



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Rh基L12型金属間化合物の熱物性（熱膨張係数，熱伝導率）と機械的性質
Author(s)	三浦，誠司；寺田，芳弘；毛利，哲雄
Citation	まてりあ, 40(3), 224-228 https://doi.org/10.2320/materia.40.224
Issue Date	2001-03-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75155
Type	journal article
File Information	materia 40(3) 224.pdf



Rh 基 L_{12} 型金属間化合物の熱物性 (熱膨張係数, 熱伝導率)と機械的性質

三浦 誠司* 寺田 芳弘** 毛利 哲雄***

1. はじめに

現用耐熱合金の主力である Ni 基超合金は、面心立方構造 (fcc) を持つ Ni 固溶体中に、同様に fcc を基本構造とする A_3B 型 L_{12} 型金属間化合物 Ni_3Al を微細析出させた組織を持っている。次世代の高温用材料としてこれを凌ぐ高温強度を持つ材料が模索されてきたが、その有力候補の一つとして金属間化合物があげられる。しかしながら、結晶構造が複雑なため単相での機械的性質改善は困難である金属間化合物が多いことから、多相化や単純な結晶構造への変換などに研究の主軸が移動しつつある。これまで Ir, Rh は触媒や添加元素といった用途に用いられてきたが、Ir 合金は以前から高温用の特殊な材料としても用いられてきた経緯もあり⁽¹⁾、単体もしくはそれらを主成分とした合金や化合物の高温構造用材料としての利用の可能性が指摘されている⁽²⁾。すなわち、高融点 A_3B 型 L_{12} 型金属間化合物 Ir_3X や Rh_3X そのものや、高融点で面心立方構造 (fcc) を持つ Ir や Rh の固溶体中にそれら L_{12} 型金属間化合物を析出させた組織が提案されている。Rh およびその化合物は Ir およびその化合物と比べて融点は若干低い比重が10程度と軽いことにその特徴がある。

これら Ir 基や Rh 基の L_{12} 型金属間化合物の熱的性質、特に熱膨張や熱伝導、また、機械的性質についてはこれまで非常に限られた情報しか与えられていないが、高温における熱的性質は基本物性として欠かせないことから、我々の研究

グループではそれら物性を系統的に調査してきた⁽³⁾。 Rh_3X - L_{12} 型金属間化合物を構成する X 元素としては、Ti, Zr, Hf の 4 族元素と、V, Nb, Ta の 5 族元素がある。これら金属間化合物の熱的性質を測定し同族元素間の性質の差や異なった族での性質の変遷などの観点から整理を行った。本報では、それらの結果と、最近行った一部の Rh 基金属間化合物の機械的性質⁽⁴⁾について報告する。

2. 実験方法

(1) 合金選択および試料作製

本研究では A_3B 型の結晶構造を持つ L_{12} 型金属間化合物を対象とした。Rh と L_{12} 型金属間化合物を形成する元素は周期律表上で 4 族の Ti, Zr, Hf ならびに 5 族の V, Nb, Ta であり、これらを 25 at% 含む合金試料をアルゴンアーク溶解により溶製した。なお、 Rh_3Hf は以前の状態図集⁽⁵⁾では化学量論組成が単相領域に含まれないと記載されていたことから、できる限り化学量論組成に近い組成として Rh-23.5 at% Hf を選定した。表 1 に新しい状態図集に基づく各化合物の単相範囲と密度、融点を示す⁽⁶⁾。融点や組成範囲が若干旧版と変わっている。作製した合金試料に対し、1573 K-1 h の均質化熱処理後ファイナカットと湿式研磨で成形、熱的性質の測定を行った。

機械的試験は Rh_3Ti , Rh_3Nb , Rh_3Ta を対象とし、24.7 at% 含む合金試料をアルゴンアーク溶解により溶製した。 Ni_3Al などの L_{12} 型金属間化合物で見られる強さの正の温度

* 北海道大学助教授；大学院工学研究科物質工学専攻 (〒060-8628 札幌市北区13条西8丁目)

** 東京工業大学助手；大学院理工学研究科材料工学専攻

*** 北海道大学教授；大学院工学研究科物質工学専攻

Thermal and Mechanical Properties of Rh-based L_{12} Intermetallic Compounds; Seiji Miura*, Yoshihiro Terada**, Tetsuo Mohri*** (*,***Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo. **Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Keywords: thermal conductivity, thermal expansion, 0.2% flow stress, compressive ductility, phase stability

2000年10月17日受理

表1 Rh および各化合物の単相範囲と密度, 融点.

