

Ni₃X 型金属間化合物の塑性挙動と相安定性、結晶構造の相関関係の解明

大阪大学大学院工学研究科・マテリアル科学専攻 萩原幸司、中野貴由、馬越佑吉

1. はじめに

現在の高温構造材料の主力である Ni 基超合金中には、強化相として Ni₃X 型化合物が存在し、優れた高温強度を生み出す主因を担っている。Ni₃X 型化合物は X 元素の種類、組成により、多種の異なる最密充填構造 (GCP 構造) に結晶化する。それら各結晶は共通の最密面 (FCC {111}、HCP {0001}) に対応の周期的な積層により構成されており、以下の 2 点に着目することよりその構造を特徴づけることができる。

1. 最密面の積層周期構造・・同種積層に挟まれた h-layer (A \bar{B} A) と、異種積層に挟まれた c-layer (A \bar{B} C)
2. 最密面上の X 原子配列・・ Triangle-type (T) と Rectangle-type (R)

近年私は Ni₃X 化合物の塑性挙動を、この各結晶の構造の類似性に着目することにより、系統的に理解、制御できる可能性を見出した。例えば図 1 に示すように、各結晶中の幾何学的に共通した最密結晶面上で転位が運動する際には、共通して、その降伏応力が温度の上昇に伴い増加するという異常強化挙動を示すことを明らかにした^[1-3]。

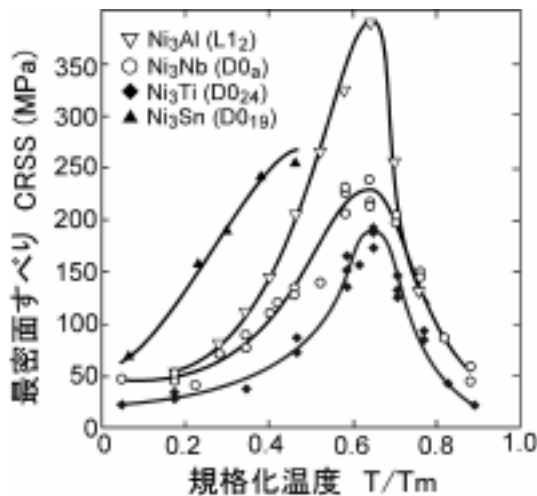


図 1 各 GCP 化合物における、最密面すべりの臨界せん断応力 (CRSS) の温度依存性

この異常強化現象の発現条件、ピーク温度等は、各結晶中の規則構造に由来する、超格子転位の特異な分解反応に強く影響を受ける。この分解反応を支配する転位間の面欠陥のエネルギーについても、先に示した各結晶構造の類似性という観点から、結晶間の構造の安定性の度合い、いわゆる結晶相安定性に着目することにより、その変化の傾向を理解することができる^[4]。つまり、Ni₃X 型 GCP 化合物の力学特性の系統的理解は、転位挙動、結晶構造、結晶相安定性という 3 つの因子の相互関係の把握により達成され得るものと考えられる。

本研究ではこの内の結晶相安定性を、価電子濃度、原子半径比等を考慮した適切な第三元素の添加により制御し、その変化が塑性挙動、結晶構造の変化に与える影響について評価することを試みた。本研究ではそのモデルケースとして D0₂₄

型 Ni₃Ti を選択し、Nb 添加による、最密面上の積層欠陥エネルギーの変化について着目した。その結果、相安定性の変化に伴い、本系においては、状態図上には記載のない長周期規則構造相の形成が見出された。この結晶は 3 章に述べるように非常に複雑な積層構造を有していることから、異常強化現象の発現・高温軟化の原因となる、非最密面すべりの活動が抑制される可能性がある。このため、その塑性挙動の解明が、Ni₃X 型 GCP 化合物における異常強化現象の発現条件の解明のための新たなアプローチに繋がるものと期待された。本研究ではこのような観点から、得られた長周期規則相の塑性挙動を圧縮試験により調査し、活動すべり系、転位運動挙動の支配因子について考察を行った。

2. 実験方法

Ni₃(Ti_{0.9}Nb_{0.1}) 組成を有する母合金をアーク溶解法により溶製後、FZ 法を用い、結晶成長速度 5mm/h にて結晶の育成を試みた。得られた結晶の相構造の解析は XRD 法及び TEM による電子回折図形 (SADP) 観察より行った。この結晶より、所定の 2 方位を荷重軸とする試験片を切り出した後、真空中、室温から 1200 の温度域にて圧縮試験を行い、降伏応力の温度依存性について評価した。変形後の組織観察は、光顕ならびに TEM を用いて行った。

