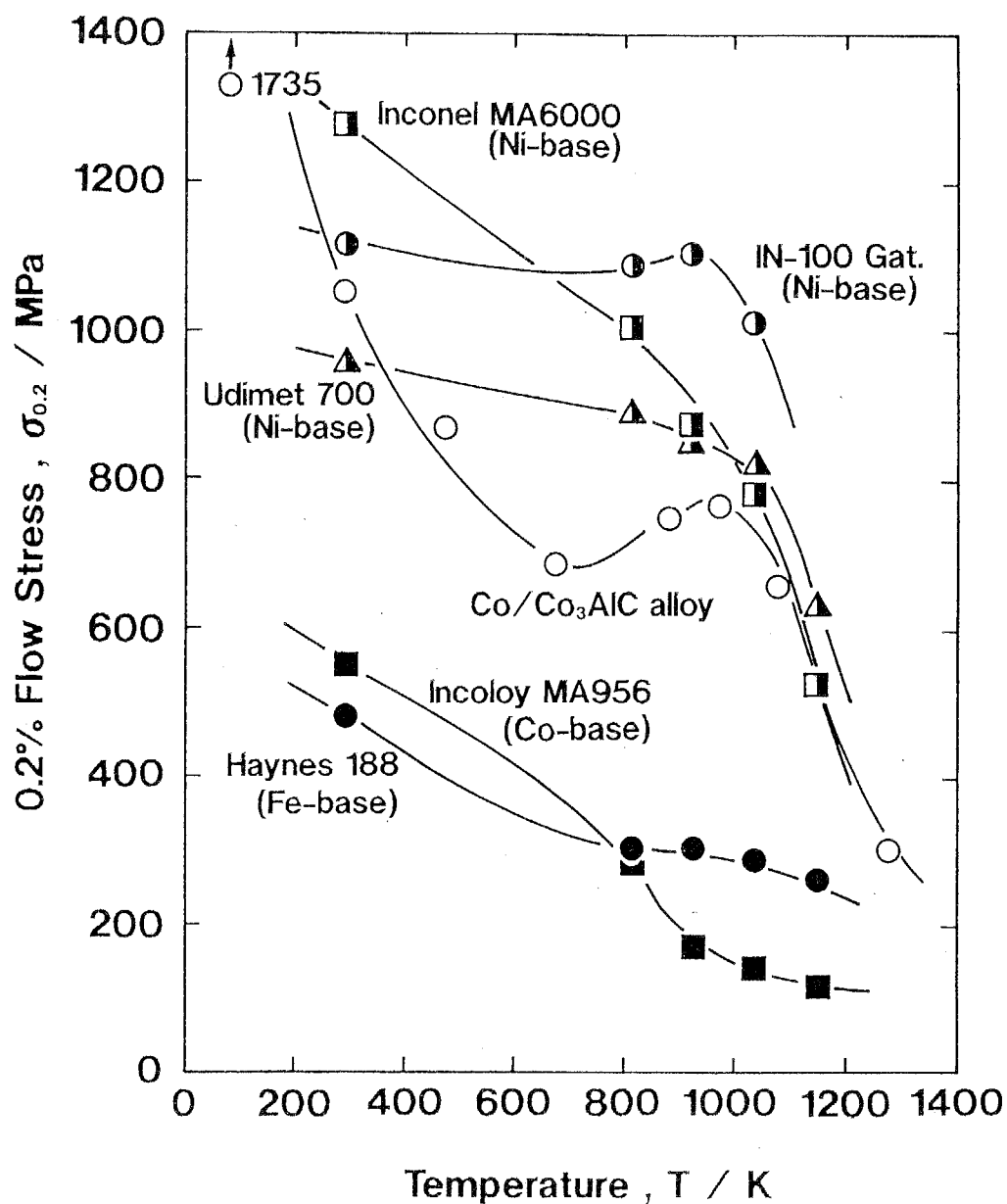


Fig. 5-15 Comparison of temperature dependence of 0.2% flow stress in Co/Co₃AlC alloy, Ni-base superalloys (Inconel MA6000, In-100 Gat., Udimet 700), a Co-base superalloy (Haynes 188), and an Fe-base superalloy (Incoloy MA956).

5-6 結言

本章では従来ほとんど考慮されなかった結晶構造の設計手法の確立を目的とした。この手法として置換型および侵入型添加元素による結晶構造の制御および設計法の概要と、本手法による材料開発の例について検討を行った。置換型制御法ではどのような結晶構造変化が可能であるかを検討した。またこの例として Al_3Ti における D0_{22} 型から L1_2 型への変換法を取り上げ、目的とする機械的性質の向上が成されることを確認した。また侵入型添加元素による制御手法の概念を述べた。またこの手法により実際に新しい高温構造用材料の開発を行った。すなわち Ni 基超合金より優れた種々の性質を有しながらこれまで L1_2 Ni_3Al (γ' 相) に相当する化合物が存在しないとされたため、比較的強度を必要としない箇所に使用される Co 基超耐熱合金について新たな合金開発を行うことを設計目的とし、Co 基合金の主要析出相として安定には存在しない L1_2 構造 Co_3Al の誘導体と考えられるペロブスカイト型化合物 Co_3AlC の侵入型元素 C による安定化を行った。またこの化合物の機械的性質を明らかにした。この結果、 Co_3AlC は Ni 基における L1_2 型 Ni_3Al と同じ、またはさらに優れた諸性質を持つことが明かとなった。

本章で得られた結論は以下の通りである。

- (1) 置換型添加元素により、目的の化合物の結晶構造をそれと類似する結晶構造に変換できる。これにより目的に応じた結晶構造の選択が可能となる。
- (2) 同様に侵入型添加元素により結晶構造の制御が可能である。ただし侵入型の場合では fcc または hcp 構造にのみ変化させることが可能である。
- (3) 侵入型添加元素により高温用構造材料として L1_2 Co_3Al を安定化したと考えられる E2_1 Co_3AlC を合金設計した。

第5章

第6章 複合組織金属間化合物の組織制御

6-1 緒言

6-2 従来の複合組織金属間化合物の組織制御

6-3 複合組織金属間化合物の材料設計の基本的コンセプト

6-4 2相組織化により強靱性を付与した γ' -Ni₃Al / β -NiBe

6-5 結言

6-1 緒言

本研究ではこれまでおもに単相金属間化合物の材料設計手法について議論を重ねてきた。しかしどの材料においてもその長所は短所にもなる。すなわち高融点材料の溶融や、高強度材料の加工は困難である。実用材料では使用条件に応じた種々の性質、すなわち強度、延性、加工性、耐環境性、熱伝導性などが用途に応じて設計可能である。また、ほとんどの場合において単相の実用材料は存在しない。最も頻繁に使用される鉄鋼材は鉄と炭素を主成分とする合金であるが、その組織は bcc 相 (α 相)、fcc 相 (γ 相)、黒鉛、セメンタイト (Fe_3C 相)、マルテンサイト相など多数の相が非常に複雑に複合した組織を持ち、使用目的に応じた材料設計が最も完成している系といえる。

金属間化合物においても単相材料の性質向上のための研究はもちろん非常に重要ではあるが、その上で組織制御により種々の欠点を克服あるいは長所を向上させることが大変重要である。それにも関わらず金属間化合物を主体とした組織制御の実例は現在のところ数十例しか存在しない。これは金属間化合物主体の研究そのものがまだまだ数少ないためである。しかし多元系状態図のコーナーに位置する純金属およびその一次固溶体に比べより中央に位置する金属間化合物の方がより多くの相と隣接する可能性が高く、組織制御の可能性は純金属一次固溶体よりはるかに大きい [92Suz]。それゆえ今後この分野の研究が非常に盛んになることが予測される。

現在では金属間化合物を主要構成材料として組織制御を計る例は少なく、むしろ純金属あるいはその一次固溶体中への析出物として広義の金属間化合物を使用する場合がほとんどである。例としては、ジュラルミン中の G.P. ゾーン (準安定 Al_2Cu 相) [53SIL]、Ni 基超合金中の γ' 相 (L_{12} 型 Ni_3Al 相) などである。また $\text{Al}-\text{Al}_3\text{Ni}$ 共晶一方向凝固材などは金属マトリクス中に Al_3Ni が繊維状に析出し、繊維強化複合材料ともいえる合金が作成できる。

逆に金属間化合物中に純金属の一次固溶体を導入することにより組織制御している例としては結合材 Co を含む超硬合金 [84YAM] などがある。また A15 構造である Nb_3Sn 超伝導材料などでは線引き加工が不可能なため、Cu-Sn 合金中に Nb のパイプ線を埋め込み、熱間押し出しによる線引き加工の後に拡散処理により Nb_3Sn 相を形成する [83TOK] が、これも金属間化合物の組織制御の一例と考えられる。また構造用金属間化合物の常温延性改善のために L_{10} 型 TiAl では D_{019} 型 Ti_3Al 相を、 B_2 型 NiAl では L_{12} 型 Ni_3Al を複合化させる試みが数多く報告されつつある。金属間化合物への TiB_2 、 Al_2O_3 などの析出強化に関する研究も増えつつある。また金属間化合物間の共晶合金である $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{Nb}$ 一方向凝固材は非常に高い高温強度を有することが報告されている [70GAL]。

しかしながら金属間化合物を主体とする材料開発のほとんどの場合において、金属間化合物単相自身の性質の変動、すなわち化学量論組成からのずれによる諸性質への影響は考慮されていない。金属間化合物に対する添加元素まで含めた意味での化学量論組成からのずれ、すなわち非化学量論組成の影響は大多数の化合物において非常に大きい[68PAS]。このためこの分野での過去の研究はただ単に複合化を行っただけの研究であり、それ以上あるいは実用にいたるまで当初から材料設計手法により開発を行った例はほとんど無い。

本章では金属間化合物の組織制御による材料設計上の思想方法、その基本的概念を議論し、その設計指針の確立を目標とする。このため金属間化合物を多量に含み、かつそのうち最も材料設計手法が進んでいると考えられる Ni 基超合金をもとに組織制御手法を議論する。また、本設計手法のもとに見いだされた Ni-Al-Be系 2 相金属間化合物を実際に作成し、その評価を基に本手法の意義と可能性について考察する。

6-2 従来の複合組織金属間化合物の組織制御

6-2-1 Ni基超合金における金属/金属間化合物の複合化

Ni基超合金はNi固溶体 (γ 相) に整合析出する $L1_2$ 型金属間化合物 Ni_3Al (γ' 相) を主要強化相とするため、非常に高温強度に優れ、最も過酷な条件にさらされるタービン翼として最適である。Fig. 6-1に代表的な超合金の 0.2%流動応力の温度依存性を示す[87GAB]。明らかに各種の超合金中最も優れた強度特性を有する合金は Ni基合金であることがわかる。

このように優れた高温特性を有する Ni 基超合金の強度特性は γ' 相の体積率により異なる。Fig. 6-2に Ni-Al-Cr合金の各温度における強度と γ' 相の体積率との関係を示す[77YAM]。低温では γ' 相の体積率が低いほど強度は高いが、逆に高温では体積増加につれ降伏強度は上昇する。しかし γ' 相の増加は靱性を低下させるため、延性と降伏応力の兼ね合である強度 (主としてクリープ破断強度) は、Fig. 6-3に示すように γ' 相の体積率が 60~65%程度の場合に最大となる。このため Ni基超合金の設計においては γ' 相の体積率を65%程度にすることが第一の設計目的となる。

ガスタービンなどでは高温の燃焼ガスによる激しい酸化や、燃料中の不純物が海塩粒子と反応して生成する Na_2SO_4 による激しい高温腐食を防止する必要がある。このためには Cr添加が最も有効である。しかしながら多量のCr添加は σ 相、 μ 相などのもろい TCP相を発生させやすく、靱性の低下を招く。このため TCP相の発生をおさえ、かつできるだけ多量のCrをできる合金組成設計が必要となる。これが第二の設計目的となる。

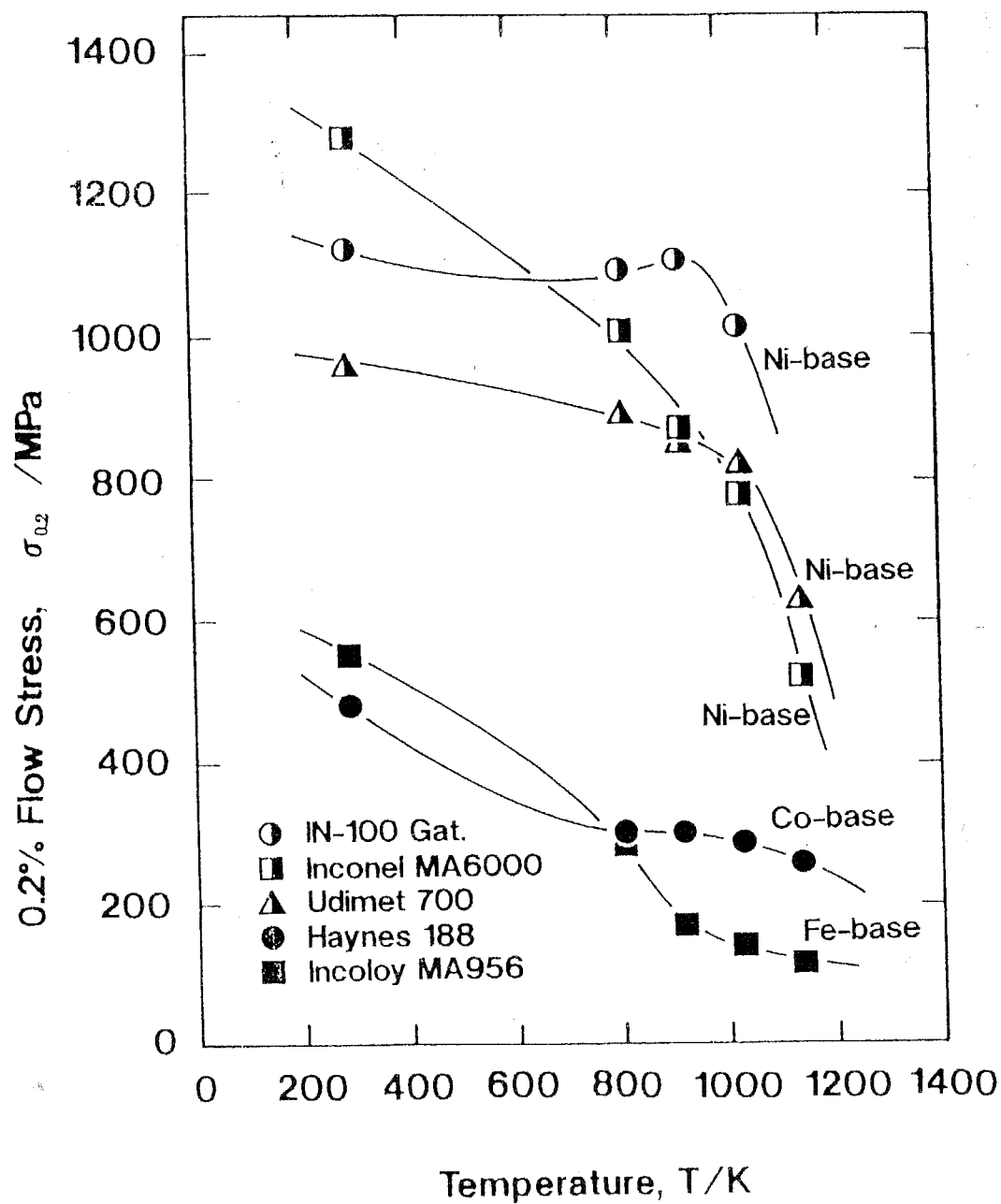


Fig. 6-1 Comparison of temperature dependence of 0.2% flow stress among commercial Ni-base superalloys (Inconel MA6000, In-100 Gat., Udimet 700), Co-base superalloy (Haynes 188), an Fe-base superalloy (Incoloy MA956).

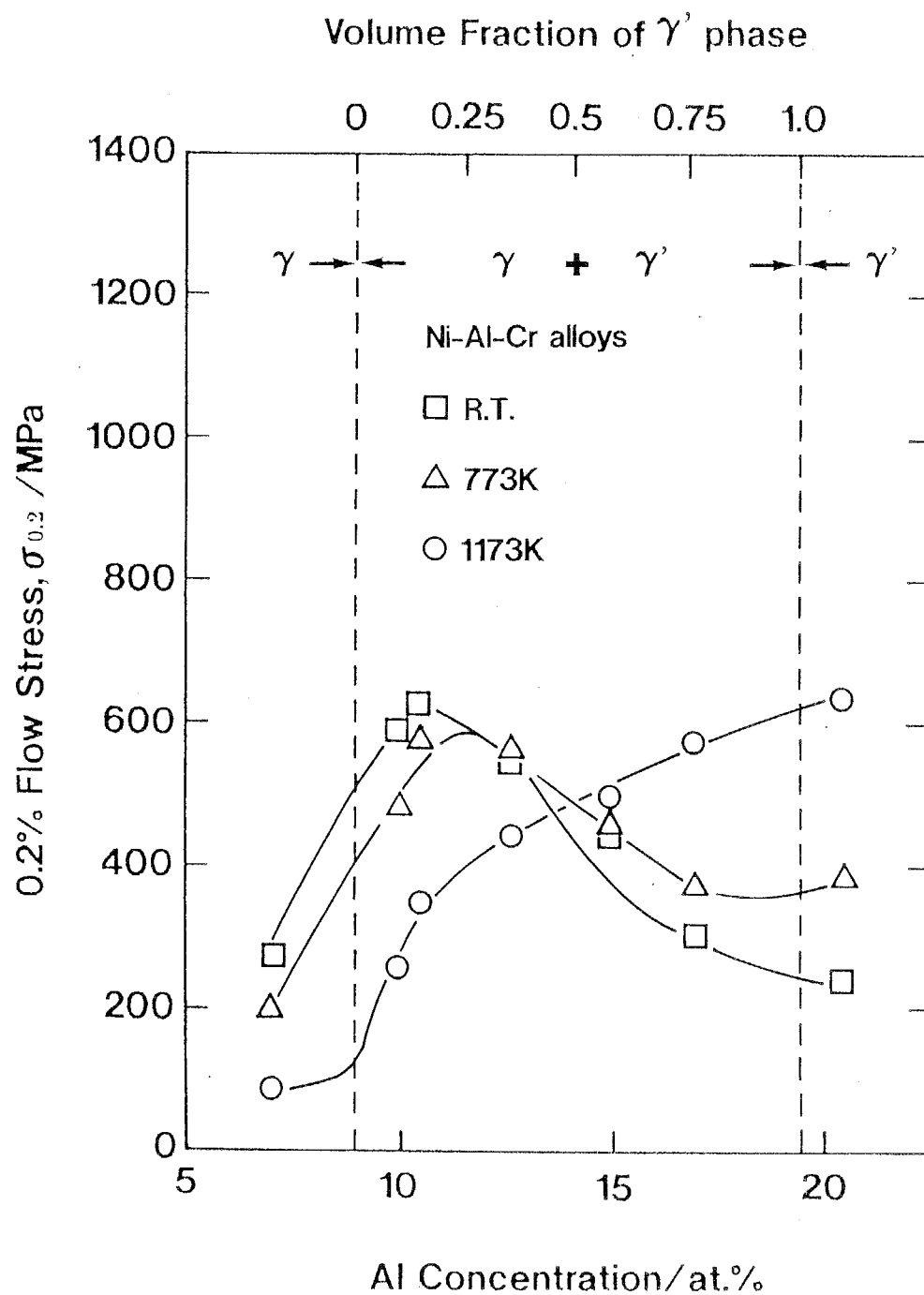


Fig. 6-2 Effect of volume fraction of γ' on 0.2% flow stress in Ni-Cr-Al alloys.