	Rh	Rh ₃ Ti	Rh ₃ Zr	Rh ₃ Hf	Rh ₃ V	Rh ₃ Nb	Rh ₃ Ta
組成範囲 (at.%X)		22.0~27.0	18.0~28.0	20.0~28.0	21.7~35.0	21.0~29.0	22.0~31.0
密度 (Mg/m ³)	12.4	10.6	11.0	13.4	10.9	11.6	14.1
融点 (K)	2236	2023	2173	2278	2013	2223	2398

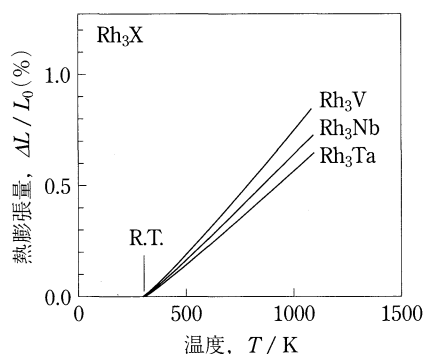


図1 Rh₃V, Rh₃Nb, Rh₃Ta の熱膨張曲線.

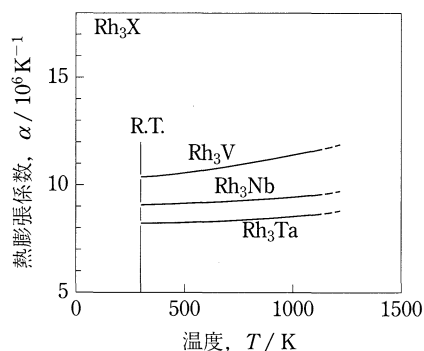


図2 各化合物の熱膨張係数 α の温度依存性.

依存性が化学量論組成で特異点を持つことから, 組成を化学量論組成から意図的にずらしている. 合金試料は 1773 K-1 日の均質化熱処理後, ファインカッタと湿式研磨で成形の後, 圧縮試験に供した. また, WDS 分析結果から Rh₃Ti 材のみが 25.7 at%Ti と目標組成から若干ずれていること, およびいずれの試料も単相であることが確認された.

(2) 測定方法の概略

(i) 熱膨張係数

測定はアルゴン雰囲気中で室温から 1073 K までの温度範囲で昇温・降温速度を 10 K/min とし, 8 mm×3 mm×3 mm の直方体試料を用いた. 昇温・降温時の試料寸法のアルミナ試料に対する変化を測定し, 得られた熱膨張曲線より線膨張係数を求めた. 熱膨張係数自体も温度の上昇に伴って変化する傾向があることから, 化合物間の比較にはある特定の温度(ここでは 800 K)での熱膨張係数を用いる.

(ii) 熱伝導率

熱伝導率の測定法にはレーザーフラッシュ法を用いた. この方法のメリットとして, 1) 短時間, 2) 小さな試料, 3) 高温測定の容易さ, などが挙げられる. 均質化熱処理を施した

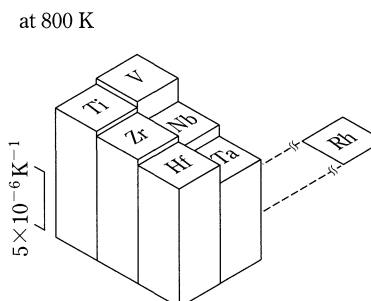


図3 周期律表上に整理した 1073 K における熱膨張係数 α .