3. 実験結果

3-1 長周期規則相の相構造の同定

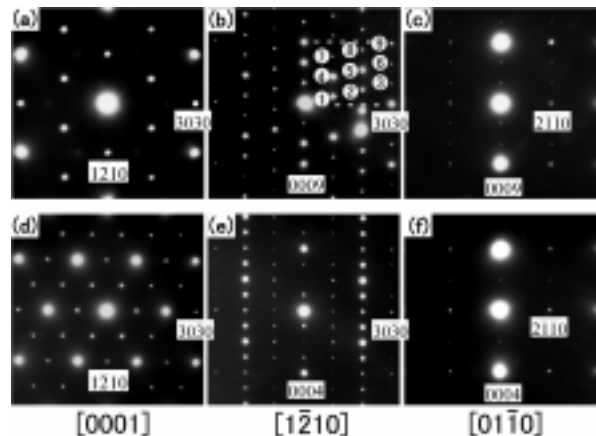


図 2 (a, b, c) Ni₃(Ti_{0.9}Nb_{0.1}) および (d, e, f) Ni₃Ti 結晶中における、各方位から得られた電子回折図形 (SADP)

図 2 に as-grown の Ni₃(Ti_{0.9}Nb_{0.1}) および Ni₃Ti 結晶における、各方位より観察された SADP を示す。両者の SADP は明らかにその形状が異なっており、微量の Nb 添加により、その結晶構造が D0₂₄ 型から他構造へと遷移したことを示している。図 (b) に示す [1 $\bar{2}$ 0] 回折図形に注目すると、入射ビームと hcp 基本格子斑点との間には、9 倍周期に弱い斑点が存在しており、最密面の積層周期構造が Ni₃Ti の 4 層周期から 9 層周期へと変化したことを示唆している。また、Ni₃(Ti_{0.9}Nb_{0.1}) 中

では $D0_{24}$ - Ni_3Ti に比べ、 $-h+k+l=3n \pm 1$ の斑点が消失しており、これは斜方面体結晶における禁制条件と一致している。これらの解析から、得られた結晶は図3に示す space group: $R\bar{3}m$, Pearson symbol: $Rh12$ の Pb_3Ba 型構造を有していると同定された。本結晶は結晶学的には斜方面体を単位格子として持つが、単位格子を3倍にとることにより、六方晶系としてみなすこともできる。本文中以下においては、但し書きのない限り斜方面体をベースとした表記を行う。

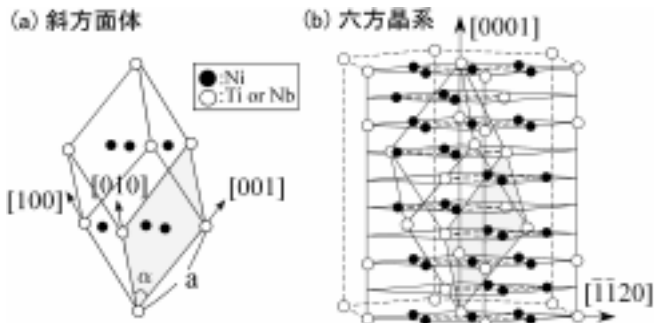


図3 $Ni_3(Ti_{0.9}Nb_{0.1})$ において認められた Pb_3Ba 型結晶構造 (a)斜方面体単位格子, (b)六方晶系単位格子

XRD 法による解析の結果、本結晶の格子定数は $a=0.675nm$, $\alpha=44.6^\circ$ (六方晶表記: $a=0.512nm$, $c=1.819nm$) と決定された。GCP 化合物としての本結晶の特徴に注目すると、最密 $\{111\}$ 面上、Ti(Nb)原子は三角形(T-type)に配列しており、この最密面が ABABCBCACA という9層周期に積層している。先に示した積層記号を用いて表すと、その積層周期は hhc となり、まさに Ni_3Ti (hhc) と Ni_3Nb (hh) の中間構造を有している。grown-in の結晶中には、結晶成長時に最密面が母相に対し逆向きに積層 (ACACBCBABA) することにより形成された、多量の双晶の存在が認められるものの、SADP 解析の結果、本結晶はこの長周期規則相の単相よりなることが確認された。