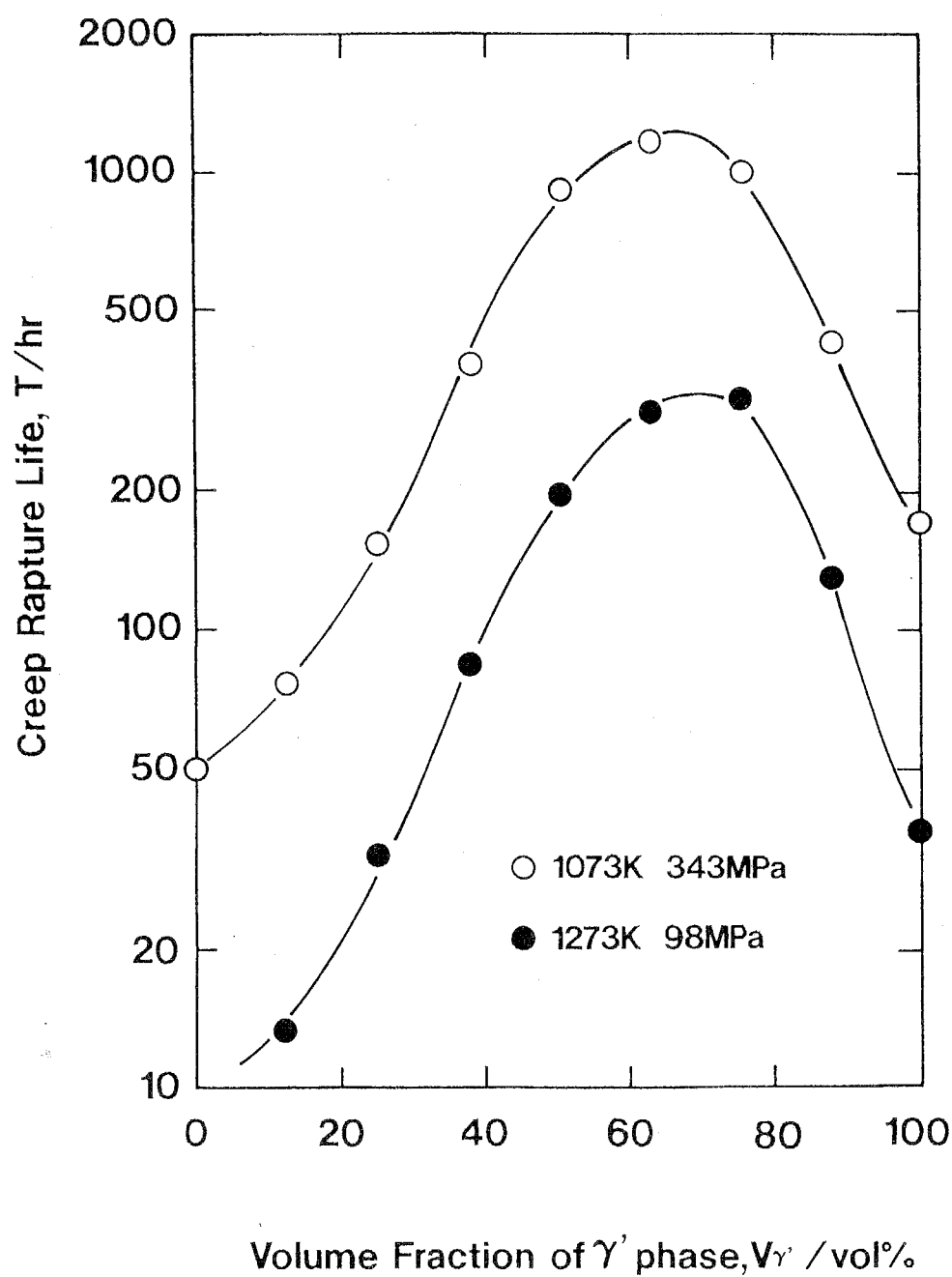


Fig. 6-3 Effect of volume fraction of γ' on creep rupture life in Ni-Cr-Al alloys.

その他、高温強度には γ 相の強化、 γ' 相の強化、サイズミスフィットの制御、 γ' 粒子間隔のコントロール等が挙げられる。これらをまとめると、Ni 基超合金における材料設計指針は次のようにまとめられる[87ROS]。

＜Ni基超合金の材料設計目的＞

- (1) γ' 相体積率を 65%程度にする。
- (2) γ' 相はできるだけ微細に分散させる。
- (3) できるだけ多量の Cr 添加をする。
- (4) γ 相自身を固溶強化する。
- (5) γ' 相自身を固溶強化する。
- (6) 脆化の原因となる σ, μ 相等の TCP 相の析出を押さえる。
- (7) $0.6T_m$ (T_m は融点) 以下では γ/γ' サイズミスフィットを大きくする。
- (8) $0.6T_m$ (T_m は融点) 以上では γ/γ' サイズミスフィットを小さくする。

以上のような種々の要求のうち、材料の組成を律速する条件が (6) である。すなわちほとんどの条件が多量の添加元素により解決されるが、(6) の条件だけは添加元素が多いほど守られなくなるからである。

このような背景のもとに 1964 年に Boesch と Slaney が Pauling の示した電子空孔数 N_v に基づく脆化相予測法である PHACOMP 法を発表した[64BOE]。またこの後 PHACOMP を改良した手法として、山崎らによる合金設計法[77YAM]、森永らによる分子軌道計算による d 電子合金設計法[85MOR] などが提唱されつつあり、成果を治めている。

しかしこの場合に超合金の主要構成相が幸いにも γ' 相中もっともクリープ抵抗の強い Ni 過剰な組成を有する $Ni_{3}Al$ である[90HAY1]ことはほとんど重要視されていない。

6-2-2 従来の金属間化合物間の複合化

緒言にも述べたが、金属間化合物を主体とする組織制御の例は少なく、実用化に至るものは無い。しかし近年になり構造用金属間化合物の実用化のための試みが多く報告されるようになってきた。このうち代表的な例を取り上げる。

a) B2 型 $NiAl$ 合金

金属間化合物は高融点、高強度、良好な耐酸化性など様々な優れた機械的性質を有する場合が多いが、総じてもろく加工性が悪い。このためほとんどの金属間化合物に関する研究はその延性化である。

B2型金属間化合物 NiAl は融点が高く、Al濃度が高く耐酸化性に優れ、軽量であることから次期の高温構造用材料として期待が持たれている。 NiAl 単相合金の機械的性質改善法については本論文第三章でも議論をしたが、結晶粒微細化 [83SCH, 91BAK]、APBエネルギーの制御 [91PAT]、第三元素添加 [91ISH1] など多数が存在するものの、未だ決定的な手法は無い。

石田らは B2型 NiAl の延性化に際して L_{12} 型 Ni_3Al 相、または第三元素添加時に fcc Ni 固溶体相が隣接することに着目し、これら第二相を結晶粒界に析出させることで延性化を試みている [91ISH2]。すなわち脆い B2相の粒界に、結晶構造の面のみでは延性が期待される fcc相を析出させ、粒界で優先的に変形することで B2 相への変形応力を緩和し、加工性を改善をしている。

落合らは粒界強化というよりむしろ B2/ L_{12} 2相合金として $\text{NiAl}/\text{Ni}_3\text{Al}$ 合金の開発を試みている [900CH]。すなわち NiAl 相の高融点と耐酸化性と、 Ni_3Al 相の優れた高温強度と金属間化合物としては延性であるという利点を複合化させ、それぞれの金属間化合物の弱点を補強し合う効果を狙っている。本合金系では 2相化により超塑性が発現することが報告されている。

B2型 NiAl では高温強度の増加も要求されている。B2 型は bccである故に拡散が速くクリープ抵抗が低い [67HAG]。この問題に対し StruttらはB2構造の第二近接原子対まで規則化したHeusler構造の L_{21} 型 Ni_2AlTi が Ni_3Al と同程度のクリープ強さを有し、かつB2型 NiAl と整合析出した $\text{NiAl}/\text{Ni}_2\text{AlTi}$ 2相合金も $\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{Al}$ 2相超合金とはほぼ同じ高温強度を有することを報告している [86STR]。Fig. 6-4にこれら Ni-Al 化合物のクリープ強さを示す [91SAU]。この問題に関しては Max-Planck 研究所のSauthoffらが最も詳細な研究を行っており、ラーベス相を含む種々の析出相の高温強度に対する影響を報告している。その一例をFig. 6-5に示す [91SAU]。しかし B2型 NiAl において現在の研究範囲では常温延性化と高温強度増加は両立せず、両者の視点に立つ総合的な研究が望まれる。

b) L_{10} 型 TiAl 合金

Ti-Al 系合金は軽く高融点、高比強度を備える金属間化合物を数多く有するが、このうち L_{10} 型 TiAl は Al量も多く最も高融点かつ強さの逆温度依存性を有し、比強度が高いことから開発研究が非常に盛んである。単相合金としては Nb, Ag, V などの添加により数%の延性を付与することができたが [81BLA]、それ以上の延性化は困難であるため、近年 Ti-Al 2元系において隣接する D_{019} 型 Ti_3Al との複合化が計られるようになり、組成や組織状態による変形応力や延性に対する影響が盛んに報告されている。しかし未だ実用化に十分なほどの性質改善はなされていない [89KIM, 91KIM]。一方、この合金系では多数の研究者が尽力しているにもか

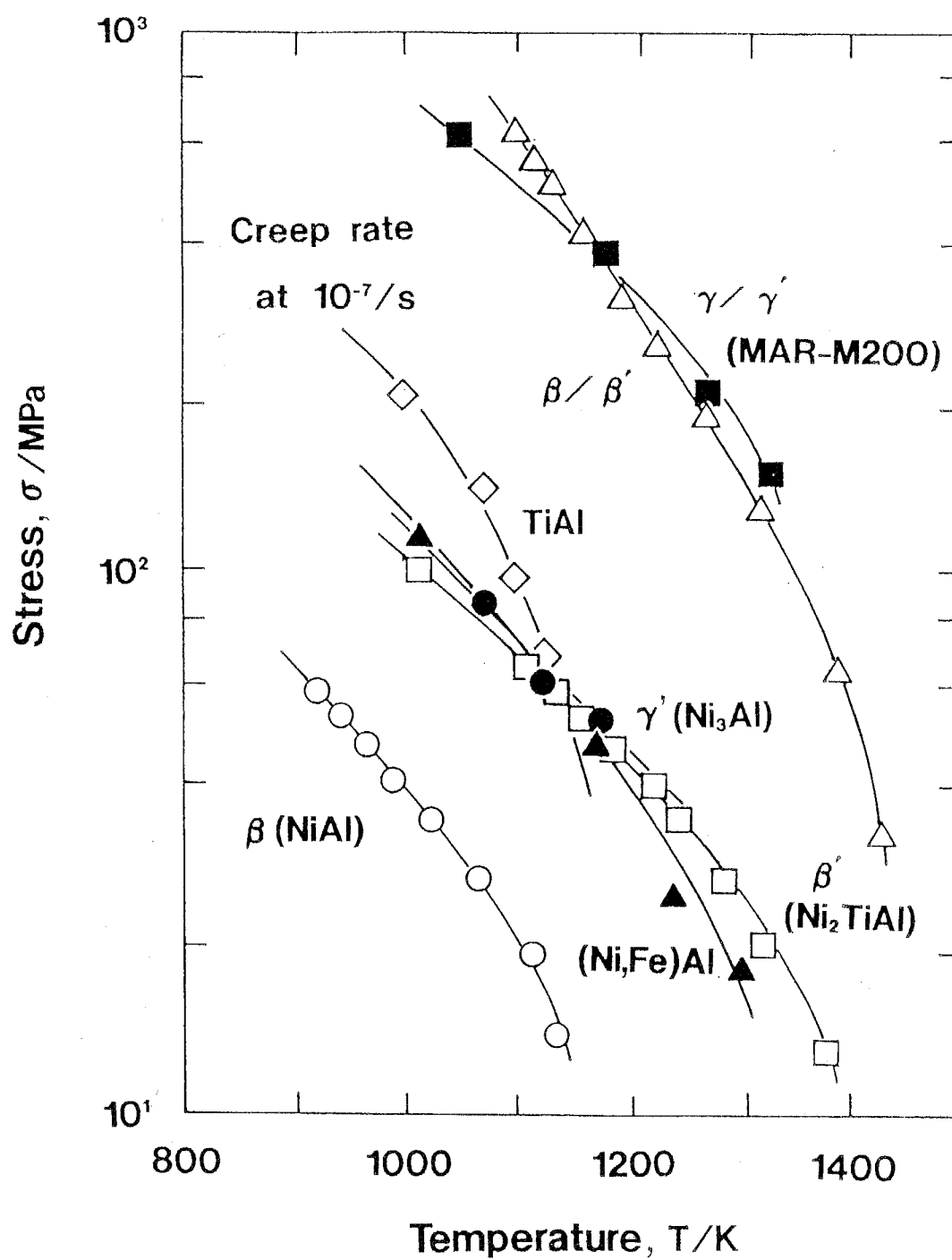


Fig. 6-4 Comparison of creep resistance at $\dot{\epsilon}=10^{-7}s^{-1}$ as a function of temperature among (Ni,Fe)Al(45at%Al), NiAl(β), Ni_2TiAl (β'), Ni_3Al (γ') and TiAl[85STR, 91HAY, 91TAK, 85SAU].

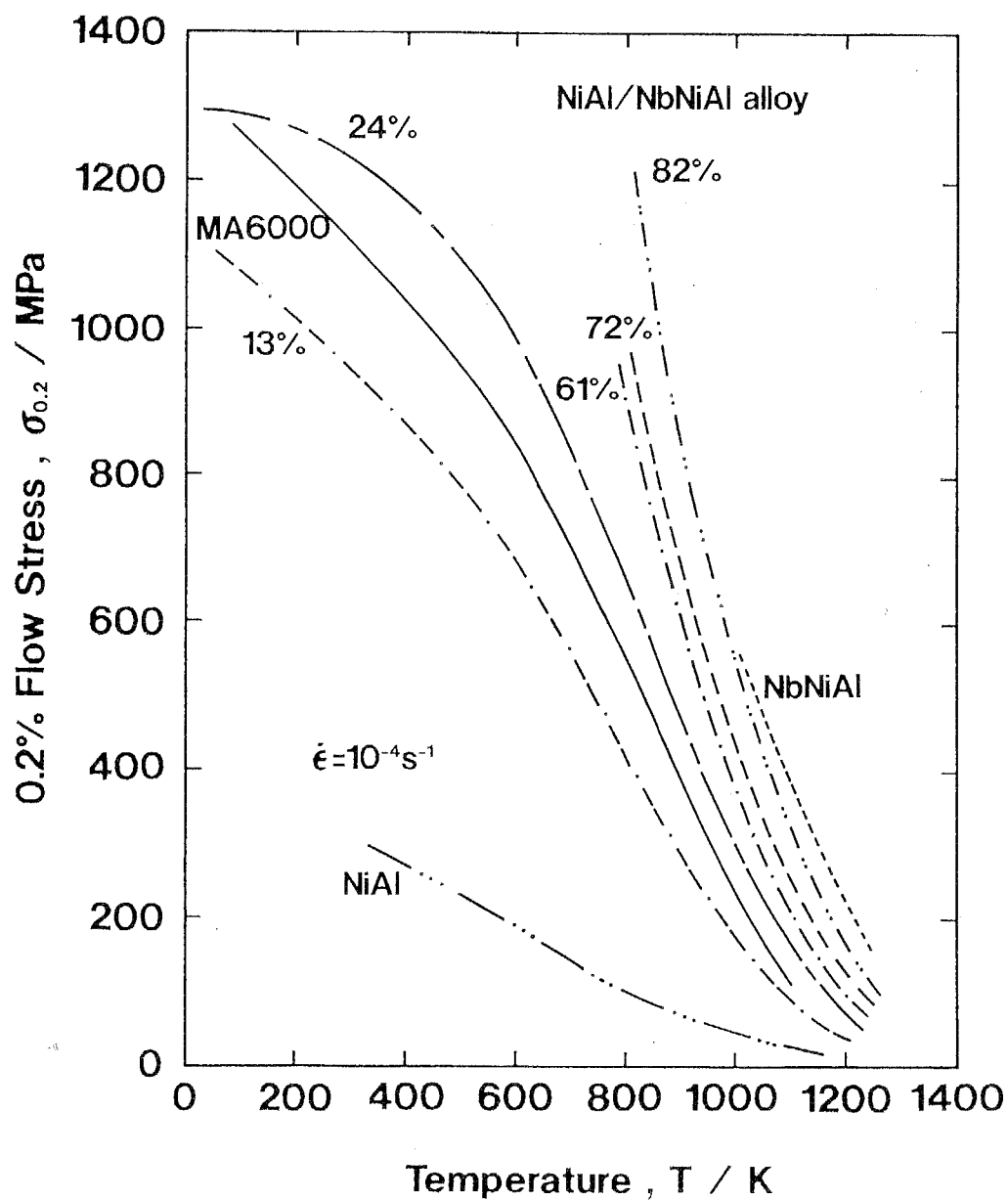


Fig.6-5 0.2% flow stress in compression under a strain rate of 10^{-3} s^{-1} as a function of temperature for NiAl(B2), the Laves phase NbNiAl(C14) and various two phase alloys with these two phases (the percentages at the curves are the respective amounts of NbNiAl)[89MAC] compared with data for the ODS superalloy MA6000 (in tention).

