

新 制
工
1030
京大附図

遷移金属disilicidesの結晶塑性

平成8年 3月

伊 藤 和 博

遷移金属disilicidesの結晶塑性

平成8年 3月

伊 藤 和 博

目次

1. 序論-遷移金属ダイシリサイドの超高温構造材料としての位置づけ-	- 1 -
1-1. 超高温構造材料の必要性とその候補材料	- 1 -
1-2. 複合化による機械的性質の改善	- 3 -
1-3. 他の遷移金属シリサイド	- 5 -
1-4. 本研究の目的	- 7 -
参考文献	- 8 -
2. MoSi ₂ 基複相材料の一方向熔融凝固組織と機械的性質	- 10 -
2-1. 緒言	- 10 -
2-2. MoSi ₂ 基複相材料の作製と凝固組織観察及び機械的性質の評価方法	- 11 -
2-3. 実験結果	- 12 -
2-3-1. MoSi ₂ 基複相材料の一方向凝固組織	- 12 -
2-3-2. 一方向凝固組織の構造二相の方位関係	- 13 -
2-3-3. 一方向凝固組織の室温靱性	- 18 -
2-3-4. MoSi ₂ -3vol.%SiC複相材料の高温変形	- 20 -
2-4. 考察	- 21 -
2-4-1. 一方向凝固材料における室温靱性の改善	- 21 -
2-4-2. 一方向凝固組織の構造二相の方位関係	- 22 -
2-5. 結言	- 24 -
参考文献	- 24 -
3. MoSi ₂ 単結晶の結晶塑性	- 26 -
3-1. 緒言	- 26 -
3-2. 実験方法	- 28 -
3-3. MoSi ₂ 単結晶の機械的性質と活動するすべり系	- 30 -
3-3-1. 降伏応力の温度依存性	- 30 -
3-3-2. 応力-歪曲線とすべり線	- 31 -
3-3-3. すべり系の決定	- 37 -

3-3-4. 考察	- 42 -
3-3-4-1. 活動するすべり系と臨界分解せん断応力(CRSS)	- 42 -
3-3-4-2. 多結晶の変形の可能性	- 45 -
3-4. {013}<331]すべり	- 46 -
3-4-1. CRSSと応力-歪曲線並びにすべり線	- 47 -
3-4-2. 転位組織	- 52 -
3-4-2-1. {013}面上の1/2<331]転位	- 52 -
3-4-2-2. 3方位に沿って不動化される1/2<331]転位	- 53 -
3-4-2-3. 転位組織の方位依存性と温度依存性	- 62 -
3-4-3. 考察	- 69 -
3-4-3-1. Dissociation Dにより生じた面欠陥(APB or SISF)	- 69 -
3-4-3-2. 不動化機構の方位依存性と温度依存性	- 71 -
3-4-3-3. {013}<331]すべりのCRSSの異常な方位及び温度依存性	- 72 -
3-5. {110}<111]すべり	- 76 -
3-5-1. 転位組織	- 76 -
3-5-2. CRSSの異常な正の温度依存性	- 79 -
3-6. 結言	- 81 -
参考文献	- 82 -
4. WSi ₂ 単結晶の結晶塑性	- 84 -
4-1. 緒言	- 84 -
4-2. 実験方法	- 85 -
4-3. 実験結果	- 86 -
4-3-1. 降伏応力の温度依存性	- 86 -
4-3-2. 応力-歪曲線とすべり線	- 86 -
4-3-3. 転位組織	- 90 -
4-4. 考察	- 98 -
4-4-1. 活動するすべり系とCRSS	- 98 -
4-4-2. (001)面上の積層欠陥	- 101 -
4-4-3. WSi ₂ とMoSi ₂ の機械的性質の差異	- 108 -

4-5. 結言	- 110 -
参考文献	- 110 -
5. CoSi ₂ 単結晶の結晶塑性	- 111 -
5-1. 緒言	- 111 -
5-2. 実験方法	- 113 -
5-3. 室温での変形能	- 114 -
5-3-1. 応力-歪曲線とすべり線	- 114 -
5-3-2. 転位組織	- 117 -
5-4. 機械的性質と変形組織の温度依存性	- 119 -
5-4-1. 応力-歪曲線と降伏応力	- 119 -
5-4-2. すべり線	- 121 -
5-4-3. 転位組織	- 125 -
5-4-3-1. {001}<100>すべり	- 125 -
5-4-3-2. {111}<110>と{110}<110>すべり	- 127 -
5-5. 考察	- 132 -
5-5-1. 活動するすべり系とCRSS	- 132 -
5-5-2. すべり系の選択	- 134 -
5-5-3. 変形機構	- 138 -
5-6. 結言	- 140 -
参考文献	- 141 -
6. 総括	- 143 -
6-1. MoSi ₂ 基複相材料の一方向熔融凝固組織と機械的性質	- 143 -
6-2. 遷移金属ダイシリサイド単結晶の結晶塑性	- 144 -
7. 補章	- 146 -
7-1. インデンテーション・フラクチャー法(IF法)	- 146 -
7-2. 異方性弾性論による転位の弾性エネルギーの計算	- 147 -