3-2 活動すべり系、降伏応力の温度依存性

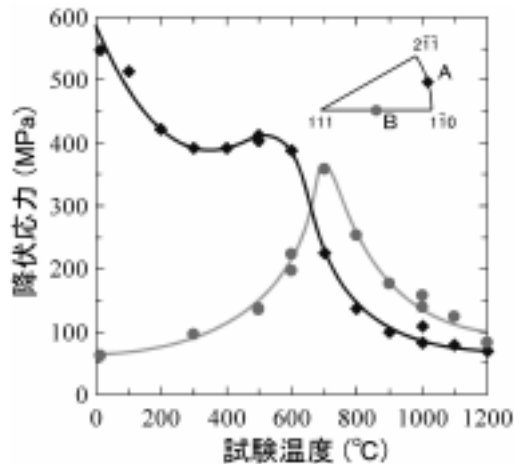


図4 Pb_3Ba 型 $Ni_3(Ti_{0.9}Nb_{0.1})$ 結晶における降伏応力の温度依存性

図4に、A,B各荷重軸方位を有する $Ni_3(Ti_{0.9}Nb_{0.1})$ 結晶の降伏応力の温度依存性を示す。結晶方位に依存し、降伏応力およびその塑性挙動の温度依存性は全く異なる挙動を示した。A方位では、低温域にて降伏応力は強い負の温度依存性を示すものの、300 以上においてはその温度変化が緩やかになり、

500 近傍にて、わずかな異常強化現象の発現が認められた。一方B方位においては、低温域では、降伏応力は約60MPa程度の非常に低い値を示した。しかしその後500 以上において、降伏応力は温度の上昇に伴い急激に上昇し、700 にてその値は鋭いピークを示した。ピーク時の応力は室温における値の約6倍にも達した。

3-3 A方位における塑性変形挙動

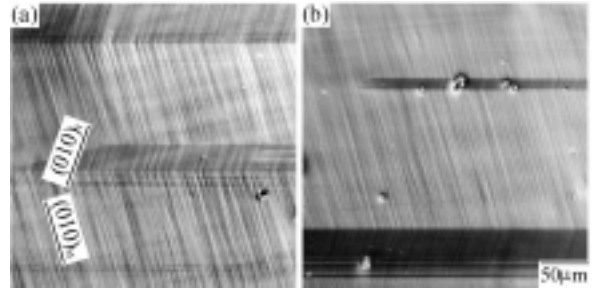


図5 A方位における試験後の表面すべり線形態 (a)室温(15), (b)500

図5はA方位における、各温度での試験後の表面すべり線形態を示している。 Ni_3Ti 中では、この方位において柱面すべり系の活動が認められたが、本結晶中ではそれと異なり、六方晶中の $(10\bar{1}1)$ 錘面すべりに対応する、 $(010)[10\bar{1}]$ すべりの活動が全試験温度域で観察された。 (010) すべり線は低温域から極めて均一微細に導入され、その結果試料は非常に延性的な挙動を示した。図中明らかなように、 (010) すべりは双晶進入時には、双晶内の対応する $(010)_T$ 結晶面へと交差すべりを起こしながら進展し、双晶界面はほとんど転位運動の障害とならないことが推察された。

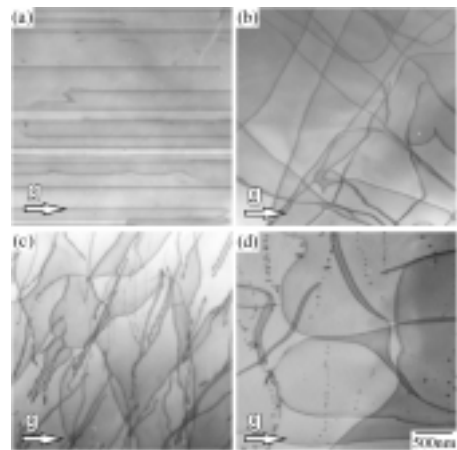


図6 A方位における試験後の転位組織形態 (a) 15 , (b)300 , (c)500 , (d)800

(010) すべり面上における、変形後の転位組織形態の温度依存性を図6に示す。転位組織は試験温度に依存した変形機構の変化を反映し、各温度で大きく異なる形態を示した。室温においては、極めて直線的ならせん転位が支配的に観察され、転位運動がパイアレス機構に支配されていることを示唆している。しかし、300 になると、そのような直線的ならせん転位はほとんど認められなくなり、代わって多くの転位はらせん方向から $30^\circ \sim 50^\circ$ 傾いた方向にダイポールとして存在していた。各転位は直線的ではなく、緩やかに波打ったような形