かわらず未だ状態図すら確定していないが [91KOB]、これは拡散速度が遅く短時間の熱処理では平衡状態が得られないこと、不純物の効果が大いことなどのためであるとされている [800UC, 54VAN]。より有効な組織制御を行うためにも正確な状態図が要求されている。

この他にも A15型 Nb_3Al , C11_b型 Mo_2Si などに関する研究も発表されつつあるが、いまだ延性化、耐環境性、高温強度の増加など実用化に必要である条件をすべて満たす決定的な手法は存在しない。このため次に金属間化合物の組織制御に対する思想と指針を提示し、実際に設計を行った例と結果を述べる。

6-3 複合組織金属間化合物の材料設計の基本的コンセプト

金属間化合物はそれぞれ特色があり、この特色を生かす箇所に使用するべきであることは言うまでもない。しかし特色がある以上欠点もある。単相合金としてこの欠点を解消すべく尽力することは大変重要であるが、このために使用目的とする特色を無くす、あるいは減少をもたらすならばそれは改良ではない。利用しようとする金属間化合物の性能を十分に生かし、なおかつ材料としての欠点を解消するためには、目的の金属間化合物の持たない性能を有する他の相を複合化させればよい。

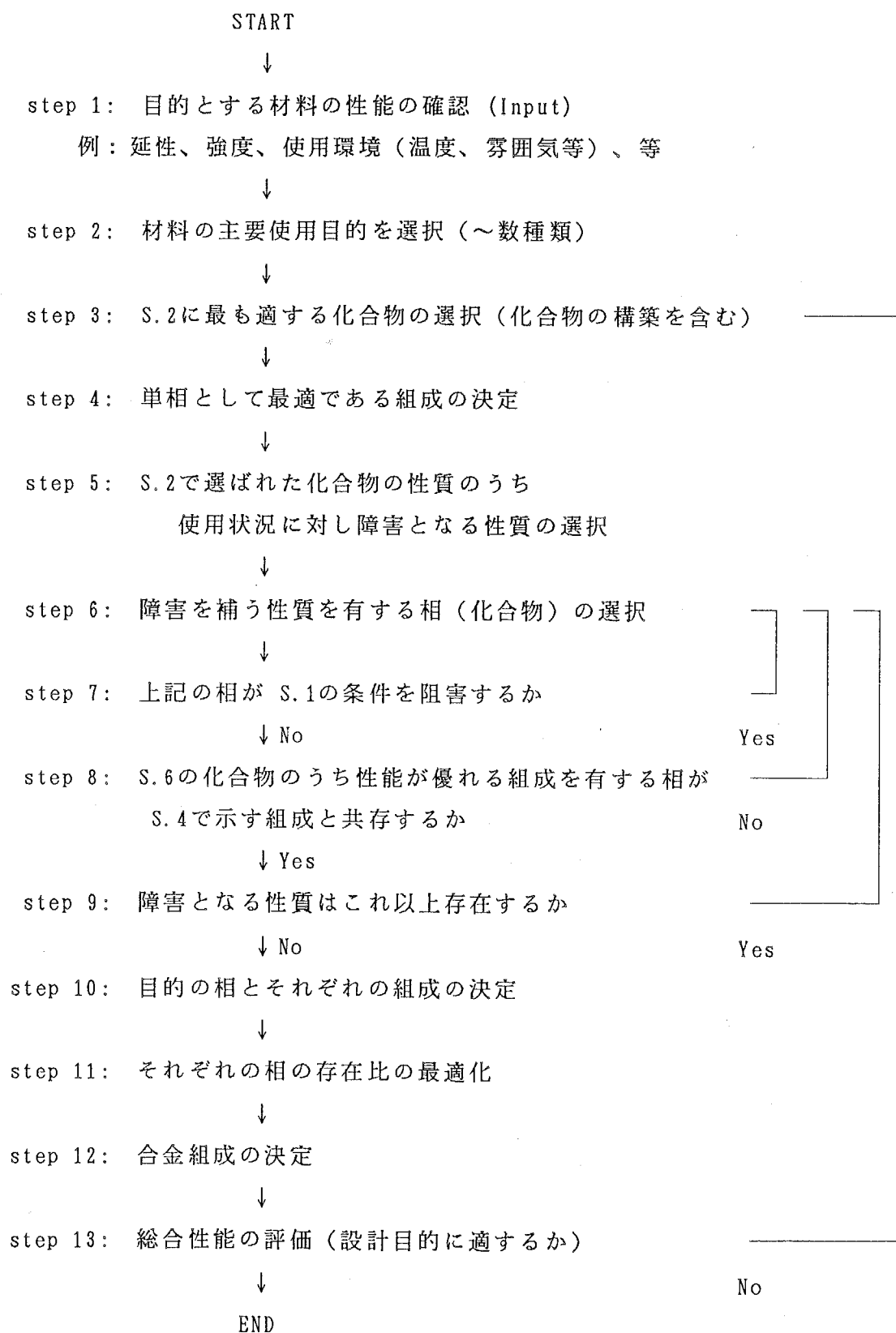
存在組成幅を持つ金属間化合物の性質は組成により大きく異なる。このため目的とする性能を有する化合物の組成は一意に決まる。この特定の組成を有する化合物を他の相と複合化させる必要があるわけであるが、複合化に際して平衡して存在する組成は熱力学上、自動的に決定してしまい、それぞれの相の組成を任意に変化させることは相律上不可能である。

前節で例を挙げた系のうち、Ni基超合金は延性のあるNi固溶体と強さの正の温度依存性を有する Ni_3Al が共存し、かつ Ni_3Al は存在組成域中もっともクリープ抵抗が強い高Ni組成であり、それぞれの相が共存・整合析出する理想的な系である。この優れた性能のため実用耐熱合金として使用されているわけである。ただし予め性能を設計して開発された合金ではなく、逆に優れた性質の解明ののちにその改善法として現在の超合金設計手法が存在するわけである。

またこの複合化思想の視点から見ると、先の B2型 $NiAl$ 合金や Ti-Al合金における複合手法は結晶構造の面では優れているであろう相を複合させたに過ぎず、それぞれの相のうち最も性能の良い組成が共存するわけではない。 $NiAl$ 合金では延性改善が不可能であるAl-richの Ni_3Al 相、Ti-Al系ではどの組成においても多結晶単相では脆い相が共存する。このように脆い材料に脆い相を導入しても本質的に延性へと改善されるとは全く考えられない。

したがって金属間化合物の材料開発においては、目的の金属間化合物単相としての性質改善とその弱点を補う相の導入、かつそれぞれの性能が単相としても最も良好である組成が共存する系を探索が不可欠である。この視点の基に添加元素を選択・組成を決定、ならびに体積率等の最適化を行い、その後最終的に加工・熱処理等による使用目的に応じた結晶組織の制御を行い、使用材料とすべきである。最適組成の決定手法を下記にフローチャートとして示す。本材料設計手法によれば使用環境に最適な材料の相と組成が決定できると考えられる。なお選択にあたっては材料知識ベースの使用が望ましい。次に実際に本手法により設計した合金例を取り上げる。

金属間化合物の複合化ならびに組成の最適化



6-4 2相組織化により強靱性を付与した γ' Ni₃Al / β NiBe

6-4-1 相の選択と組織の設計

ここでは本材料設計手法に基づき、耐熱材料の開発を行うことを目的とする。モデルとして L1₂型 Ni₃Alを主要構成相として使用する。この Ni-Al系に存在する L1₂型 Ni₃Alは温度の上昇と共に強度が増加する、いわゆる強さの正の温度依存性を有し、Al濃度が高く、超合金よりも比重が軽いことから単相としても高温用構造材料として期待されている化合物である[87ST0]。しかし Ni₃Al 単相多結晶はもろく、加工性が良くない[90SUZ]。また強さの逆温度依存性を有し高温では強いが、低温での強度は十分とは言えない。また十分高温では表面に Al₂O₃を形成するため耐酸化性に優れるが、約1500K以下では十分な量のAl₂O₃を形成せず、さらなる耐酸化性向上が望まれる。

したがって十分に融点が高く、耐酸化性がよく、延性に優れる化合物との複合化によりさらに優れる高温用構造材料が開発できると考えられる。また Ni₃Al相の耐クリープ性は高 Ni濃度ほど優れる[90HAY]。かつ第三元素による延性改善の効果も化学量論組成より Ni過剰側のみで認められる[88IZU]。このため第二相は高Ni濃度組成のNi₃Alと共存する必要がある。また第二相の構成元素はNi₃Al相の性質を改悪してはならない。

低温強度、耐酸化性、比重の点では、Ni-Al 2元状態図中L1₂型 Ni₃Al相と平衡して存在しうる B2型金属間化合物 NiAlは、その融点が 1900K程度と高く、耐熱材料のコーティング材として使用されるほど耐酸化性も良く、比重もより軽いため、非常に興味のある相である[84YAM, 72GRI]。しかし独立なすべり系が多結晶体の変形に必要な 5種には満たず、非常に脆いことが大きな欠点である[66BAL]。

延性を別とすれば NiAl/Ni₃Al 2 相合金も高温構造用材料として高いポテンシャルを有すると考えらる。Fig. 6-6に落合らによる NiAl/Ni₃Al 2相合金の降伏応力の温度依存性を示す[900CH]。この図より、NiAl/Ni₃Al 2相合金の強度は 900K程度までは NiAl, Ni₃Alどちらの単相合金よりも高く、またマルテンサイト変態を利用した結晶粒微細化により超塑性も発現することが報告されている。

B2型 NiAlで最も融点が高く、延性の改善も見られるため単相合金として期待される組成は化学量論組成近傍である。しかし Fig. 6-7に示す Ni-Al 2元状態図から、明らかに本二元系では高 Ni濃度の脆い β 相と、脆くクリープ強度の低い Al-rich γ' 相が平衡することになり、配合組成を調節しても両相の平衡濃度を変化できず、Ni-Al 2元系において B2/L1₂両相の利点を十分にいかすことは不可能である。すなわち B2型 NiAl以外の相を探索する必要がある。

このため第一に Ni₃Al相の弱点を補えるであろう相として、比較的結晶構造が

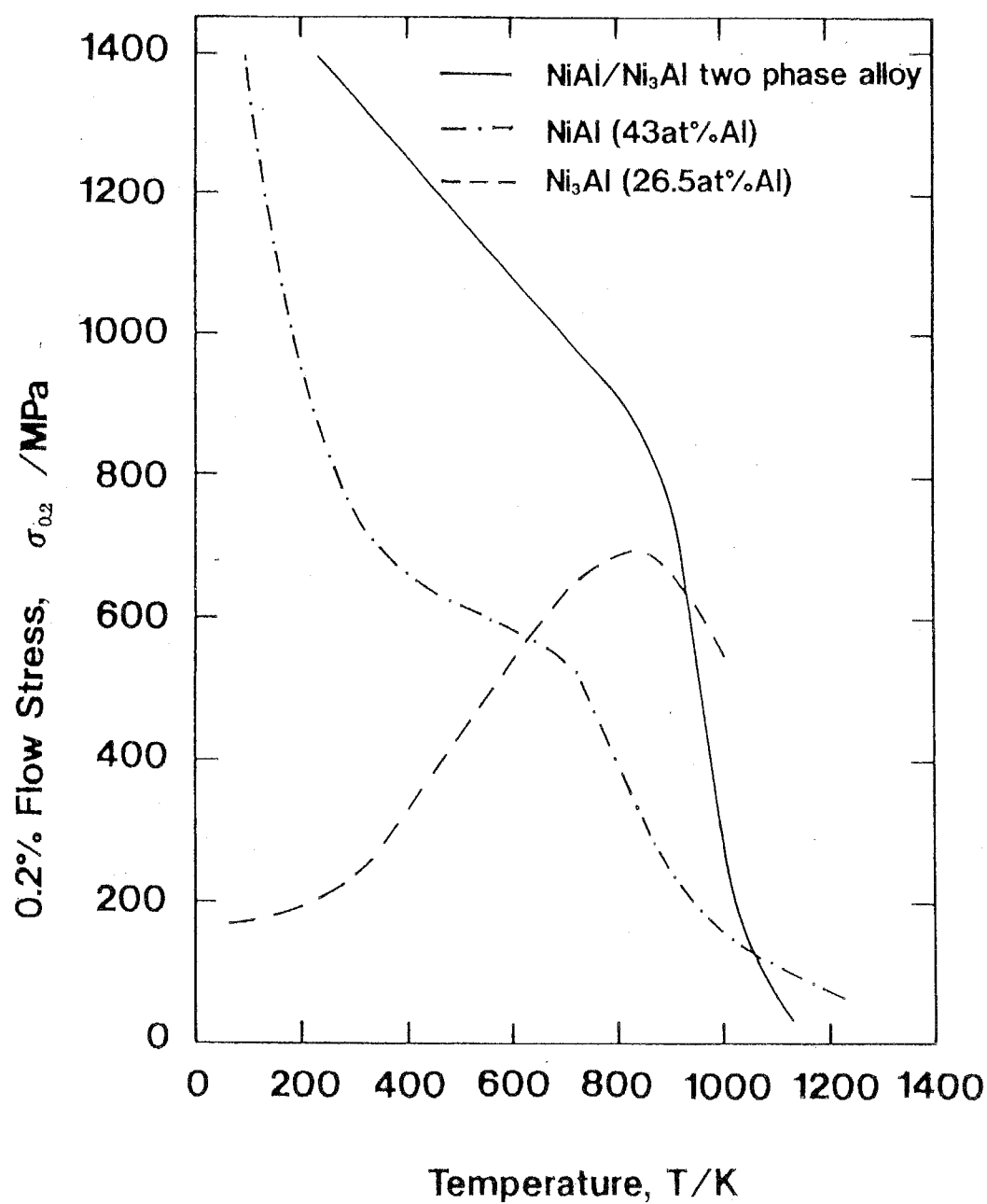


Fig. 6-6 Temperature dependence of 0.2% flow stress in NiAl/Ni₃Al two phase alloy, NiAl(43at%Al) and Ni₃Al(26.5at%Al).

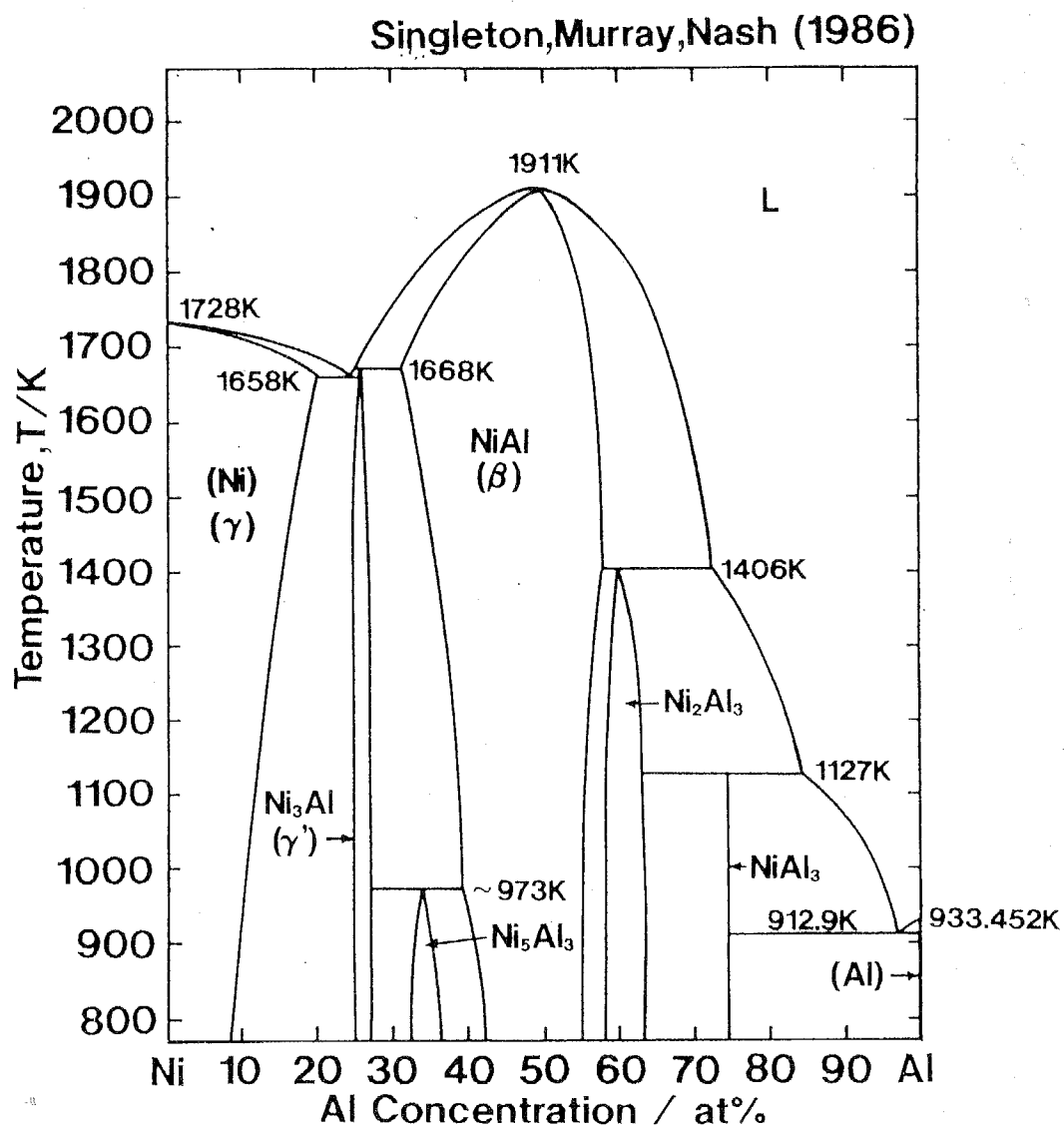


Fig. 6-7 The Ni-Al binary phase diagram [86SIN].