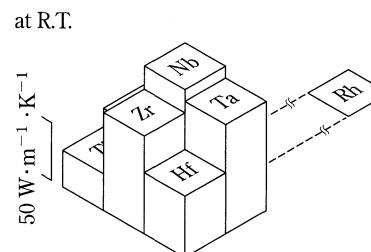


図4 周期律表上に整理した各化合物の室温における熱伝導率 λ .

試料を直径 10 mm, 厚さ 3 mm 程度の円盤状に成形し, 一方の面にレーザーを照射して他方の面の温度上昇から熱拡散率と熱容量を求め, 密度と合わせて熱伝導率を算出する. 1100 K の高温までの試験は試料を炉内に設置し, 真空中で同様に測定する.

(iii) 機械的性質

室温から 1673 K までの温度範囲でアルゴン雰囲気中において圧縮試験を行った. 試験片寸法は 3 mm×3 mm×6 mm の直方体試料であり, ひずみ速度は $2.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とした.

3. 実験結果および考察

(i) 熱膨張係数

図1に Rh₃V, Rh₃Nb, Rh₃Ta の熱膨張曲線を示す. 状態図からも予想されるように⁽⁶⁾, いずれの化合物も相変態や磁気変態などに対応する特異点は認められないが, Rh₃V の傾きが他に比べて大きいことがわかる. 図2は各化合物の熱膨張係数 α の温度依存性を示したものである. いずれの化合物も熱膨張係数は, 温度の増加に伴い単調に増加する. すべての化合物の 800 K における熱膨張係数を周期律表上に整理したものが図3である. これより, 構成元素 X が第一長周期から第二, 第三となるにつれて Rh₃X の熱膨張係数は低

表2 純 Ni, Ni 基超合金 (MarM200), 純 Rh およびその化合物の熱膨張係数 $\alpha^{(2)(19)}$.

	Ni	MarM200	Rh	Rh ₃ Ti	Rh ₃ Zr	Rh ₃ Hf	Rh ₃ V	Rh ₃ Nb	Rh ₃ Ta
熱膨張係数 $\alpha(10^{-6} \text{ K}^{-1})$	16.3	15.8	10.8	10.8	10.5	9.9	11.0	9.3	8.4
測定温度 (K)	1173	1255	800	800	800	800	800	800	800

表3 純 Ni, Ni 基超合金 (MarM200), 純 Rh およびその化合物の常温及び高温における熱伝導率 $\lambda^{(2)(20)}$.

	Ni	MarM200	Rh	Rh ₃ Ti	Rh ₃ Zr	Rh ₃ Hf	Rh ₃ V	Rh ₃ Nb	Rh ₃ Ta
室温での熱伝導率 $\lambda(\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}))$	88	8.4	151	31.9	81.1	51.2	47.0	102.4	92.1
高温での熱伝導率 $\lambda(\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}))$	62	24.9	115	65.7	68.2	55.5	57.0	76.8	67.8
測定温度 (K)	723	1255	1273	1100	1100	1100	1100	1100	1100

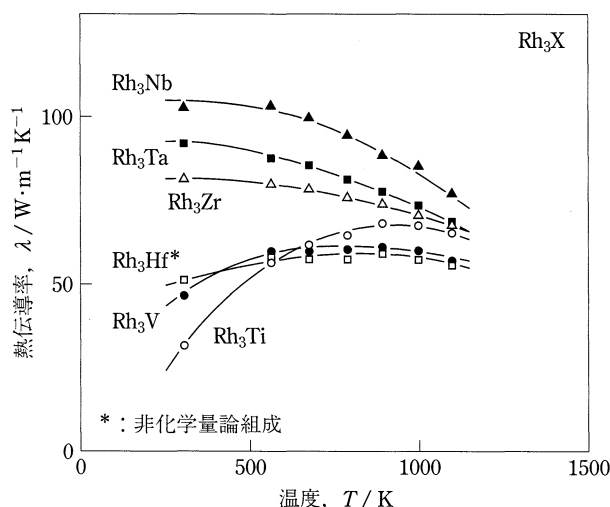


図5 Rh 基 L1₂ 型金属間化合物の熱伝導率の温度依存性.

下することが見て取れる.