態を有していた。類似の転位組織は異常強化ピーク温度の 500 においても観察された。ピーク後の 800 においては、それら転位に加え、刃状転位のピンチオフに起因する転位ループ列が多量に観察された。

3-4 B 方位における塑性変形挙動

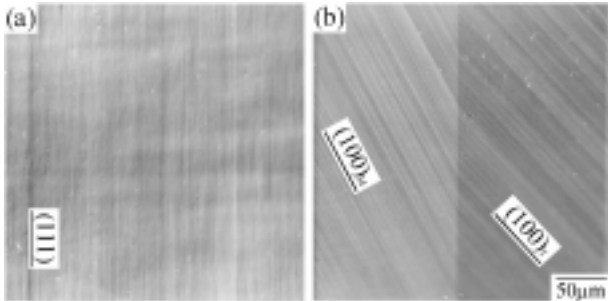


図 7 B 方位における試験後の表面すべり線形態 (a) 15 , (b)800

図 7 は B 方位における試料表面すべり線形態の温度依存性を示している。2 面トレース解析の結果、室温から 700 の温度域においては、六方晶中の底面すべりに対応する (111)[110] すべりが、そしてそれ以上の温度域においては {100} すべりの活動が確認された。このことから、本方位において認められた顕著な異常強化現象は、(111) すべりの活動によるものであり、異常強化ピーク後の急激な応力低下は、(111) すべりから {100} すべりへの活動すべり系の遷移に起因することが明らかとなった。(111) すべり線は、{010} すべり同様、均一微細に導入され、また各すべり線は非常に直線的な形態を示した。

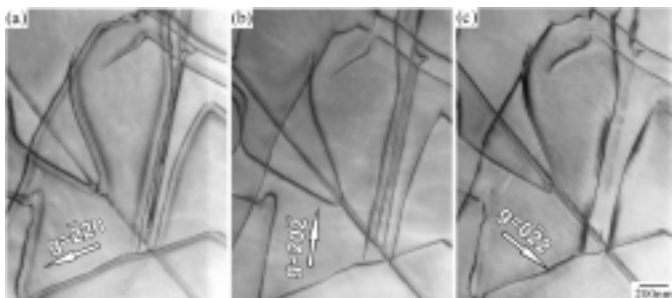
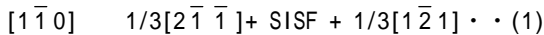


図 9 B 方位における試験後の転位組織形態 (300) (a)g=220, (b)g=202, (c)g=022

図 9 は異なる 3 種の励起ベクトル(g)を用いて結像した、300 における試験後の転位組織形態を示している。多くの転位は比較的直線的な形態を有し、3 種の<110>方向([110]、[101]、[011])に平行に配列していた。各転位は、g=220 を用いて結像した際には 2 本の転位対として存在しているのが見て取れる。しかし一方、g=202、g=022 を用いて結像した際には、それら転位対のうちのそれぞれ一方ずつのコントラストが消失して観察された。つまり本観察結果は、低温域においては、[110]活動転位は以下のような反応式に従い、SISF 型の分解様式を示すことを示唆している。



同様の転位組織は 500 においても依然として観察されたが、しかし、異常強化挙動がより顕著となる 600 においては、その組織に変化が認められた。

図 10 に、600 における変形後の転位組織形態を示す。低温域とは異なり、三種の<110>方向のうち、特にパーガースペクトルに平行な[110]方向に直線的に伸びた転位が、この温度域では支配的に観察された。これら転位のほとんどは、g=112 を用いて結像した際にそのコントラストが失われたことから、[110]超格子転位は以下の反応式に従い、同一パーガースペクトルをもつ部分転位対に APB を挟んで分解しているものと考えられる。

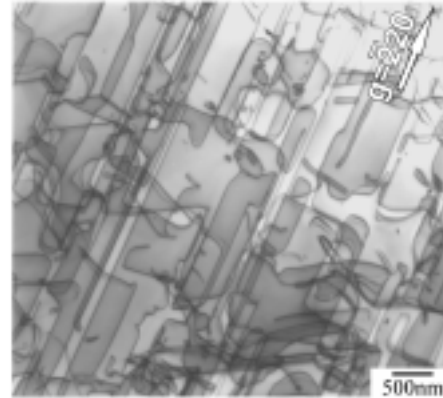


図 10 B 方位における試験後の転位組織形態 (600)