単純で変形能も期待でき、融点が高く、比重が軽く、低温で強いと期待される結晶構造である B2相を選んだ。さらに、耐酸化性も優れ、Ni過剰側の Ni_3Al 相と平衡しうる B2相を有する合金系を模索したところ、Ni-Al-Be 3元系ならば上記の条件が満足されると考えた。B2型 NiBe は融点が高く、単相存在組成域も広い Berthollide型化合物であり[900KA]、Beを化合物構成元素とするため比重に優れ、かつ安定な酸化物を形成するために耐酸化性に優れる[89LEE]。かつ Fig. 6-8 に示す Ni-Al-Be 3元系状態図によれば、2相存在領域が広範囲に存在し、かつ化学量論組成近傍の NiBe相が Ni過剰の組成を有する Ni_3Al と共存すると考えられる[90STI]。NiBe に関する研究は非常に少ないが、 Ni_3Al 相に対する Be添加は延性を改善することが報告されており、この意味では好ましい添加元素と考えられる[88MAS]。さらに Al-Be 2元状態図からも推測できるように、状態図が 2相分離型となること[90MUR]から Al-Be 原子間では反発力が存在するため、NiBe, Ni_3Al 両相に対しそれぞれ Al, Beはほぼ固溶しないと考えられる。したがって各相の性質が大きく変化することはないと考えられる。先の最適複合組成の選択プログラムを用いた以上の選択方法を、以下のフローチャートに再度示す。

すなわち本合金設計手法によれば目的に適した組織は Ni 過剰な組成を有する Ni_3Al と、化学量論組成近傍の組成を有する NiBeの 2相合金であると判断される。このため次に実際に本合金の機械的性質を調べ、本材料設計手法が適当であるかの調査と最適化のための相の存在比の決定、および本合金系の高温構造用材料としての可能性を明らかにすることを目的とし実験を行った結果を述べる。

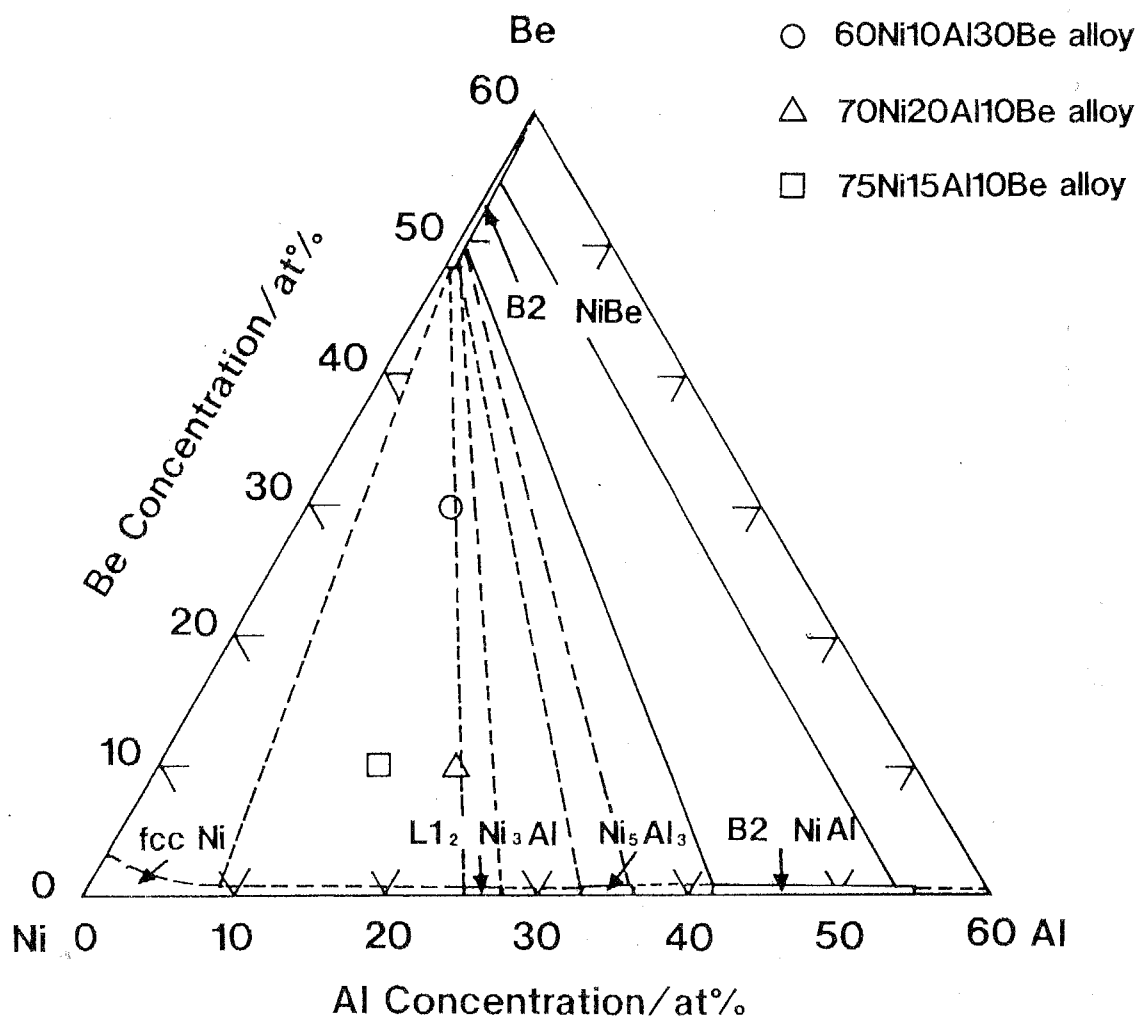
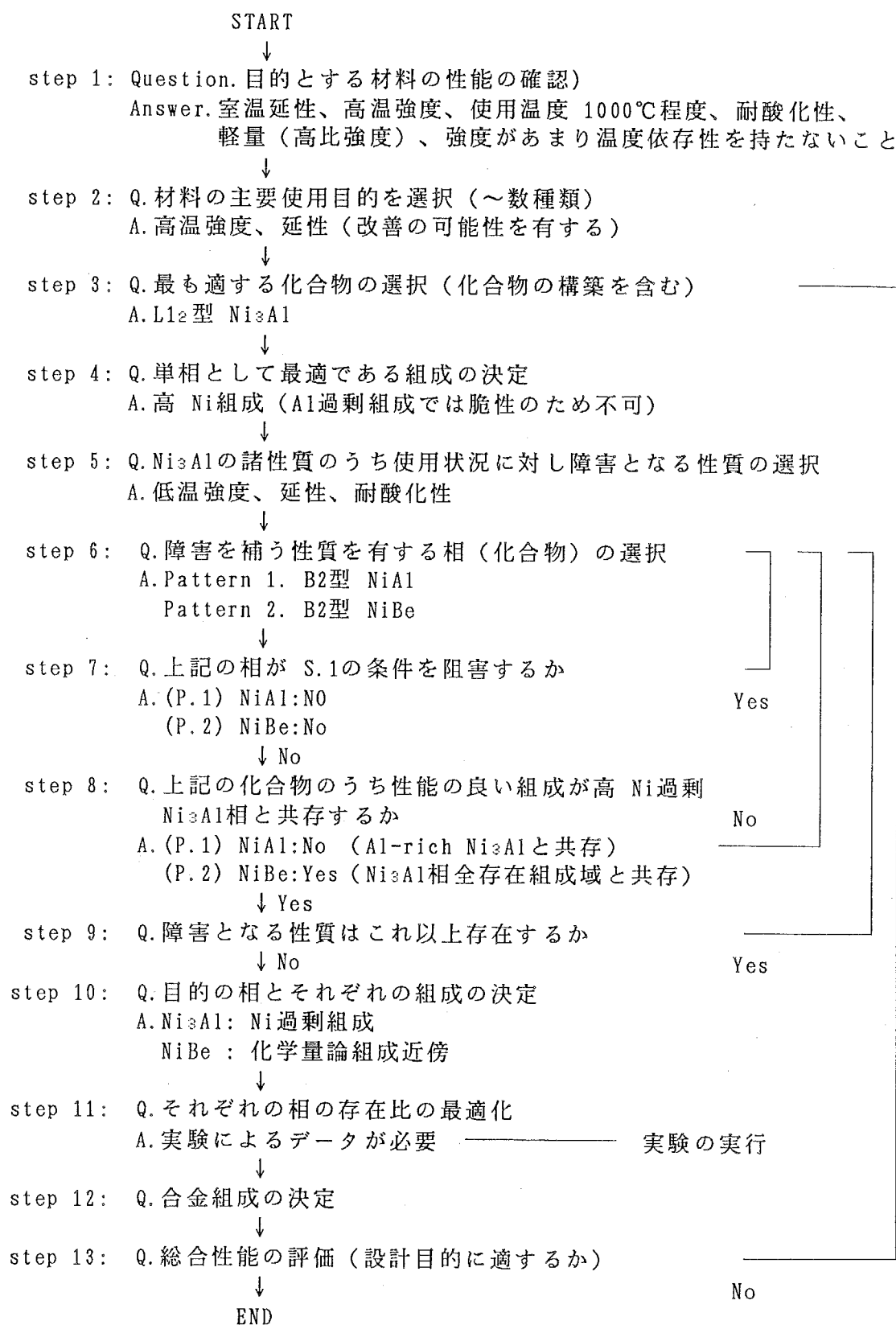


Fig.6-8 The Ni-rich portion of the Ni-Al-Be ternary phase diagram at 873K.



6-4-2 実験方法

合金組成はFig. 6-8に示す Ni-Al-Be 3元状態図を基に化学量論組成に近いNiBe相と Ni-rich Ni_3Al が生成すると考えられる組成を選択する。さらに材料性能上の最適化のため両相の割合が 2:1及び 1:2になると考えられる組成を選んだ。さらに状態図が不明瞭のため、両相が確実にNi過剰側の組成を有するよう、およびNi固溶体の影響を調べるために、Ni固溶体をも含むと考えられる 3相合金を選ぶこととする。これら合金の組成は原子%で 60Ni-10Al-30Be, 70Ni-20Al-10Be, 75Ni-15Al-10Beであり、それぞれ 60Ni合金、70Ni合金および 75Ni合金と呼ぶこととする。合金組成を Table 6-1および Fig. 6-8の Ni-Al-Be 3元状態図上に記す。

Table. 6-1 Alloy compositions investigated in the Ni-Al-Be ternary sysem.

Alloy	Ni(at%)	Al(at%)	Be(at%)
60Ni alloy	60	10	30
70Ni alloy	70	20	10
75Ni alloy	75	15	10

原料はすべて純度 99.99%である金属 Ni, Be, Alである。配合は所定の原子割合となりかつ一つのインゴットの重量がおよそ 25gであるよう精密天秤にて秤量を行い、溶製原料とした。これらをアルゴン雰囲気中で非消耗型タングステン電極によるアーク溶解にて溶製を行った。溶解前と溶解後の質量差が0.1%以下であったため配合組成を合金組成として採用した。これらのインゴットの一部は組織観察用に切り出し、残りを石英間に真空封入後、1373K x 21.6ks(6h)の均質化熱処理を行い、その後空冷を行った。全ての鑄造材(as-cast 材)および熱処理材(as-annealed材)について研磨ののち王水にて腐食し、光学顕微鏡による組織観察を行った。また Cu-K α 線を用いた X 線回折試験により相分析を行い、目的とする相の出現の確認を行った。熱処理後の試料をファインカッターによりおよそ 3x3x6mm³ の直方体となる圧縮試験片を切り出し、表面の加工ひずみを除去するために 95%酢酸 - 5%過塩素酸からなる溶液を用いて電解研磨を行った。圧縮試験はインストロン型試験機によりクロスヘッド速度 0.5mm/min、すなわちひずみ速度に換算しておよそ 1.4x10⁻³/sで行った。また試験温度は液体窒素温度である 77Kから 1273Kまでとした。試験雰囲気はそれぞれ 77Kにおいては液体窒素、室温では大気、それ以上の高温における試験ではアルゴン雰囲気とした。また機

機械的性質におよぼすひずみ速度の影響を調べるために、ひずみ速度を 0.1 倍、さらに 10 倍へと変化させるひずみ速度急変試験も併せて行った。さらに機械的性質が良好と考えられる合金については冷間圧延により加工率の測定を行った。

6-4-3 実験結果および考察

a) 合金組織

X線回折試験の結果、全ての合金において B2相と L1₂相の 2相組織となっていることを確認した。75Ni合金は、状態図からは fcc Ni 固溶体が存在すると考えられたが、その存在は確認できなかった。この結果、75Ni合金中に fcc不規則固溶体は存在しないか、または非常に少ないといえる。よって実際の B2/L1₂ 2相領域は Fig. 6-8に示す状態図より広い可能性がある。Fig. 6-9から Fig. 6-11に各合金の熱処理前(a)および熱処理後(b)の光学顕微鏡による組織写真を示す。NiBe相の体積率が多いと考えられる 60Niおよび 75Ni合金は凝固時にデンドライト状組織が発達する。一方 Ni₃Al 相の体積率が多いと思われる 70Ni合金は微細な針状組織となる。これは Ni₃Al/NiAl 2相合金におけるマルテンサイト変態を利用した熱処理後に認められる組織と類似する[900CH]。

b) 延性

Fig. 6-12から Fig. 6-14に 60Ni, 70Niおよび 75Ni合金の各温度における応力-ひずみ曲線を示す。低温域においてどの合金も 10%程度以上圧縮変形可能である。これは Ni₃AlおよびNiBe多結晶単相 2元合金がほとんど延性を示さないことと比較すると、非常に興味のある結果である。Be 添加により Ni₃Al合金は 5%程度の延性を示すが、本合金はさらに優れた延性を示す。NiBeの研究は少なく、Al添加の影響を調べた実験は存在しないためはっきりとしたことは分からないが、常温でもろい B2型 NiBe相が微量の Al 添加により延性化した可能性も存在する。また組織の微細化と各相の存在形態が加工性により影響を与えていると考えられる。これらの結果として NiBe 相の導入により Ni₃Alの延性は改善されると言える。さらに Ni₃Al相の存在比が多い合金ほど延性に優れることがわかる。よって延性の点では B2 NiBe相をできるだけ微量としかつ全体的に析出できる程度とすることが望ましいと思われる。また本合金はボロン添加 Ni₃Al合金よりは若干延性に劣るが[79AOK]、Fe, Mn等の置換型元素添加元素により加工性の改善が認められる Ni₃Al合金より優れる[88IZU]。特に L1₂ Ni₃Al相が 60%程度を占めるとと思われる 70Ni合金の冷間圧延では 20%以上も塑性変形が可能となり、単相ではあまり加工性に富まない金属間化合物でも、組み合わせにより延性が改善する可能性を十分に有することを示唆する。Ni₃Al 相は室温において多結晶の変形に必要となる独

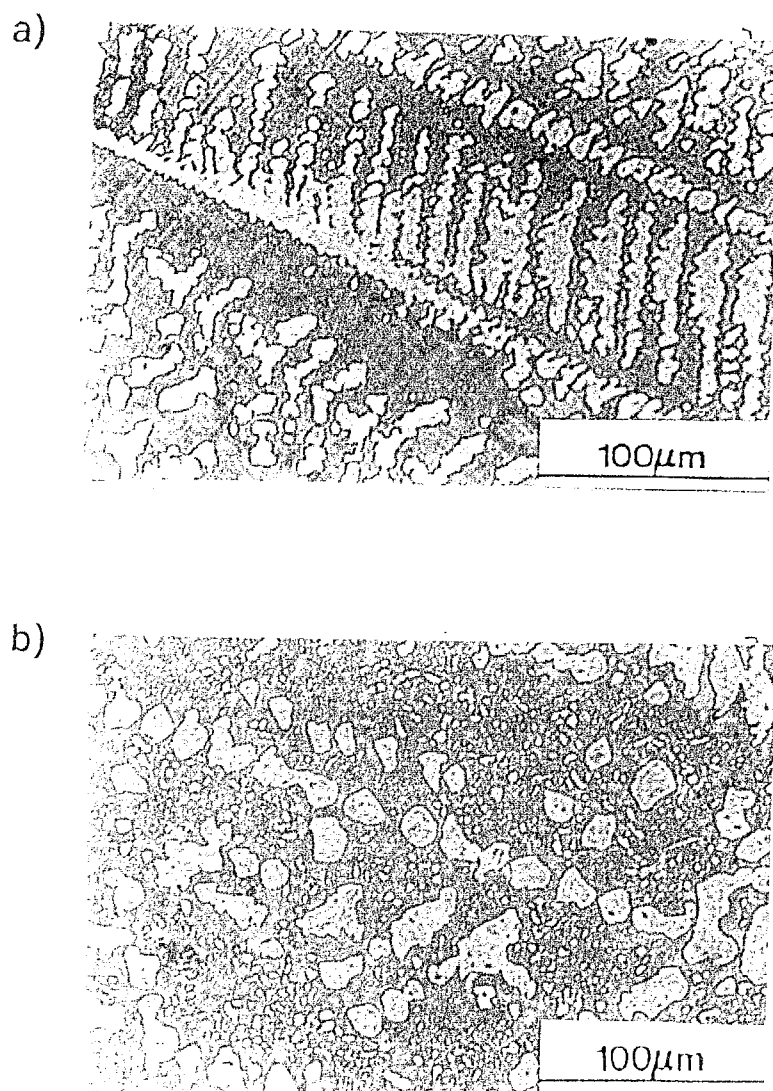


Fig. 6-9 Optical micrographs for Ni-rich $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{NiBe}$ two phase alloy (60Ni alloy). a) as-cast, and b) after homogenization.