このような傾向は, 定性的に融点との関係から理解される. すなわち, 体積弾性率 B , 比熱 Cv , グリュネライゼンパラメータ γ , モル体積 V とすると, 熱膨張係数 α は

$$\alpha = \gamma Cv / 3VB \quad (1)$$

と表される⁽⁷⁾⁽⁸⁾. 一般に融点は体積弾性率とともに上昇する傾向があることから, 高融点の物質の方が熱膨張係数は小さくなるものと推論される. Rh₃X の熱膨張係数と融点(表1)を比較するとわかるように, 融点の高い Rh₃Nb や Rh₃Ta は熱膨張係数が小さく, 逆に, 融点の比較的低い Rh₃Ti や Rh₃V は熱膨張係数が大きくなる. 表2に Ni や Rh, および代表的な Ni 基超合金の例として MarM200 の熱膨張係数と本研究の結果を示した. いずれの化合物も Ni や Ni 基超合金より小さい熱膨張係数 α を有し, Rh に近い値を示すことがわかる.

(2) 熱伝導率

図4に Rh₃X の室温における熱伝導率 λ を比較のために周期律表上に整理して示す. 熱膨張係数の場合と異なり, X を第二長周期元素とした場合に熱伝導率が高いという結果が

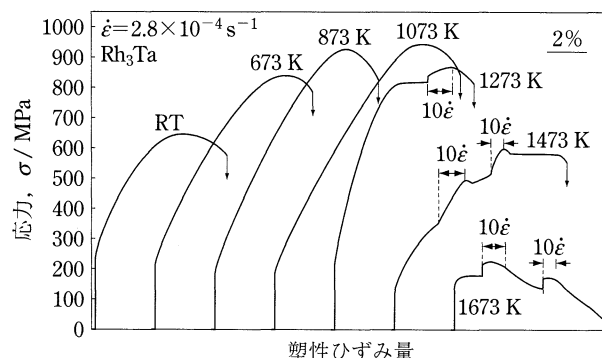


図6 種々の温度における Rh₃Ta の応力-歪曲線.

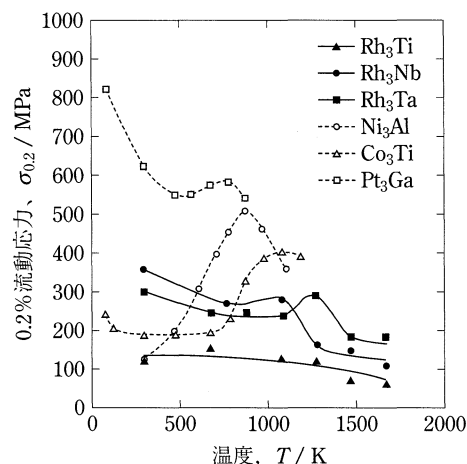


図7 Rh₃Ti, Rh₃Nb, Rh₃Ta の0.2%流動応力の温度依存性.

得られた. また, 同一周期で比較した場合, X が第4族元素であるよりも第5族元素である場合に熱伝導率は大きくなるという傾向が認められる.

図5は熱伝導率の温度依存性を示したものである. 大きな温度依存性を示す化合物も若干存在するが, 各族内での傾向は高温でも大きく変わらないことが見てとれる.

表3に Ni や Rh, および代表的な Ni 基超合金の例として MarM200 の熱伝導率と本研究の結果を示した. Rh₃X 化合物間の熱伝導率差は, 室温に比べて高温において小さくなり, いずれも 1100 K で 55~77 W/(m·K) の範囲に位置す