このような、温度の上昇に伴う転位組織形態の変化は、Ni₃Ti においてこれまでに報告された傾向とよく類似している。但し、本結晶中においては、SISF タイプから APB タイプへと転位分解様式が変化する遷移温度が、約 600 と、Ni₃Ti(500) に比べ若干高いこと、また APB タイプの分解が認められる 600 においても、直線的形態を示さない転位の密度が Ni₃Ti 中に比べかなり高いなど、幾つかの差異が認められた。

4. 考察

転位運動挙動の温度依存性とその支配因子

4-1 {001}<110>すべり

本研究の当初の予想としては、Pb₃Ba 型 Ni₃(Ti_{0.90}Nb_{0.10})結晶中では、その積層構造の複雑さに起因し、{111}<110> 最密面すべり以外の活動は抑制されるものと考えられた。しかし実際には、柱面すべりの活動は抑制されたものの、代わりに{001}<011>柱面すべりが容易に活動し、結果、結晶は非常に延性的な挙動を示した。

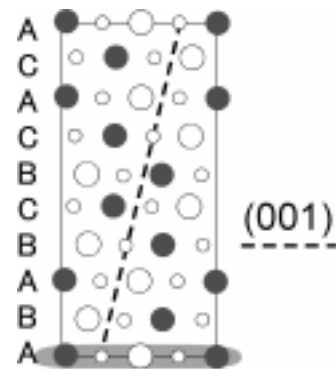


図 11 [110]すべり方向から投影した Pb₃Ba 型結晶構造

図 11 は[110]方向から投影した Pb₃Ba 型結晶構造を示している。破線で示した{001}面のトレースに着目すると、

DO₂₄-Ni₃Ti 中の{110}柱面に比べ、原子充填密度は低いものの (Pb₃Ba 型{001}: 31.2%, DO₂₄{110}:48.1%) 確かに{001}面上では高い対称性を持って原子が周期的に配列しており、また転位運動の抵抗の指標となるパイアレス応力を支配する因子のひとつである、原子面間隔についても、{001}においてはその値は 0.192nm と比較的広い。このことが Pb₃Ba 型結晶中にて{001}すべりが活動した要因であると考えられる。これまで斜方面体を単位格子とする結晶の塑性変形挙動について、その報告例はほとんどなく、例えばレアアースのひとつであるサマリウム(Sm)は本結晶と同一の原子配列を有するが、その塑性挙動についてはまったく明らかになっていない。この意味においても、本研究によって示されたこの{001}活動すべり系に関する知見は大変興味深い。

本研究において A 方位にて認められた、{001}⟨110⟩すべりの活動に伴う降伏応力の温度依存性、及び流動応力のひずみ速度感受性は、Ni₃Ti 中の柱面すべりにおいて報告されたものと非常に類似の挙動を示した。このことは、幾何学的にすべり面は異なっているものの、各温度域における両すべり系の転位運動挙動は類似のメカニズムに支配されている可能性を示唆している。具体的に、TEM による変形組織観察の結果等から、低温度域の塑性挙動はパイアレス機構に基づくらせん転位の運動に、そして高温度域の挙動は、転位の上昇運動に支配されているものと考えられる。しかし、中間温度域における挙動については、転位組織等に両者間で差異が見られたことから、異常強化現象は Ni₃Ti とは異なるメカニズムにより発現したものと考えられる。具体的には、本 Nb 添加結晶においては、異常強化域で流動応力が負の温度依存性を示すことから、転位運動が動的ひずみ時効(DSA)の影響を強く受けていることが予想される。観察された転位組織形態が、同じく DSA の影響を受けることが明らかになっている Ni₃Nb 中の(001)柱面すべりの転位組織と非常に類似していることも、この推察を支持している。今後、静的ひずみ時効試験等により、この詳細を明らかにしていく予定である。