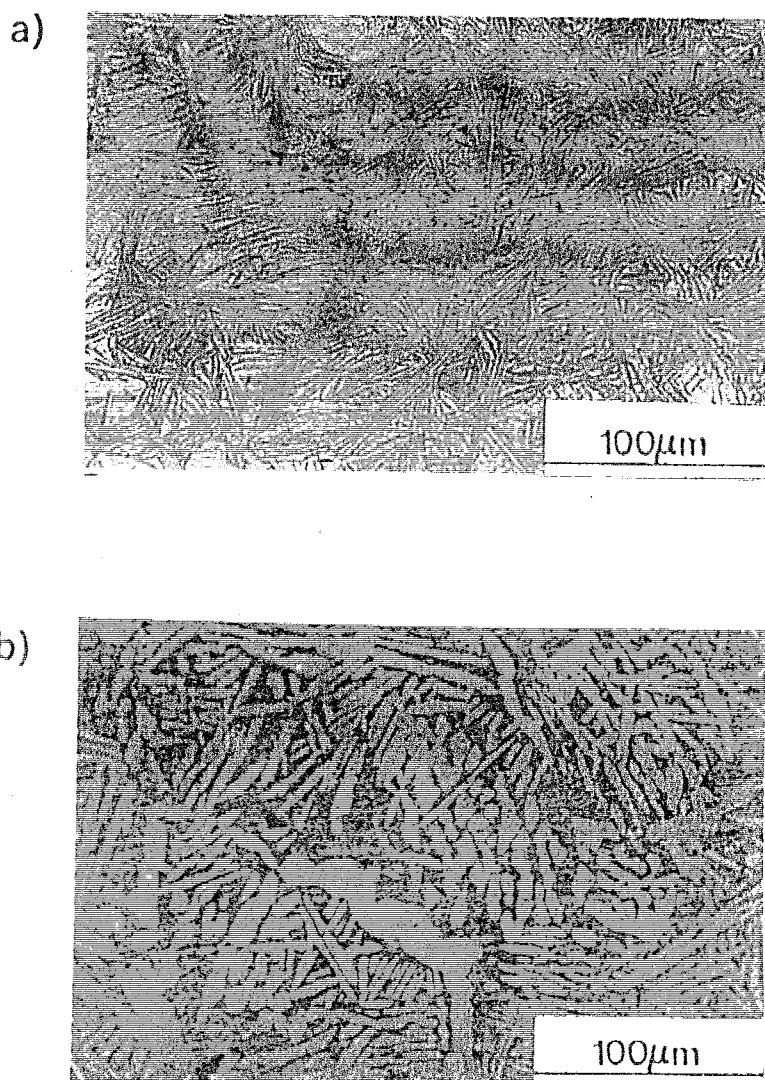


Fig.6-10 Optical micrographs for Ni-rich $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{NiBe}$ two phase alloy (70Ni alloy). a) as-cast, and b) after homogenization.

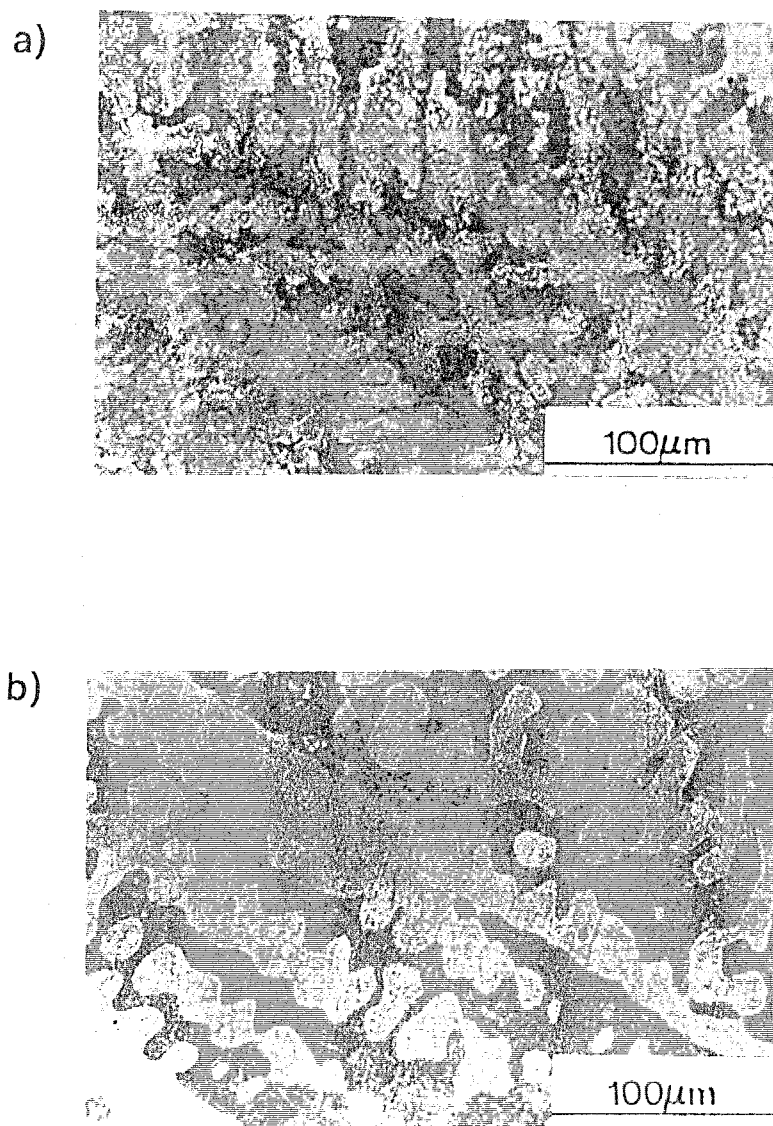


Fig.6-11 Optical micrographs for Ni-rich $\text{Ni}_2\text{Al}/\text{NiBe}$ two phase alloy (75Ni alloy). a) as-cast, and b) after homogenization.

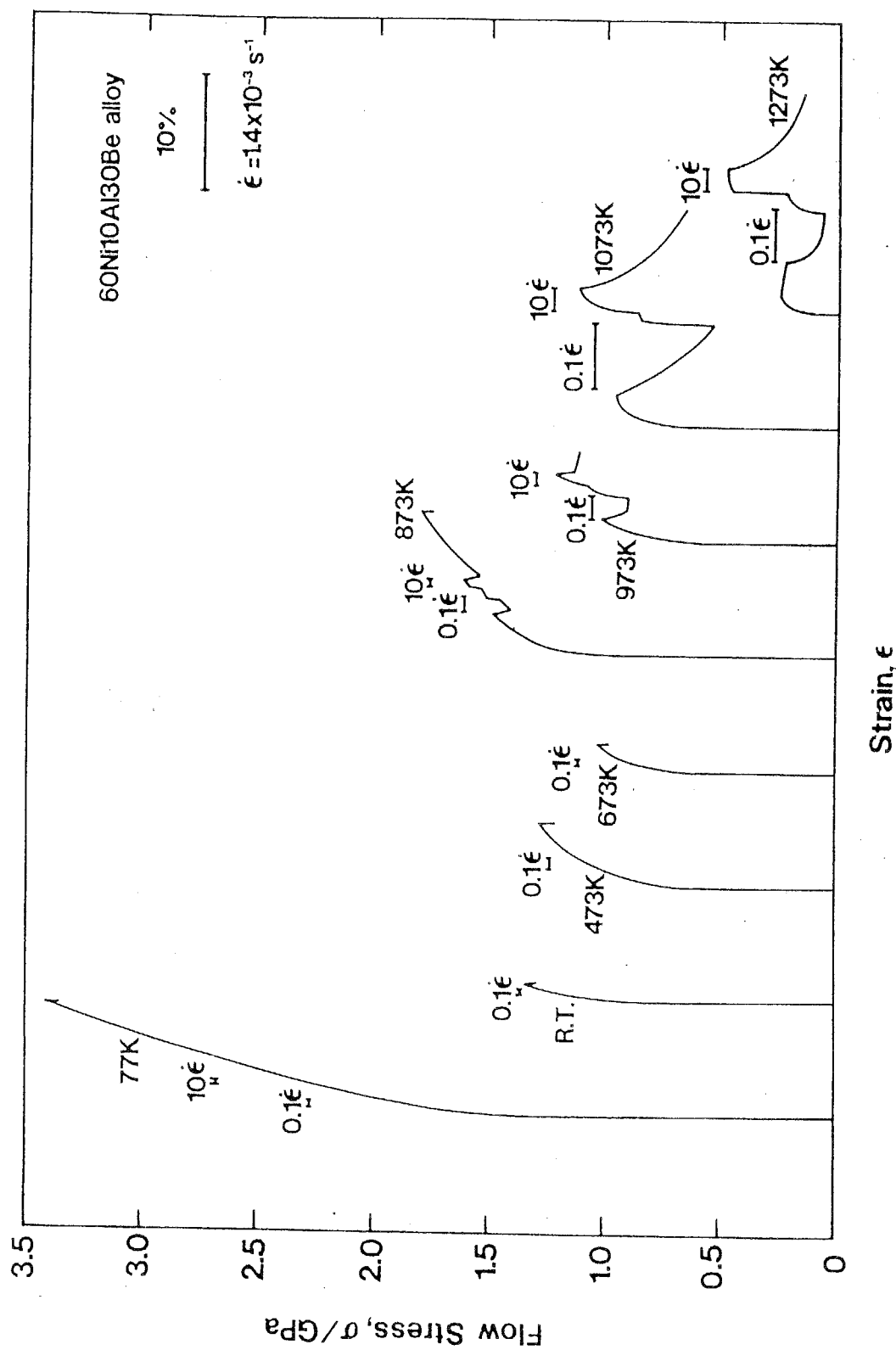


Fig. 6-12 Compressive stress-strain curves of Ni-rich Ni₃Al/NiBe two phase alloy (60Ni alloy) at various test temperatures.

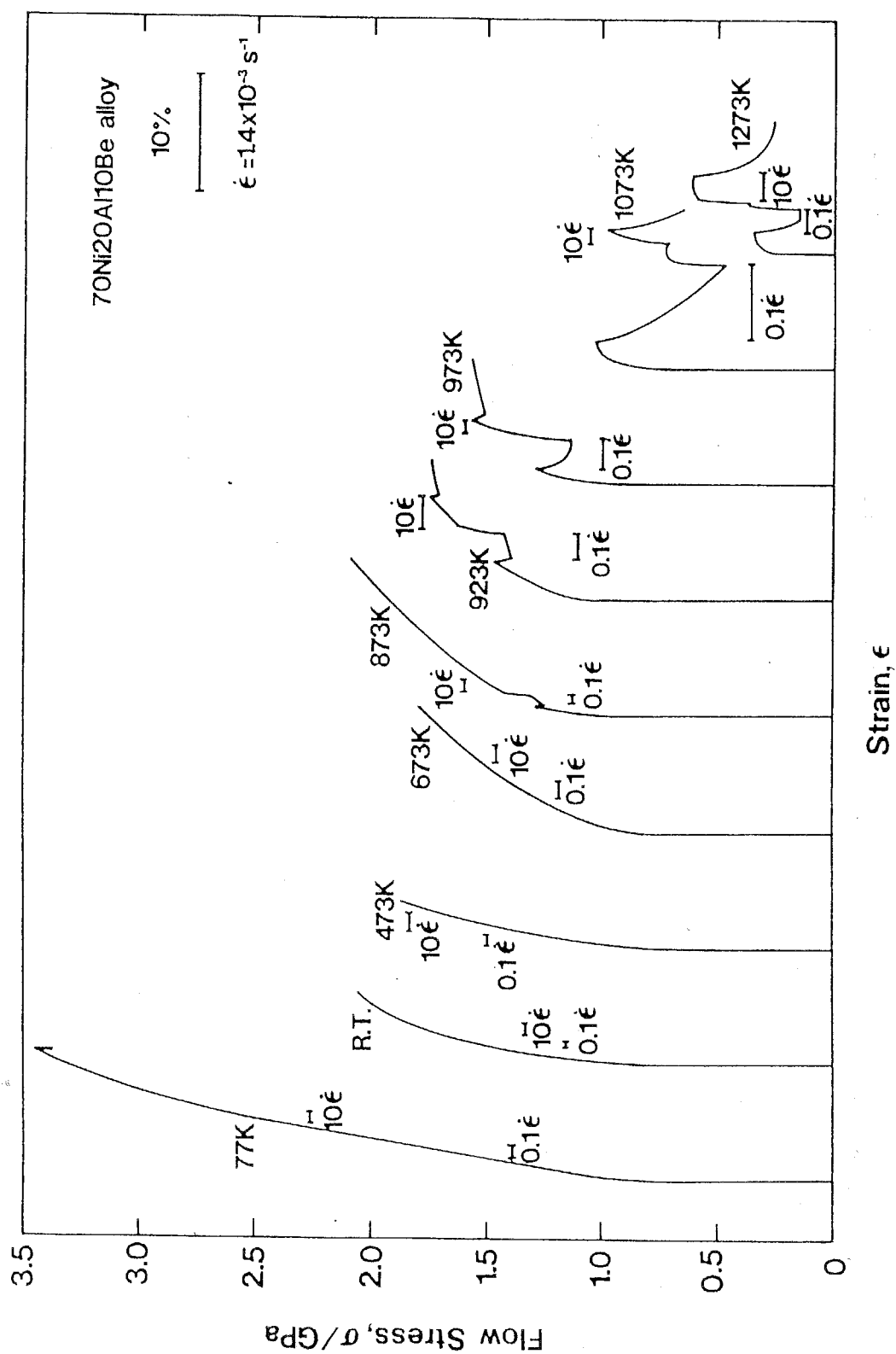


Fig. 6-13 Compressive stress-strain curves of Ni-rich Ni₃Al/NiBe two phase alloy (70Ni alloy) at various test temperatures.

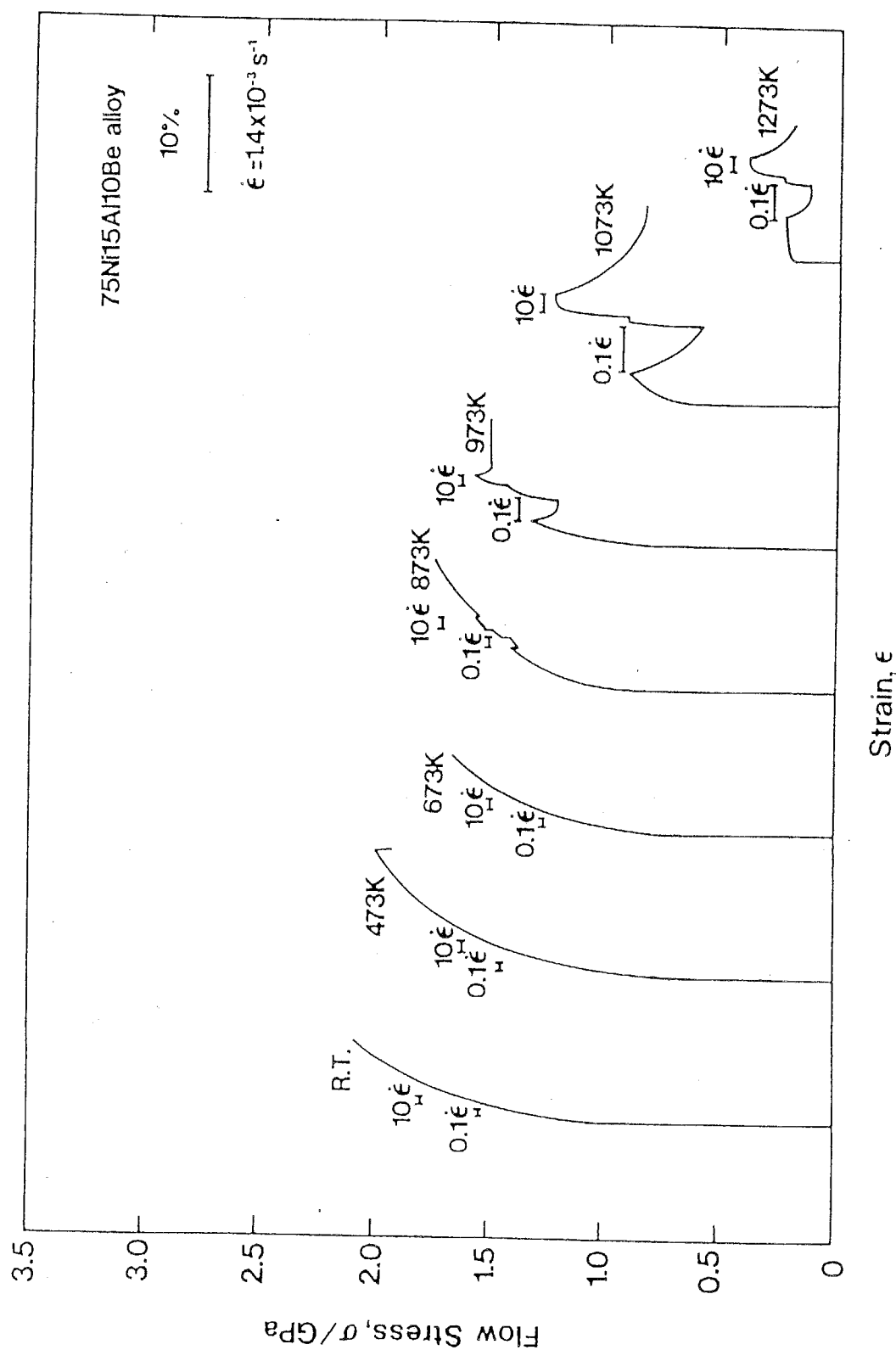


Fig. 6-14 Compressive stress-strain curves of Ni-rich Ni₃Al/NiBe two phase alloy (75Ni alloy) at various test temperatures.