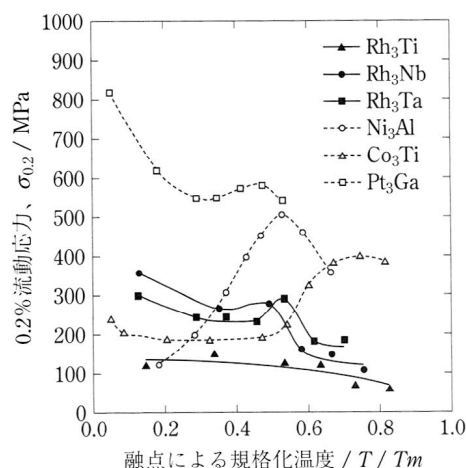


図8 Rh₃Ti, Rh₃Nb, Rh₃Ta の0.2%流動応力の融点で規格化した温度に対する依存性。

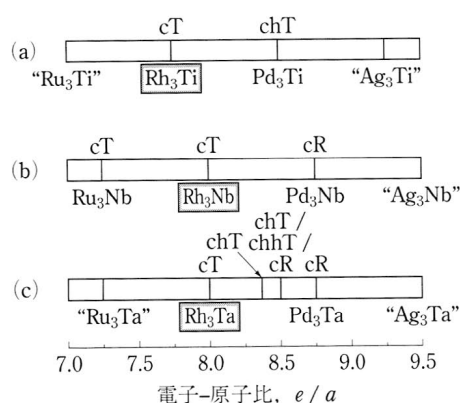


図9 A₃B の B 原子を (a) Ti, (b) Nb, (c) Ta として A 原子を第二長周期元素で変化させた場合の電子-原子比 e/a と最密面の積層の関係。

る。Rh₃X は高温においても純 Ni に匹敵する優れた高熱伝導特性を示し、その値は Ni 基超合金の約 3 倍である。L1₂ 型金属間化合物の熱伝導率は一般に化学量論組成からずれることによって低下することが知られており、fcc/L1₂ の二相平衡における L1₂ 型金属間化合物の組成ではこれより低い熱伝導率を示すものと考えられることから、今後広い単相組成範囲内における熱伝導率の変化を調査する必要がある。

(3) 機械的性質

圧縮試験の結果の一例として、Rh₃Ta の結果を図 6 に示す。Rh₃Ta は、低温から高温まで比較的大きな塑性変形能を有することがわかる。図 7 は 0.2% 流動応力を温度に対してプロットしたものであるが、Rh₃Nb および Rh₃Ta でわず