4-2 {111}⟨110⟩すべり

緒言にて述べたように、GCP 化合物の示す塑性挙動の最大の特徴のひとつに、共通の最密面上での転位運動に伴い発現する異常強化現象がある。これまでの研究から、この現象は超格子転位の分解に伴い形成される APB のエネルギーの形成面異方性を駆動力とする、非すべり面へのマイクロな交差すべり、いわゆる Kear-Wilsdorf (K-W) lock に起因することが明らかになっている。つまり、異常強化の発現には、交差すべり(転位芯の拡張)が可能な規則的な原子配置を有し、かつその面上での転位分解により、低エネルギーの APB が形成されるような結晶面の存在が必要である。このような条件が L1₂, DO₂₂, DO₂₃, DO₁₉, DO_a, DO₂₄ 以外の他の GCP 化合物中でも満足されるか否かはこれまで不明であり、議論の対象となってきた。本研究にて確認された{111}による異常強化挙動の特徴に着目すると、強化時に活動する⟨011̄⟩転位はらせん転位が支配的であり、またその際、流動応力はほとんどひずみ速度感受性を示さないなど、K-W lock 発現時に認められる挙動と非常に類似の挙動が認められた。つまり、本結果は、従来の予想とは異なり、上に挙げた結晶構造を有する化合物以外においても、K-W locking の形成、及びそれに伴う異常強化現象が発現することを示唆する結果であるといえる。この結晶中において、K-W lock に伴い転位が拡張した結晶面について推察すると、マクロな転位運動が認められたことから、{001}面である可能性が高いと思われる。図 12 に、各結晶面

において 1/2⟨011̄⟩転位の導入により形成される APB のエネルギーについて示している。値は APB 形成に伴う第 2 最近接原子対までの結合の乱れに着目し、評価した。{111}最密すべり面、その他の結晶面上においては、APB 形成に伴い第 1 近接から結合の乱れが生じるため、その形成に伴い生じるエネルギー増分は非常に大きいと考えられる。しかし、特定の{001}面上においては、APB 形成によっても第二近接以降においてのみしか原子結合対の乱れが生じず、他の化合物中同様、低エネルギーの APB が形成され得る。よってこの{001}面上への転位拡張により、K-W lock が発現する可能性が考えられる。今後、弱ビーム暗視野法を用いて、この転位分解挙動の直接観察、転位拡張面の同定を行っていく予定である。

Type of APB	Plane	Displacement vector	APB energy
A	[111]	1/2⟨011̄⟩	$(2V^{111}-6V^{112})/(3/4)^{1/2}a^2$
B	I	[100]	$(4V^{111}-10V^{112})/a(c^2/9+a^2/12)^{1/2}$
	II		$-6V^{112}/a(c^2/9+a^2/12)^{1/2}$
C	[211]	1/2⟨011̄⟩	$(6V^{111}-12V^{112})/ac$

$a=2a_{top}$
 $c=9/2a_{top}$

図 12 1/2⟨011̄⟩超格子部分転位の導入により形成される各結晶面上での APB のエネルギー

本研究により得られた結果は、当初の予想と異なり、4 層周期以上の複雑な積層周期構造を有する GCP 化合物中においても、最密面すべり以外のすべり系は活動可能であり、その結果、K-W lock が発現するというを示唆している。今後、さらに置換元素の種類、量を変えることにより、さらに異なる積層構造を有する長周期規則相(例えば hccT-Co₃V 型化合物)の育成を試み、その塑性挙動を調査することにより本仮説の妥当性について検証していく予定である。

5. 結言

- ・Ni-Ti-Nb 三元系において、最密面の 9 層周期構造を有する、斜方面体をベースとする Pb₃Ba 型 Ni₃(Ti_{0.9}Nb_{0.1})化合物の存在を見出した。本結晶中にて活動するすべり系として {111}⟨110⟩、{001}⟨011̄⟩を同定した。
- ・両すべり系ともに、中間温度域にて異常強化現象を示した。特に{111}⟨110⟩最密面すべりの活動に伴い、ピーク時には室温の 6 倍以上の応力上昇が認められた。
- ・{111}すべりによる異常強化は他の GCP 化合物中同様、らせん転位の K-W lock に起因する可能性が示唆された。本実験結果は、当初の予想と異なり、4 層周期以上の複雑な積層周期構造を有するいずれの GCP 化合物中においても、最密面すべりにより異常強化が発現しうる可能性を示唆している。

6. 参考文献

- (1) K. Hagihara, T. Nakano and Y. Umakoshi, Acta mater., 48 (2000) 1469.
- (2) K. Hagihara, T. Nakano and Y. Umakoshi, Scripta mater., 48 (2003) 577.
- (3) K. Hagihara, T. Nakano and Y. Umakoshi, Acta mater., in press.
- (4) T. Suzuki, Bull. Japan Inst metals, 21 (1982) 19.