立な 5個以上のすべり系を有する[28MIS, 90HAN]。しかし 2 元系合金では粒界破壊に特徴づけられる脆性を示す。ボロンやAlと置換する金属性の強い元素の微量添加による加工性改善の原因は添加元素による粒界強化のためと考えられている[79AOK]。この視点によれば本合金系においてB2型 NiBeは粒界に存在し、粒界強度を向上させるため延性が改善した可能性がある。さらに B2/L1₂ 2相合金 NiBe/Ni₃Alへのボロン添加により一層の延性増加が発現する可能性も高い。

c) 流動応力の組成・温度依存性

Fig. 6-15に各合金の 0.2% 流動応力の温度依存性を示す。Ni-rich Ni₃Al/NiBe合金の低温強度は B2相を多く含むほど高くなる。これは低温強度の高い bcc 構造である NiBe相の体積率が増えるためである。またどの合金も 500K程度までは温度上昇につれ強度が減少する。この現象も B2 相を多く含むほど顕著となり、bcc相の体積率に依存する。その後 900K付近までは温度上昇に伴い強度が増加する、いわゆる強さの正の温度依存性が認められる。この温度範囲では Ni₃Al相を多く含むほど強度の温度に対する増加割合が高くなる。ピーク温度はおよそ1000 Kでありその温度での強度（ピーク強度）はL1₂相の増加にともない上昇し、70Ni合金で 1200MPaと非常に高い値を示す。しかし 2相合金間の強度差はあまり無い。Fig. 6-15から、本合金の持つ強さの正の温度依存性は、Ni₃Al 相の有する Kear-Wilsdorf機構によると考えられる。ピーク温度以上の温度では温度上昇にともない強度の急激な低下が認められるが、1200K 程度以上では強度低下はなだらかなる。実用合金として問題となる高温での強度は Ni₃Al 相の体積率の多い 70Ni合金において高く、1300K程度でも 250MPa程度と比較的高い値を示す。本実験結果からB2相と Ni₃Al相の体積率を制御することで機械的性質を十分コントロールできることが明かである。これは単相としても機械的特性に優れる組成すなわちNi過剰 Ni₃Al化学量論組成近傍 NiBe とを複合化できた結果である。本組成制御プログラム中の各相の存在比の最適化に関しては、低温強度、耐酸化性、軽量性の必要となる部所には NiBe 相の多い合金を、より高温強度が必要となる部所には L1₂相の多い合金が最適であると結論できる。

d) 本合金の耐熱合金としての潜在能力と材料設計手法の妥当性

Fig. 6-16に B2/L1₂ 2相合金である NiBe/Ni₃Al (70Ni合金)、NiAl/Ni₃Al合金[900CH]、Ni₃Al 単相合金(Ni-23at.%Al)[81NOG]、NiBe 単相合金[91PHA]、L1₀型 TiAl合金[91SHI]、および商用 Ni基超合金[87ROS]の 0.2%流動応力の温度依存性を示す。これらの合金はそれぞれ高温構造用材料としての可能性を大きく有するため研究が行われつつあるか、あるいは実際に使用されている合金である。極

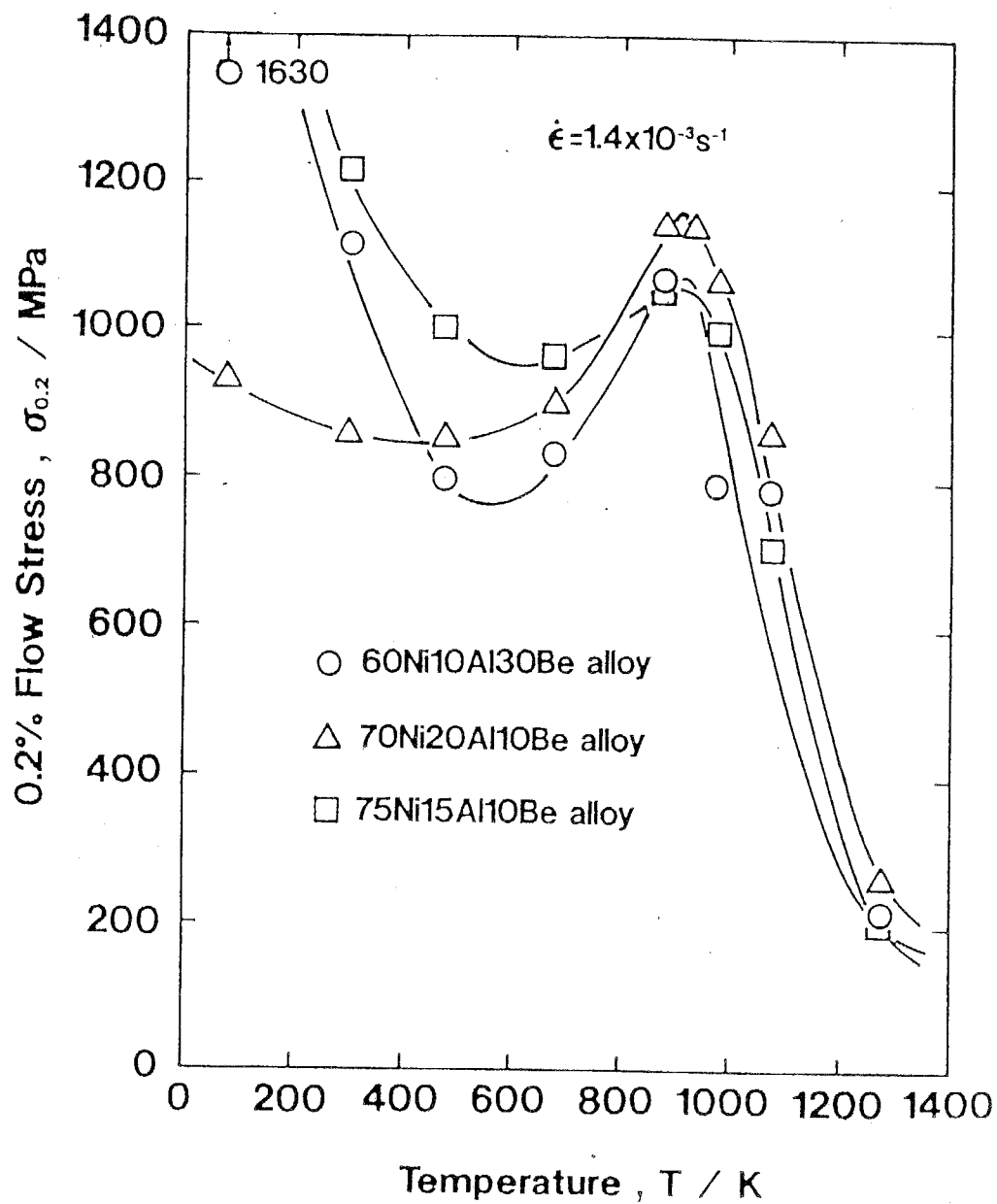


Fig. 6-15 Temperature dependence of 0.2% flow stress in Ni-rich $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{NiBe}$ two phase alloys.

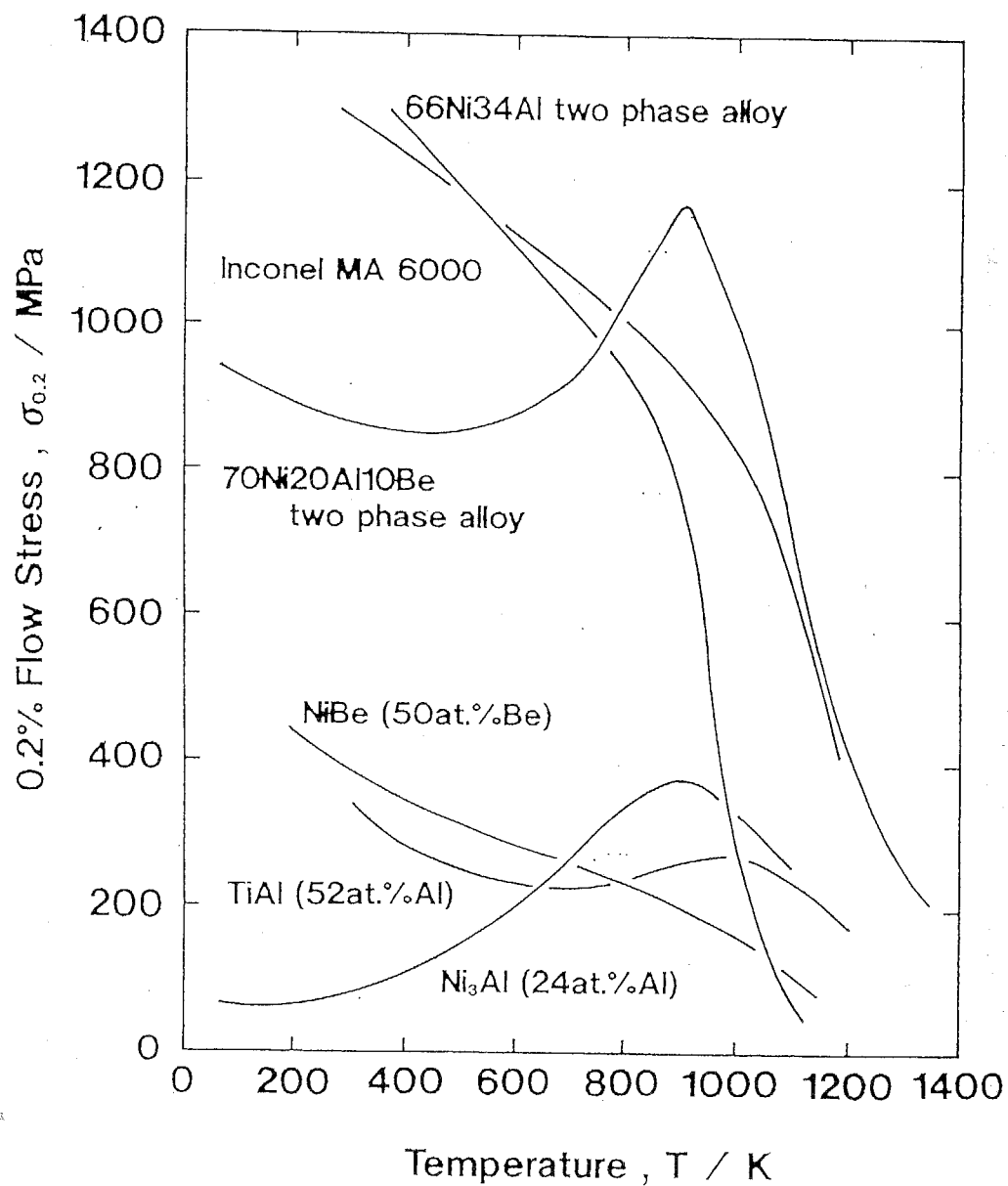


Fig. 6-16 Comparison of temperature dependence of 0.2% flow stress in Ni-base superalloy (Inconel MA6000), Ni₃Al/NiAl two phase alloy (66Ni34Al), NiBe (50at%Be), TiAl (52at%Al), Ni₃Al (24at%Al) and Ni-rich Ni₃Al/NiBe two phase alloy.

低温を除く全温度域において実用 Ni 基合金の降伏応力は他と比較し非常に強い。

しかし Ni 基超合金の比重は約 9g/cm^3 と非常に重いが、各化合物の比重 (g/cm^3) はそれぞれ $\text{Ni}_3\text{Al}:7.5$, $\text{NiAl}:5.9$, $\text{NiBe}:6.4$, $\text{TiAl}:3.9$ と軽い。このため比強度では他の合金の方が強くなる可能性を持つ。また実用合金は固溶強化および析出強化により γ , γ' 両相の強度をかなり大きく上昇させているが、その他の合金は化学量論組成からのずれによる欠陥強化以外の強化を行っていないため、合金設計により大きな強化が可能である。単相合金としては、 NiAl , NiBe , TiAl 合金に対し融点または使用温度を低下させずに高温強度および低温延性を同時に改善することは現状ではほぼ不可能である。また Ni_3Al の低温強度を増大させかためかつ延性を向上させることも困難である。 $\text{NiAl/Ni}_3\text{Al}$ 合金も Al-rich Ni_3Al が共存相となるため延性の改善は不可能であろう。この点 B2 $\text{NiBe/L}_{12}\text{Ni}_3\text{Al}$ 2相合金は全温度域で超合金に近いあるいはそれ以上の高温強度を有し、室温延性も冷間加工が可能であるほどに優れ、Al と Be を多量に含むため耐酸化性および比強度に優れる。したがって現在の実用超合金よりも高温構造用材料としてのポテンシャルが大きいと考えらる。すなわち本研究で用いた材料設計手法の理念は正当であり、この手法によりさらに種々の金属間化合物を複合化した材料の開発が可能である。

6-5 結言

実用材料としては複数の相を共存・制御した合金は材料設計の自由度が大きく、目的に応じた欠点の少ない材料開発が可能である。この視点から、現在は単相またはそれに準ずる合金として開発が盛んである金属間化合物について、組織制御手法の確立とその妥当性および可能性について議論を行った。現状では金属間化合物に関する組織制御手法は超合金開発のためであり、実用領域に近づつある。しかしその他の系についてはそれぞれの相の組成までも考慮して開発を試みている例は皆無と言って良い。本研究では通常考慮されない金属間化合物の諸性質の化学量論組成からのずれによる影響までも十分に考慮し、目的に応じた化合物の組成まで限定し、さらにその欠点となる性質を改善するために、最も適当である組成を有する相を複合化させるという思考に基く組織制御手法を構築した。また本手法により実際に高温構造材料の開発を行い、 L_{12} 型 Ni_3Al 相のうち機械的性質に優れる Ni 過剰な組成を有する相と、融点、延性、低温強度、耐酸化性に優れると期待される NiBe 相のうち最も良好な諸性質を有するであろう化学量論組成近傍組成を有する相の複合化により優れた高温構造用材料を開発した。

結論

結論

結論

1. 総括

本研究では、次世代の構造材料として期待が持たれている金属間化合物について、その材料設計の基礎となる手法の開発を目的とした。特に金属間化合物の実用にあたっては、性能の改善のため非化学量論組成かつ添加元素を含む系においての使用が考えられている。このため金属間化合物の材料設計には、第一に任意の組成における金属間化合物の原子配列を知る必要がある。特に非化学量論組成において空孔形成の有無、および高温での空孔量は高温構造用材料として重要な情報となる。また組成の設計により原子配列、欠陥構造および面欠陥エネルギーなどを目的に合わせて制御し、これらからの単相金属間化合物の機械的性質の制御の可能について検討した。

また金属間化合物の結晶構造に対しても注目し、添加元素による相安定性の変化を用いる結晶構造自体の制御法の指針と可能性を探索した。

そしてこれらを総合し、また金属間化合物の実用化への方針として、金属間化合物の複合化の重要性とその指針について検討を行った。本研究で得られた結論を要約して以下に示す。

a. 単相金属間化合物への材料設計

a.1 単相合金に対する材料設計手法の開発

(1) 任意の結晶構造を有する基底状態における金属間化合物の欠陥構造を判別する手法(SCM)を開発した。 (第1章)

(2) 結晶構造を考慮した、基底状態における十分な精度の有する金属間化合物の欠陥構造を予測する手法(BEM)を開発した。 (第2章)

(3) 置換型欠陥を有するB2型金属間化合物の、基底状態での添加元素を含む原子配列を予測する手法を開発した。 (第3章)

(4) 結晶構造および空孔型欠陥まで考慮した、添加元素を含む系での原子配列を予測する手法を開発した。 (第3章)

(5) 金属間化合物において副格子を考慮した原子-空孔間結合エネルギーの評価式(MDE)を導出した。 (第1章、第2章、第3章)

(6) 2 元系金属間化合物の有限温度における空孔濃度を組成、欠陥構造まで考慮し、これより点近似に基づく予測法(MPAM)を開発した。(第2章)

(7) 2 元系金属間化合物の有限温度における空孔濃度を、エントロピーを正確に反映できる CVMに基づき予測する手法を開発した。(第2章)

(8) 基底状態での添加元素を含む系における原子配列の情報を基に、APB エネルギーを予測する手法を開発した。(第4章)

a.2 本研究による材料設計手法の精度

(9) SCMにより予測した欠陥構造は実験事実と比較的よく一致する。(第1章)

(10)BEMにより予測した欠陥構造は実験事実を正確に反映する。(第2章)

(11)MPAMによる空孔濃度は実験事実を定性的に説明する。(第2章)

(12)置換型欠陥となるB2型における添加元素置換サイトの予測結果は実験事実とよく一致する。(第3章)

(13)空孔を含む場合も考慮した金属間化合物の添加元素置換サイトの予測結果は実験事実とよく一致する。(第3章)

(14)APBエネルギーの実験報告は数少ないが、予測結果は実験結果に反しない。(第4章)

a.3 単相金属間化合物の材料設計手法に基づく材料開発

(15)添加元素置換サイトの予測および M_s' の制御を基に、機械的性質に優れる耐摩耗用金属間化合物 NiTiの開発を行った。(第3章)

(16)APB エネルギーの制御によりすべり系を変化させることで、延性と高温強度に優れた B2型(Ni,Fe)Al合金を開発した。(第4章)

b. 添加元素による結晶構造制御手法の開発と材料開発

(17)置換型添加元素による結晶構造の制御手法と指針について示した。

(第5章)

(18)侵入型添加元素による結晶構造の制御手法を開発した。

(第5章)

(19)侵入型添加元素による結晶構造制御手法により $L1_2$ 型 Co_3Al の誘導体である延性と高温強度に優れる $E2_1$ 型 Co_3AlC 開発した。

(第5章)

c. 複合組織金属間化合物の組織制御

(20)金属間化合物の組織の複合化の基本的思想を明らかにした。

(第6章)

(21)複合化の思念により室温延性に優れ、かつ十分な高温強度を有する $B2$ 型 $NiBe$ と $L1_2$ 型 Ni_3Al 2相複合組織金属間化合物を開発した。。

(第6章)

2. 今後に残された課題

本研究は金属間化合物の材料開発のため、おもに基底状態での原子配列を求め、これより金属間化合物の諸性質を設計・制御する手法の開発と、結晶構造自体を制御する手法を開発した。しかし高温構造用材料の開発のためには、添加元素を含む系の、高温での原子配列を予測、設計せねばならない。高温ではエントロピーが重要な項となるため、添加元素、空孔を含む金属間化合物の高温での安定性は CVMを用いた定量的な計算を行う必要がある。

また本研究では原子間結合力に温度・濃度依存性を取り入れていないが、これらを取り入れることも重要である。

最も重要なことは、種々の金属間化合物について系統的に第三元素を添加し、このときの各原子の位置を求め、それと機械的性質を関連付ける実験が必要なことである。このようにしてデータを拡充せねば正確な材料設計が不可能である。すなわち材料開発には理論と実験の双方が不可欠であることを忘れてはならない。

また侵入型元素、置換型添加元素を併せた結晶構造制御手法によりさらに優れた金属間化合物が設計できる可能性も大きい。

最後に、これら金属間化合物の実用化に際し、複合化は不可欠である。しかし現状では平衡する相の化学量論組成からのずれというものは全く考慮されていない。上記の手法で結晶構造および原子配列を設計したのち複合化を行うことで、従来全く省みられなかった金属間化合物を実用化できる可能性は大きい。金属間化合物の材料設計には優れた組織制御手法の開発必要であり、この点により多くの努力が必要である。