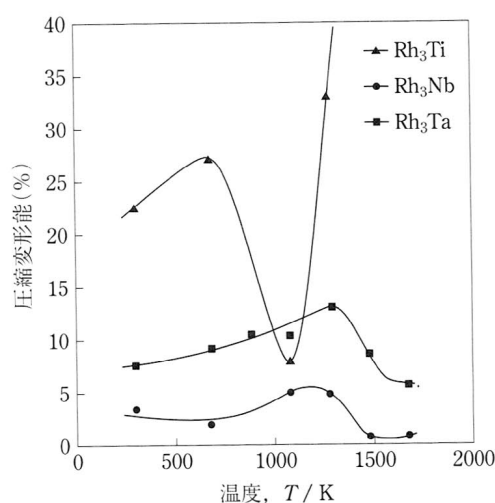


図10 Rh₃Ti, Rh₃Nb, Rh₃Ta の圧縮変形能の温度依存性。

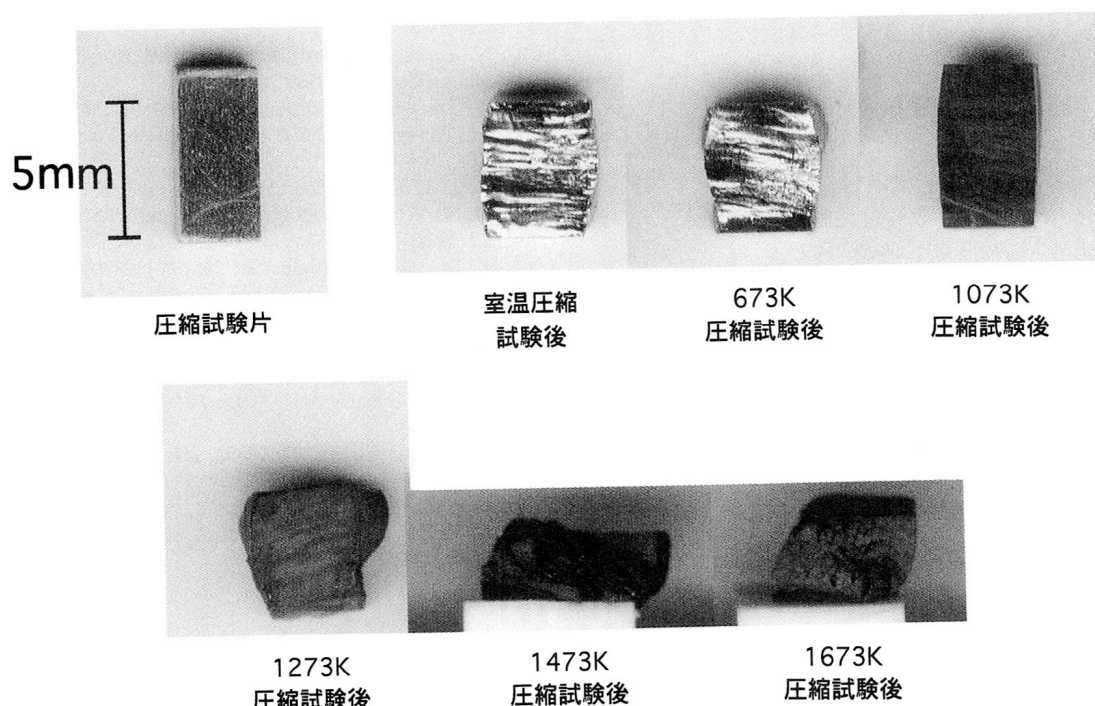


図11 Rh₃Ti 試験片の各温度における圧縮試験前後の形状変化。

かに強さの正の温度依存性が認められる。遷移金属のみからなる $L1_2$ 型金属間化合物で強さの正の温度依存性が明瞭に認められるのは Rh と同族の Co や Ir を主体とした Co_3Ti , $(Co, Fe)_3V$, Ir_3Nb などのみであり⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾, 図中には比較のため Ni_3Al , Co_3Ti および Pt_3Ga を示した⁽¹³⁾. これを見ると, Rh_3Nb , Rh_3Ta の機械的性質は Co_3Ti に類似しているようにも見えるが, 融点で規格化した温度を横軸にとった図 8 では, むしろ融点の半分程度の温度で強さのピークを示す Ni_3Al の挙動に近いように見受けられる. Rh_3Nb , Rh_3Ta の加工硬化係数は非常に高く, これらの点から, いわゆる Kear-Wilsdorf 機構に基づく強さの正の温度依存性を示しているものと推測される. 一方, Rh_3Ti の強度は温度の上昇とともに一様に低下しており, 強さの正の温度依存性は認められない.

鈴木らは種々の $L1_2$ 型金属間化合物の強さの正の温度依存性の発現について系統的な研究を行い, $L1_2$ 相の他の相に対する相安定性が転位の分解挙動を支配しているとして合金化学的見地から説明を与えた⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾. すなわち, 電子-原子比 e/a と A_3B 型構造の積層の関係から $L1_2$ 相の安定性が推測できる. 図 9 は, A_3B の B 原子を Ti, Nb, Ta にそれぞれ固定し, A 原子を第二長周期元素として変化させた場合の A_3B 型構造の最密面の積層の変化を電子-原子比 e/a で整理したものである. これから判るように, e/a が 7.25 から 8 にかけては cT で表される $L1_2$ 型構造が安定であるが, e/a が少し大きくなると, h, すなわち六方晶系の積層構造が混じったり, cR で表される $D0_{22}$ 構造が現れる傾向がある. 後者の相安定性の増加は, 強さの正の温度依存性の基本メカニズムと考えられている (010) 面への交差すべりに対して有利であり, Rh_3Nb と Rh_3Ta が Rh_3Ti と異なりわずかながら強さの正の温度依存性が認められることの原因と考えられる.