REFERENCES

REFERENCES

REFERENCES

References

- 28GOR V. S. Gorsky, *Z. Phys.*, 50(1928)64.
- 28MIS R. von Mises, *Z. angew Math. Mech*, 8(1928)161.
- 31HUM W. Hume-Rothery, *The Metallic State*, (1931)328, Oxford.
- 32BRA1 A. J. Bradley and A. H. Jay, *J. Iron Steel Inst.*, 125(1932)339.
- 32BRA2 A. J. Bradley and A. H. Jay, *Proc. Roy. Soc.*, A136(1932)210.
- 34BRA W. L. Bragg and E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, A145(1934)699.
- 35BRA W. L. Bragg and E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, A152(1935)231.
- 37BRA A. J. Bradley and A. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, A159(1937)56.
- 37LAN L. D. Landau, *Soviet Phys.*, 11(1937)26, 545.
- 39BRA A. J. Bradley and G. C. Seager, *J. Inst. Met.*, 64(1939)81.
- 39LIP H. Lipson and A. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, A173(1937)232.
- 42LIF E. M. Lifshitz, *J. Phys., USSR*, 7(1942), 61, 251.
- 50BOW F. R. Bowden and D. Tabor, *Nature*, 166(1950)330.
- 51BRA A. J. Bradley, *J. Iron Steel Inst.*, 168(1951)233.
- 51KIK R. Kikuchi, *Phys. Rev.*, 81(1951)988.
- 53SIL J. M. Silcock, J. J. Heal and H. K. Hardy, *J. Inst. Metals*, 82(1953/54)239.
- 54BAR C. S. Barrett, *Trans. AIME*, 200(1954)1003.
- 54BER A. E. Berkowitz, F. E. Jaumot and F. C. Nix, *Phys. Rev.*, 95(1954)1185.
- 54VAN R. J. Van Thyne and H. D. Kessler, *Trans. AIME*, (1954)193.
- 56GUA R. W. Guard and J. H. Westbrook, *Trans. AIME*, 215(1956)807.
- 56HUM W. Hume-Rothery and G. V. Raynor, "The Structure of Metals and Alloys", (1956), The Institute of Metals, Belgrave Square.
- 56LAV F. Laves, "Theory of Alloy Phases", (1956)124, Amer. Soc. Met., Cleveland.
- 56WES J. H. Westbrook, *J. Elect. Soc.*, 103(1956)54.
- 58COH M. Cohen and V. Heine, *Advances in Physics*, 7(1958)395.
- 59GUR R. W. Gurad and J. H. Westbrook, *Trans. AIME*, 215(1959)807.
- 60FLI P. A. Flinn, *Trans. Met. Soc. AIME*, 218(1960)145.
- 60HUE L. J. Huetter, H. H. Stadelmaier and A. C. Fracker, *Metall*, 14(1960)113.
- 60SIM R. Simmons and R. Balluffi, *Phys. Rev.*, 119(1960)600.
- 60WES J. H. Westbrook, "Mechanical Properties of Intermetallic Compounds", (1960)27, John Wiley and Sons.
- 61BOW1 F. R. Bowden and D. Tabor, 曾田範宗訳, 「固体の摩耗と潤滑」, 5, 丸善.
- 61BOW2 F. R. Bowden and D. Tabor, 曾田範宗訳, 「固体の摩耗と潤滑」, 100, 丸善.

REFERENCES

- 61HUM W. Hume-Rothery and D. J. Roaf, *Phil. Mag.*, 6(1961)55.
- 62BUH W. J. Buhler and R. C. Willey, *Mat. Design Eng.*, 82(1962)82.
- 62KEA B. H. Kear and H. G. F. Wilsdorf, *Trans. Met. Soc. AIME*, 224(1962)382.
- 63COO M. J. Cooper, *Phil. Mag.*, 3(1963)805.
- 63COP S. M. Copley, *Phil. Mag.*, 8(1963)1599.
- 63MAR M. J. Marcinkowski, "Electron Microscopy and Strength of Crystals", ed. by G. Thomas and J. Washburn, (1963)333, Interscience.
- 64KOU 幸田成康, 「金属物理学序論」, (1964), コロナ社.
- 65RAM1 A. Raman and K. Schubert, *Z. Metallk.*, 56(1965)40.
- 65RAM2 A. Raman and K. Schubert, *Z. Metallk.*, 56(1965)99.
- 65WAN F. E. Wang, *Proc. Intl. Conf. on Fracture*, BII(1965)103, Sendai Japan.
- 66BAL1 A. Ball and R. E. Smallman, *Acta Met.*, 14(1966)1349.
- 66BAL2 A. Ball and R. E. Smallman, *Acta Met.*, 14(1966)1517.
- 66BAR C. S. Barrett and T. B. Massalski, "Structure of Metals", (1966), McGraw-Hill Book Company.
- 66KAN J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys.*, 35(1966)66.
- 66ROZ A. G. Rozner and R. J. Wasilewski, *J. Inst. Metals*, 94(1966)169.
- 67BEV M. Bever, "Intermetallic Compounds", ed. by J. H. Westbrook and J. Wiley, (1967)50, New York.
- 67ETT M. Ettenberg, K. L. Lomark and E. Miller, "Intermetallic Compounds", ed. by J. H. Westbrook, (1967)49, John Wiley and Sons, New York.
- 67GOL H. J. Goldschmidt, "Interstitial Alloys", (1967), Plenum Press, New York.
- 67HAG W. H. Hagel, "Intermetallic Compounds", ed. by J. H. Westbrook, (1967)377, John Wiley and Sons, New York.
- 67LAU E. P. Lautenschlager, T. Hughes and J. O. Brittain, *Acta Met.*, 15(1967)1347.
- 67LEA H. J. Leamy, E. D. Gibson and F. X. Kayser, *Acta Met.*, 15(1967)1827.
- 67SHE O. D. Shervy and P. M. Burke, *Prog. Mat. Sci.*, 13(1967)325.
- 67WAS R. J. Wasilewski, S. R. Butler and J. E. Hanlon, *Trans. Met. Soc. AIME*, 239(1967)1357.
- 68MOR F. R. Morral, *J. Met.*, 20(1968)57.
- 68PAS R. T. Pascoe and C. W. A. Newey, *Met. Sci. J.*, 2(1968)138.
- 68SHO R. Sholl, D. J. Larson Jr. and E. J. Freise, *J. Appl. Phys.*, 39(1968)2186.
- 68STO N. S. Stoloff and R. G. Davies, *Progr. Mater. Sci.*, 13(1966)3.
- 69ETT M. Ettenberg, K. L. Komarek and E. Miller, "Ordered Alloys", ed. by B. H. Kear, C. T. Sims, N. S. Stoloff and J. H. Westbrook, (1969)49.

REFERENCES

- 69LEE D.W.Lee and J.S.Haggerty, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 52(1969)641.
- 69SIM C.T.Sims, *J.Met.*, 20(1969)27.
- 69STA H.H.Stadelmaier, "Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases", ed.by B.C.Giessen, (1969)141, *The Met.Soc.AIME, Proceedings*, New York.
- 69TOK1 特許公報 昭44-1063.
- 69TOK2 特許公報 昭44-1073.
- 70GAL F.S.Galasso, F.C.Douglas and J.A.Batt, *J.Met.*, 22(1970)40.
- 70KAU L.Kaufman and H.Bernstein, "Computer Calculation of Phase Diagrams", (1970), Academic Press.
- 70SAM G.V.Samsonov, M.S.Kovalchenko, V.V.Dzemeliinskii and G.S.Upadyaya, *Phys.Stat.Sol(a)*, 1(1970)327.
- 70SYN W.D.Syniuta and C.J.Corrow, *Wear*, 15(1970)187.
- 71BEC P.F.Becher, *J.Mat.Sci.*, 6(1971)79.
- 71HAN G.F.Hancock, *Phys.Stat.Sol.(a)*, 7(1971)535.
- 71HUG T.Hughes, E.P.Lautenschlager, J.B.Cohen and J.O.Brittain, *J.Appl.Phys.*, 42(1971)3705.
- 71KRA A.V.Krag, D.E.Fornwalt and O.H.Kriege, *J.Inst.Met.*, 99(1971)301.
- 71RIC M.J.Richard and J.W.Cahn, *Acta Met.*, 19(1971)1263.
- 71ROW D.J.Rowcliffe and G.E.Hollox, *J.Mat.Sci.*, 6(1971)1260.
- 71SMI J.L.Smialek, *Met.Trans.*, 2(1971)913.
- 71VIR P.Virdis and U.Zwicker, *Z.Metallk.*, 62(1971)46.
- 71WAS R.J.Wasilewski, S.R.Butler, J.E.Hanlom and D.Wordon, *Met.Trans.*, 2(1971)229.
- 72ALL S.M.Allen and J.W.Cahn, *Acta Met.*, 20(1972)423.
- 72DIN J.F.Dinhut, J.P.Eymery and P.Moine, *Phys.Stat.Sol.(a)*, 12(1972)153.
- 72GRI S.J.Grisaffe, "The Superalloys", ed.by C.T.Sims and W.C.Hagel, (1972)341, John Wiley & Sons, Canada.
- 72RUS C.Russel and J.W.Edington, *Met.Sci.J.*, 6(1972)20.
- 72TOK 特許公報 昭47-32484.
- 72YUK 湯川夏夫, *日本金属学会会報*, 11(1972).
- 73DOY M.Doyama and J.S.Koehler, "in Properties of Liquid Metals", ed.by S.Takeuchi, (1973)629, Taylor and Francis, London.
- 73HUL R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser, K.K.Kelley and D.D.Wagman, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements",

REFERENCES

- (1973), ASM, Metals Park.
- 73SEE A. Seeger, J. Phys., F3(1973)248.
- 73TAK S. Takeuchi and E. Kuramoto, Acta Met., 21(1973)415.
- 74KIK R. Kikuchi, J. Chem. Phys., 60(1974)1071.
- 75BAN R. Banks, "Shape Memory Effect in Alloys", (1975)537, Plenum.
- 75BRE L. Brewer, LBL report 3720 Rev., (1975).
- 75KAB M. Kaburagi and J. Kanamori, Prog. Theor. Phys., 54(1975)30.
- 75LIP H. A. Lipsitt, D. Shechtman and R. E. Schafrik, Met. Trans. A, 6A(1975)1991.
- 76DOY M. Doyama and J. S. Koehler, Acta Met., 24(1976)871.
- 76ECK K. H. Eckelmer, Scripta Met., 10(1976)667.
- 76HUK 福地正明, 渡辺勝也, 日本金属学会会報, 15(1976)439.
- 76MOY T. D. Moyer and M. A. Dayananda, Met. Trans. A, 7A(1976)1035.
- 76YAM M. Yamaguchi and Y. Umakoshi, Acta Met., 24(1976)1035.
- 77CRA R. C. Crawford and I. L. F. Ray, Phil. Mag., 35(1977)549.
- 77GEO P. Georgopoulos and J. B. Cohen, Scripta Met., 11(1977)147.
- 77KIK R. Kikuchi, Acta Metall., 25(1977)195.
- 77MIE A. R. Miedema, F. R. de Boer and R. Boom, CALPHAD, 1(1977)341.
- 77RUS N. Rusovic and H. Warlimont, Phys. Stat. Sol., (a), 44(1977)609.
- 77SUM 角野浩二, 「結晶の塑性」, 金属物性基礎講座第8巻, 日本金属学会, (1977), 丸善.
- 77YAM 山崎道夫, 材料科学, 14(1977)284.
- 78IGA 井形直弘, 材料科学, 15(1978)236.
- 78SAN J. M. Sanchez and D. de Fontaine, Phys. Rev., B17(1978)2926.
- 79AME S. Amelincks, "Dislocation in Solids", ed. by F. R. N. Nabarro, (1979)67, North-Holland Publishing Company.
- 79AOK 青木清, 和泉修, 日本金属学会誌, 43(1979)1190.
- 79BEN "Theory of Alloy Phase Formation", ed. by L. H. Bennett, (1979), The Met. Soc. of AIME, Warrendale.
- 79FER H. Ferjani, F. Bley and M. Payard, Scripta Met., 13(1979)17.
- 79NIS T. Nishizawa, M. Hasebe and M. Ko, Acta Met. 27(1979)817.
- 80BOE F. R. de Boer, R. Boom and A. R. Miedema, Physica, 101B(1980)294.
- 80MIE1 A. R. Miedema and P. F. de Chatel, "Theory of Alloy Phase Formation", ed. by L. H. Bennett, (1980)344, The Met. Soc. of AIME.
- 80MIE2 A. R. Miedema, P. F. de Chatel and F. R. de Boer, Physica 100B(1980)1.
- 80OUC K. Ouchi, Y. Iijima and K. Hirano, "Titanium'80, Science and Technology",

REFERENCES

- Proc. 4th Intl. Conf. Ti., ed. by H. Kimura and O. Izumi, (1980)559,
TMS-AIME, Warrendale.
- 80PHA M. K. Phani, J. L. Lebowitz and M. H. Kallos, Phys. Rev., B21(1980)4027.
- 80SUZ Y. Suzuki, K. Takagi and Y. Fujii, "Titanium'80 Science and Technology",
ed. by H. Kimura and O. Izumi, 2(1980)497.
- 81BIN K. Binder, J. L. Lebowitz, M. K. Phani and M. H. Kallos, Acta Met.,
29(1981)1655.
- 81BLA M. J. Blackburn and M. P. Smith, U. S. Patent, Oct., 63(1981), No. 4294615.
- 81GEO P. Georgopoulos and J. B. Cohen, Scripta Met., 29(1981)1535.
- 81KAW S. Kawatsu, Y. Oya and T. Suzuki, Trans. ISIJ., 21(1981)B336.
- 81MEL K. N. Melton and O. Mercier, Acta Met., 29(1981)393.
- 81NOG O. Noguchi, Y. Oya and T. Suzuki, Met. Trans. A, 12A(1981)1647.
- 81SEI A. Seibold, Z. Metallk., 72(1981)712.
- 81UMA1 Y. Umakoshi and M. Yamaguchi, Phil. Mag. A, 44(1981)711.
- 81UMA2 Y. Umakoshi and M. Yamaguchi, Phys. Stat. Sol., (a), 68(1981)457.
- 81VAN F. J. J. Vanloo and G. F. Bastin, J. Less-Common Met., 81(1981)61.
- 82BOE F. R. de Boer, R. Boom and A. R. Miedema, Physica, 113B(1982)18.
- 82BON R. A. Bond and D. K. Ross, J. Phys., F12(1982)597.
- 82DOY M. Doyama and J. S. Koehler, Proc. Yamada Conf. V, "Point Defect and Defect
Interactions in Metals" ed. by J. Takamura, M. Soyama and M. Kiritani,
(1982)643, Univ. of Tokyo Press.
- 82KUB O. Kubaschewski, "Iron-Binary Phase Diagrams", (1982), Springer-Verlag,
New York.
- 82NIS M. Nishida and T. Hanma, J. de Phys., 43(1982)C4-225.
- 82SUS 鈴木朝夫, 日本金属学会会報, 21(1982)19.
- 82YAM M. Yamaguchi, Y. Umakoshi and T. Yamane, Scripta Met., 16(1982)607.
- 83BOO R. Boom, F. R. de Boer, A. K. Niessen and A. R. Miedema, Physica, 115B(1983)285.
- 83HWA1 C. M. Hwang and C. W. Wayman, Scripta Met., 17(1983)381.
- 83HWA2 C. M. Hwang and C. W. Wayman, Scripta Met., 17(1983)1345.
- 83HWA3 C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salomon and C. M. Wayman, Phil. Mag.,
47(1983)9, 31, 177.
- 83NIS 西山幸夫, 鉄と鋼, 69(1983)1257.
- 83OGA 小形, 私信.
- 83PIT C. D. Pitt and R. D. Rawlings, Met. Sci., 17(1983)261.
- 83SCH E. M. Schulson and D. R. Barker, Scripta Met., 17(1983)519.

REFERENCES

- 83TOK 戸叶一正, 太刀川恭治, 日本金属学会会報, 22(1983)488.
- 84HON 本間敏夫, 「形状記憶合金」, 船久保熙康編, (1984)53, 産業図書.
- 84LIU C.T.Liu, W.Jemian, H.Inoue, J.V.Cathcart, S.A.David, J.A.Horton and M.L.Santella, ORNL Report, 6067(1984).
- 84MOR 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦, 日本金属学会会報, 23(1984)911.
- 84OCH S.Ochiai, Y.Oya and T.Suzuki, Acta Met., 32(1984)289.
- 84SAN J.M.Sanchez, J.R.Barefoot, R.N.Jarett and J.K.Tien, Acta Met., 32(1984)1519.
- 84TAK 高杉隆幸, 釣崎勝義, 和泉修, 小野陞, 春期日本金属学会講演概要, (1984)324.
- 84WAN T-M.Wang, M.Shimotomai and M.Doyama, J.Phys.F, Met.Phys., 14(1984)37.
- 84WHI J.D.Whittenberger and R.V.Krishnan, Mat.Sci., 19(1984)509.
- 84YAM1 M.Yamaguchi, Y.Umakoshi and T.Yamane, Phil.Mag., 50A(1984)205.
- 84YAM2 山口正治, 馬越祐吉, 「金属間化合物」, (1984), 日刊工業新聞社.
- 85DAS A.Dasgupta, L.C.Smedskjaer, D.G.Legnii and R.W.Siegel, Materials Letters, 3(1985)457.
- 85HON 本間敏夫, 日本金属学会報, 24(1985)3.
- 85KUR Y.Kuriki, S.Ochiai, M.Yodogawa and T.Suzuki, Trans.Jpn.Inst.Met., 26(1985)213.
- 85LIP H.A.Lipsitt, "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys", ed.by C.C.Koch, C.T.Liu and N.S.Stoloff, (1985)351, MRS, Pittsburgh.
- 85LIU C.T.Liu, C.L.White and J.A.Horton, Acta Met., 33(1985)213.
- 85MOR 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦, 鉄と鋼, 71(1985)1441.
- 85RUD M.Rudy and G.Sauthoff, "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys", ed.by C.C.Koch, C.T.Liu and N.S.Stoloff, (1985)327, MRS, Pittsburgh.
- 85SHI D.Shindo, M.Hirabayashi, T.Kawabata and M.Kikuchi, J.Electron Microsc., 35(1985)409.
- 85STR P.R.Strutt and B.H.Kear, "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys", ed.by C.C.Koch, C.T.Liu and N.S.Stoloff, 39(1985)279, MRS, Pittsburgh.
- 85SUS 鈴木朝夫, 「新材料開発と材料設計学」, 三島良績, 岩田修一編, (1985)46, ソフトサイエンス社.
- 85TAK 竹内伸, 材料科学, 22(1985)50.
- 86CHE S.P.Chen, A.F.Voter and D.J.Srovitz, Scripta Metall., 20(1986)1394.
- 86KON D.G.Konitzer, I.P.Jones and H.L.Fraser, Scripta Met., 20(1986)265.
- 86MIL M.K.Miller and J.A.Horton, Scripta Met., 20(1986)1125.
- 86MIS Y.Mishima, S.Ochiai, M.Yodogawa and T.Suzuki, Trans.Jpn.Inst.Met.,

REFERENCES

- 27(1986)41.
- 86MOH 毛利哲雄, 合金状態図共同研究会第二研究会討議資料, (1986).
- 86MUR J.L.Murray, "Binary Alloy Phase Diagrams", ed.by T.B.Massalski, J.L.Murray, L.H.Benett and H.Baker, (1986)173, American Society for Metals, Materials Park.
- 86OCH S.Ochiai, Y.Mishima, M.Yodogawa and T.Suzuki, Trans.Jpn.Inst.Met., 27(1986)32.
- 86RUD M.Rudy and G.Sauthoff, Mat.Sci.Eng., 82(1986)525.
- 86SAT 佐多敏之, 「新しい工業材料」, (1986)100, 森北出版.
- 86SHI D.Shindo, M.Hirabayashi, T.Kawabata and M.Kikuchi, J.Electron Microsc., 35(1986)409.
- 86SIN M.F.Singleton, J.L.Murray and P.Nash, "Binary Alloy Phase Diagrams", ed.by T.B.Massalski, J.L.Murray, L.H.Benett and H.Baker, (1986)142, ASM, Metals Park.
- 86TSU 辻本得蔵, 軽金属, 36(1986)162.
- 87CRI M.A.Crimp, K.M.Vedula and D.J.Gaydosch, "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II", ed.by N.S.Stoloff, C.C.Koch, C.T.Liu and O.Izumi, (1987)499, MRS, Pittsburgh.
- 87GAB T.P.Gabb and R.L.Dreshfield, "SUPERALLOYS II", ed.by C.T.Sims, N.S.Stoloff and W.C.Hagel, (1987)575, John Wiley & Sons, Inc., Canada.
- 87FUK 福井俊彦, 修士論文, 東京工業大学, (1987).
- 87MIU 三浦誠司, 落合鐘一, 大矢義博, 三島良直, 鈴木朝夫, 日本金属学会誌, 51(1987)400.
- 87NIK [財]大阪科学技術センター形状記憶合金用途開発委員会編, 「形状記憶合金とその使い方」, (1987)10, 日刊工業新聞社.
- 87OCH 落合鐘一, 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫, 日本金属学会誌, 51(1987)608.
- 87ROS E.W.Ross and C.T.Sims, "SUPERALLOYS II", ed.by C.T.Sims, N.S.Stoloff and W.C.Hagel, (1987)97, John Wiley & Sons, Inc., Canada.
- 87STO N.S.Stoloff and C.T.Sims, "SUPERALLOYS II", ed.by C.T.Sims, N.S.Stoloff and W.C.Hagel, (1987)519, John Wiley & Sons, Inc., Canada.
- 87TOK 鳥阪泰憲, 「素形材の高機能化をめざして」, 宮川松夫監修, (1987), 産業図書.
- 87YAM M.Yamaguchi, Y.Umakoshi and T.Yamane, Phil.Mag., 58A(1987)301.
- 88BAK I.Baker, B.Huang and M.Schulson, Acta Met., 36(1988)493.
- 88HON T.Hong and A.J.Freeman, APS 1988 March Meeting, New Orleans.
- 88IZU 和泉修, 「金属間化合物」, (1988), 産業図書.

REFERENCES

- 88KUM K. S. Kumar and J. R. Pickens, *Scripta Met.*, 22(1988)1015.
- 88MAS N. Masahashi, T. Takasugi and O. Izumi, *Acta Met.*, 36(1988)1815.
- 88NIS1 A. K. Nissen, A. R. Miedima, F. R. de Boer and R. Boom, *Physca B151*(1988)401.
- 88NIS2 A. K. Nissen, A. R. Miedima, F. R. de Boer and R. Boom, *Physca B152*(1988)303.
- 88YAM 山口正治, 中村藤伸, 白井泰治, 軽金属, 38(1988)228.
- 89ACK H. Ackermann, G. Inden and R. Kikuchi, *Acta Met.*, 37(1989)1.
- 89CHI 千葉晶彦, 進藤大輔, 花田修治, 春期日本金属学会講演概要, (1989)326.
- 89CRI M. A. Crimp and P. M. Hazzledine, "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III", ed. by C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff and C. C. Koch, 133(1989)131, MRS, Pittsburgh.
- 89ENO M. Enomoto and H. Harada, *Met. Trans.*, 20A(1989)649.
- 89HAS 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫, 秋期日本金属学会講演概要, (1989)240.
- 89JUN I. Jung and G. Sauthoff, *Z. Metallkd.*, 80(1989)490.
- 89KIM Y. W. Kim, *J. Met.*, 41(1989)24.
- 89LEE J. S. Lee and T. G. Nieh, in "Oxidation of High-Temperature Intermetallics", ed. by T. Grobstein and J. Doychak, (1989)271, TMS, Warrendale.
- 89LIN H. Lin and D. P. Pope, "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III", ed. by C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff and C. C. Koch, 133(1989)475, MRS, Pittsburgh.
- 89MAC L. Machon and G. Sauthoff, poster presented at the DGM Annual Meeting, Karlsruhe, (1989).
- 89MOR 森村隆夫, 松村晶, 沖憲典, 春期日本金属学会講演概要, (1989)187.
- 89NAK 中田芳幸, 唯木次男, 清水謙一, 秋期日本金属学会講演概要, (1989)407.
- 89SUZ Y. Suzuki, "Titanium for Energy and Industrial Application", ed. by D. Eylon, 377.
- 89TSU 辻本得蔵, 「未来を拓く構造用金属間化合物」, (1989)32, [財] 素形材センター.
- 89WIN M. B. Winnicka and R. A. Varin, *Scripta Met.*, 23(1989)1199.
- 89YOS 吉田光彦, 高杉隆幸, 和泉修, 秋期日本金属学会講演概要, (1989)229.
- 90CHI 千葉晶彦, 進藤大輔, 花田修治, 秋期日本金属学会講演概要, (1990)284.
- 90GEO E. P. Goerge and C. T. Liu, *J. Mater. Res.*, 5(1990)754.
- 90GRI B. Grieb and H. H. Stadlmaier, "Ternary Alloys Vol. 3", ed. by G. Petzow and G. Effenberg, (1990)465, ASM International, Materials Park.
- 90HAN 花田修治, 金属学会セミナー・金属間化合物, (1990)45.

REFERENCES

- 90HAY T. Hayashi, T. Shinoda, Y. Mishima and T. Suzuki, "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV", ed. by L. A. Johnson, D. P. Pope and J. O. Stiegler, 213(1990)617, MRS.
- 90HON 本田祐司, 堀田善治, 佐野毅, 根本実, 春期日本金属学会講演概要, (1990)342.
- 90KIM Y. W. Kim, "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV", ed. by L. A. Johnson, D. P. Pope and J. O. Stiegler, 213(1990)777, MRS.
- 90LIU C. T. Liu and E. P. George, Scripta Met., 24(1990)1285.
- 90MAB H. Mabuchi, K. Hirukawa, K. Katayama, H. Tsuda and Y. Nakayama, Scripta Met., 24(1990)1553.
- 90MUN P. R. Munroe and I. Baker, Scripta Met., 24(1990)2273.
- 90MUR J. L. Murray and D. J. Kahan, "Binary Alloy Phase Diagrams", ed. by T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak, 1(1990)125, ASM Intl., Materials Park.
- 90OCH 落合鐘一, 山田郁朗, 小島 陽, 日本金属学会誌, 54(1990)301.
- 90OKA H. Okamoto and L. F. Tanner, "Binary Alloy Phase Diagrams", ed. by T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak, 1(1990)675, ASM Intl., Materials Park.
- 90PAN D. R. Pank, M. V. Nathal and D. A. Koss, J. Mater. Res., 5(1990)942.
- 90PAT D. K. Patrick, K-M. Chang, D. B. Miracle and H. A. Lipsitt, "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV", ed. by L. A. Johnson, D. P. Pope and J. O. Stiegler, 213(1990)267, MRS.
- 90POW W. O. Powers and J. A. Wert, Met. Trans. A, 21A(1990)145.
- 90SCH E. E. Schmid, "Ternary Alloys Vol. 3", ed. by G. Petzow and G. Effenberg, (1990)51, ASM International, Materials Park.
- 90SHI D. Shindo, Bull. of the Japan Inst. Metals, 29(1990)511.
- 90STI S. Stiltz, "Ternary Alloys Vol. 3", ed. by G. Petzow and G. Effenberg, (1990)363, ASM International, Materials Park.
- 90SUZ 鈴木朝夫, 細田秀樹, 金属学会セミナー・金属間化合物, (1990)13.
- 90VED K. Vedula and P. S. Khadkikar, "High Temperature Aluminides and Intermetallics", ed. by S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope and J. O. Stiegler, (1990)197, MRS.
- 90YOO M. H. Yoo, T. Takasugi, S. Hanada and O. Izumi, Mat. Trans. JIM, 31, 6(1990)435.
- 90ZHA S. Zhang, J. P. Nic and D. E. Mikkola, Scripta Met., 24(1990)57.
- 91BAK I. Baker, P. Nagpal, F. Liu and P. R. Munroe, Acta Met., 39(1991)1637.
- 91CHI A. Chiba, D. Shindo and S. Hanada, Acta Met., 39(1991)13

REFERENCES

- 91GOL D. Golberg and A. Shavakin, "Intermetallic Compounds", (1991)251, JIMIS-6.
- 91HAY 林 透, 博士論文, 東京工業大学, (1991).
- 91HOS H. Hosoda, Y. Mishima and T. Suzuki, Proc. Sixth JIM Intl. Symp. (JIMIS-6), ed. by O. Izumi, (1991)81, The Jpn. Inst. Metals.
- 91HOU 宝野和博, 桜井利夫, 千葉晶彦, 花田修治, 春期日本金属学会講演概要, (1991)180.
- 91ISH1 S. Ishiyama, M. Eto, H. Hosoda, Y. Mishima and T. Suzuki, Proc. Sixth JIM Intl. Symp. (JIMIS-6), ed. by O. Izumi, (1991)609, The Jpn. Inst. Metals.
- 91ISH2 K. Ishida, R. Kainuma, N. Ueno and T. Nishizawa, Met. Trans. A, 22A(1991)441.
- 91KIM S. M. Kim, J. Maker. Res., 6(1991)1455.
- 91KOB 小林郁夫, 博士論文, 東京工業大学, (1991).
- 91LEF A. Lefort, U. Franzoni, O. Tassa, J. Le Coze, O. Cayla and A. Magnee, "Intermetallic Compounds", JIMIS-6, (1991)579.
- 91LIU C. T. Liu, C. L. Fu, E. P. George and G. S. Painter, ISIJ International, 31(1991)1192.
- 91MAB 間渕博, 中山豊, 日本金属学会会報, 30(1991)24.
- 91MIU 三浦誠司, 博士論文, 東京工業大学, (1991).
- 91MUR 村田純教, 宮崎省吾, 原田祥久, 森永正彦, 湯川夏夫, 小谷啓子, 秋期日本金属学会講演概要, (1991)645.
- 91NAK 中田芳幸, 唯木次男, 清水謙一, 秋期日本金属学会講演概要, (1991)661.
- 91NOE R. D. Noebe, A. Misra and R. Gibala, ISIJ International, 31(1991)1172.
- 91PAT D. K. Patrick, K-M. Chang, D. B. Miracle and H. A. Lipsitt, "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV", ed. by L. A. Johnson, D. P. pope and J. O. Stiegler, 213(1991)267, MRS.
- 91PIA G. M. Pharr and T. G. Nieh, J. Mater. Res., 6(1991)2653.
- 91SAU G. Sauthoff, Proc. Sixth JIM Intl. Symp. (JIMIS-6), ed. by O. Izumi, (1991)371, The Jpn. Inst. Metals.
- 91SH11 新本浩一朗, 卒業論文, 東京工業大学, (1991).
- 91SH12 篠田哲守, 細田秀樹, 三島良直, 鈴木朝夫, 秋期日本金属学会講演概要, (1991)302.
- 91TAK 高橋 徹, 及川 洪, 日本金属学会会報, 30(1991)54.
- 91VEY P. Veyssiere, Proc. of Sixth JIM Intl. Symp. (JIMIS-6), ed. by O. Izumi, (1991)745, The Jpn. Inst. Metals.
- 92DAR R. Darolia, D. F. Lahrman, NATO Workshop, in press.
- 92HOS H. Hosoda, Y. Mishima and T. Suzuki, to be published, (1992).

REFERENCES

- 92KUR1 栗山春宣, 修士論文, 東京工業大学, (1992).
- 92KUR2 蔵岡孝治, 間渕博, 中山豊, 秋期日本金属学会講演概要, (1992)275.
- 92MAB 馬渕豊, 修士論文, 東京工業大学, (1992).
- 92MIU 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫, 日本金属学会誌, 10(1992)1214.
- 92MOH 毛利哲雄, 金属学会セミナー・材料科学における状態図・相変態の基礎と応用, (1992)23.
- 92SHI T. Shinoda, submitted to Acta Met., (1992).
- 92TAN Y. Tan, to be published.
- 92WAT 渡邊伸彦, 山田和広, 美浦康宏, 秋期日本金属学会講演概要, (1992)293.
- 92YOS 吉田光彦, 高杉隆幸, 秋期日本金属学会講演概要, (1992)295.

REFERENCES

謝辞

私の東京工業大学に入学以来、常に素晴らしい講義をしていただき、また研究室に所属となつてからは金属間化合物のみならず金属工学一般および一般教養まで教えて下さり、学部、修士、博士課程のすべてにわたり懇切に指導して下さい、さらに日常生活についても絶えず面倒を見て下さいました東京工業大学工学部鈴木朝夫教授に最大の感謝の意を表します。未熟な私が研究を完遂できたのもひとえに鈴木先生のおかげであります。

また研究においてはいつもの的確な指針とアドバイスを下さり、研究に対する姿勢から日常生活まで全てにおいて素晴らしい見本を示して下さい、および個人的な相談事まで全ての面倒を見て下さいました同大学精密工学研究所三島良直助教授に心からの感謝を捧げます。

同研究所布村成具教授、若島健司教授、肥後矢吉助教授には絶えず励ましのお言葉を下さり、また研究においても常に便宜を計って頂きました。北海道大学工学部毛利哲雄助教授は理論構築にあたり常に御助言を下さり、また実際に種々の計算手法について御教授下さりました。筑波大学工学部宮崎修助教授は NiTi のマルテンサイト変態について御教授、御助言および貴重なデータを下さりました。西東京科学大学山昌男教授（東京大学名誉教授）には文部省科学研究費補助金総合研究(A)「計算機支援による材料設計」および第二回分子・材料工学へのコンピュータ応用国際会議(CAMSE'92)において大変お世話になり、また空孔計算手法の御教授および貴重な論文を下さりました。京都大学工学部山口正治教授および東京大学物性研究所竹内伸教授は種々の学会にて貴重な御意見を下さり、また貴重な論文をも下さいました。各先生には深く感謝致しております。ここで御礼を申し上げます。

日立製作所(株)篠田哲守博士には常日頃から何かと御教授下さりまして、また本研究においては計算および理論構築に際して大変な御助力を賜りました。東京工業大学精密工学研究所三浦誠司博士には実験の仕方から何からすべて教えて頂き、また研究のみならず公私ともいつも御面倒をお掛け致しました。両博士の尽きることの無い御助力には大変感謝しております。

謝辞

本研究の遂行にあたり、実験試料 FEADIC-NTとそのデータを提供して下さいました古川電工(株)鈴木雄一氏、および Co_3AlC 合金の分析をして下さいました三菱マテリアル(株)三橋章氏に感謝の意を表します。

いつも何かと面倒を見て下さり、また絶えず御助言と励ましの御言葉を下さりました、東京工業大学総合理工学研究科佐藤彰一教授、加藤雅治助教授に感謝の意を表します。明星大学清宮義博博士、神奈川工科大学三井和博博士には常日頃から御世話になり、また種々の御助言、御教授を賜りました。真に感謝しております。文部省科学研究費補助金総合研究(A)「計算機支援による材料設計」では名古屋大学工学部教授松井正顕教授、東北大学工学部教授田中実教授、東京工業大学総合理工学研究科神藤欣一博士を始めとする諸先生方に変御世話になりました。ここに御礼を申し上げます。

日本鋼管(株)福井俊彦氏は本研究の指針を示して下さい、また常に御忠告下さいました。東京工業大学精密工学研究所熊井真次博士、下条雅幸博士、塚本英明氏、工学部小林郁夫博士、テクノ三紫(株)小野雅司博士、青木特許事務所堀江史朗博士は研究に際し数々の便宜を計って下さいました。ここに感謝の意を表します。

私と同時期に鈴木・三島研究室に在籍、および布村、若島、肥後研究室に在籍した方々、およびその卒業生の方々には御世話になりました。特に本研究の遂行にあたり日産自動車(株)馬淵豊氏、東京工業大学材料科学専攻松下正巳氏、高橋勝氏、金属工学科松尾貴寛氏と共に研究を行えたことは大きな喜びであります。また韓国生産科学技術院洪永明博士、日本冶金(株)王昆博士、金属材料技術研究所崔乾博士、川崎製鉄(株)林透博士は何も知らない私に懇切に指導して下さいました。さらに本論文は木村好里氏、松井孝憲氏を始めとする現在の鈴木・三島研在籍者各氏の惜しみない協力なしでは有り得ませんでした。各氏に感謝の意を表し、御礼を申し上げます。また常に私をサポートし、励ましてくれた友人諸君に感謝致します。

最後に、私をここまで育て、常に見守ってくれた両親と兄に感謝致します。

平成5年1月12日

細田 秀樹