図 10 は圧縮試験に基づく塑性変形能の温度依存性を示したものである. Rh_3Ti が非常に高い塑性変形能を有していることが目につく. 図 11 は圧縮試験後の試験片であるが, ほとんど塑性変形せずにクラックが形成された 1073 K を除き, 大きな塑性変形能を有することがわかる. この塑性変形能は, 前述の Co_3Ti や $(Co, Fe)_3V$, B を微量添加した Ni_3Al などの変形能に匹敵すると評価できる⁽¹²⁾⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾.

4. 結 論

種々の Rh 基 $L1_2$ 型金属間化合物 Rh_3X の熱膨張係数, 熱伝導率および機械的性質を調査した結果, 以下のような結果を得た.

(1) いずれの化合物も低い熱膨張係数を示す. 構成元素 X の周期律表中での位置が第一長周期元素から第三長周期

元素に変化するに従って熱膨張係数は系統的に小さくなる. これは融点の傾向と一致しており, 定性的にはグリューナーゼンの式から説明できる.

(2) いずれの化合物も室温において高い熱伝導率を示す. 同一周期で比較した場合, X が第 4 族元素であるよりも第 5 族元素である場合に熱伝導率は大きくなるという傾向が認められる.

(3) Rh_3Nb , Rh_3Ta においてわずかながら強さの正の温度依存性が認められ, 相安定性の観点から説明が可能である. また, Rh_3Ti が比較的大きな塑性変形能を示すことが見出された.

本研究の遂行に当たり, 北大工学部技官 大久保賢二氏および学生 菅野 裕氏(現・㈱テイサン)の協力を得た. 本研究の一部は平成 9 年度文部省科学研究費補助金(萌芽的研究)「Rh 基および Ir 基超高温用金属間化合物の機械的性質」(課題番号 09875163)による.

文 献

- (1) C. G. McKamey, *et al.*: Scripta Mater., **42**(2000), 9.
- (2) Y. Yamabe-Mitarai, Y. Koizumi, H. Murakami, Y. Ro, T. Maruko and H. Harada: Scripta Mater., **36**(1997), 393.
- (3) Y. Terada, K. Ohkubo, S. Miura, J. M. Sanchez and T. Mohri: J. Alloys Comp., to be submitted.
- (4) S. Miura, K. Honma, Y. Terada, J. M. Sanchez and T. Mohri: J. Intermetallics, **8**(2000), 785.
- (5) T. B. Massalski *et al.*: Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, ASM international, Material Park, Ohio, (1990).
- (6) H. Okamoto: Phase Diagrams for Binary Alloys, ASM International, Materials Park, Ohio, (2000).
- (7) R. A. Swalin, "Thermodynamics of Solids", 2nd Ed., John Wiley & Sons, NY, (1972).
- (8) T. H. K. Barron, J. G. Collins and G. K. White: Adv. Phys., **29**(1980), 609.
- (9) Y. Yamabe-Mitarai, M. H. Hong, Y. Ro and H. Harada: Phil. Mag. Lett., **79**(1999), 673.
- (10) T. Takasugi and O. Izumi: Acta Metall., **33**(1985), 39.
- (11) M. Takeyama and C. T. Liu: Mater. Sci. Eng. A, **A153**(1992), 538.
- (12) C. T. Liu: Inter. Metals Reviews, **29**(1984), 168.
- (13) D. M. Wee, O. Noguchi, Y. Oya and T. Suzuki: Trans., JIM, **21**(1980), 237.
- (14) D. M. Wee and T. Suzuki: ibid, **20**(1979), 634.
- (15) Y. Mishima, Y. Oya and T. Suzuki: Trans. ISIJ, **25**(1985), 1171.
- (16) S. Miura and C. T. Liu: Scripta Metall. Mater., **26**(1992), 1753.
- (17) M. Takeyama and C. T. Liu: Metall. Trans. A, **20A**(1989), 2017.
- (18) idem: Acta Metall. **37**(1989), 2681.
- (19) G. W. C. Kaye and T. H. Laby: Tables of Physical and Chemical Constants, 16th edn., Longman, Essex, p. 72.
- (20) C. Y. Ho, R. W. Powell and P. E. Liley: J. Phys. Chem. Ref. Data, **3**(1974).