1. 序論 - 遷移金属シリサイドの超高温構造材料としての位置づけ -

1-1. 超高温構造材料の必要性とその候補材料

純国産H2ロケット開発の成功に伴い日本の宇宙時代幕開けが感じられる昨今、宇宙往還機などがおかれる極限的な環境に耐え得る材料の開発が望まれている。つまり、温度、圧力、雰囲気等に関する様々な極限的環境の下で、高比強度、高比剛性、寸法安定性、化学的安定性等を維持し得る材料への要求が高まっている。この十年間、エンジンに関わる様々な技術の発展に従い燃料効率が増し、経済効率は向上した。今後、より低エネルギーで性能を飛躍的に向上させるためには更なる技術革新が必要である。その技術革新の中で、軽量かつ耐熱性に富み、超高温等の苛酷な環境下でも耐え得る新材料を開発することが重要である。すなわち、これら材料の開発によって燃料効率を増加させ、経済効率を急激に向上させることが可能になるからである。このような軽量耐熱材料には、さらに高耐酸化性、高熱伝導性、高熱サイクル変形抵抗等の諸性質を具備していることが要求される。

現在、このような観点からNiやTiのアルミナイドを代表とする金属間化合物がNi基のスーパーアロイに代わる耐熱構造材料として集中的に研究されている。これらの化合物は一般に軽量で低温でも比較的優れた延性、靱性を示す。しかし、高温での耐酸化性は期待されるほど優れたものではなくその使用上限温度は1000°C程度とNi基のスーパーアロイと比較してさほど変化はない。1000°Cを越える高温で使用可能な材料の候補としてSiCやSi₃N₄等のSi基のセラミックスと共にNiAlやNb₃Al等の高融点アルミナイドやMoSi₂を代表とする遷移金属シリサイド等が挙げられる。これらの材料はいずれも2000°C級の高い融点を有し、Ni基のスーパーアロイよりも軽量である。いずれの材料ともモノリシックな状態では低温靱性、高温強度に難点があるが、1200°C以上の高温での耐酸化性等を考慮するとMoSi₂等の高融点シリサイドとSi基のセラミックスが優れている。表1-1にMoSi₂とのSi基のセラミックスの長所、短所を示す (Vasudevan and Petrovic 1992)。両者とも高融点を有し、耐酸化性に優れている。しかし、Si基のセラミックスは高温(クリープ)強度が高い反面、延性-脆性遷移を示すことなく全温度域で脆性的に挙動し、信頼性に欠如する面がある。さらに、原料粉、プロセッシングともに比較的高価であり、加工が困難であるという欠点も持ち合わせている。このような難点から、Si基のセラミックスの開発はここ数年停滞している様に見える。このようなSi基のセラミックスの欠点を克服し得る超高温耐熱材料として、近年MoSi₂が注目されている。

表1-1 遷移金属ダイシリサイド(MoSi₂)とセラミックス

MoSi ₂	Si 基のセラミックス
<p>長所 融点 2030°C 耐酸化性に優れている 延性-脆性遷移温度が1000°C セラミックスに対して熱力学的に安定 熱伝導度が大きい 他の高融点シリサイドと合金を作る 電気的な加工が可能である 安価である 無毒で環境にやさしい</p>	<p>長所 軽量 2100°Cで分解する 耐酸化性が優れている クリープ変形しにくい</p>
<p>短所 密度が大きい (6.24 g/cm³) Ni基スーパーアロイに比べて低い靱性 高温でクリープ変形しやすい 熱膨張係数が大きい 500°C付近でPEST現象が見られる</p>	<p>短所 低い靱性 延性-脆性遷移がない 他の元素と合金を作らない 切削が難しい 材料費と加工が問題</p>

MoSi₂は比較的軽量で、高い融点を有し、最も優れた耐酸化性を示すため酸化防止コーティングを施す必要もない。また、比較的安価で金属材料と同様の電気伝導を示すため、電気的な加工も可能である。さらに、図1-1に見られるようにNi基のスーパーアロイやSiC等と同様の高い熱伝導率を示すことから(Vasudevan and Petrovic 1992)、その使用温度を考察すると高い冷却効率が期待される。また、熱膨張係数も図1-2(Vasudevan and Petrovic 1992)に示すようにNiAlやTiAlに比べてはるかに小さく、高い熱衝撃特性も期待できる。このようにMoSi₂は多くの優れた性質を有している反面、以下に示すように構造材料として改善されるべき問題点も多く有している。

MoSi₂は1000°C付近で延性-脆性遷移温度を示すが、1000°C以下では脆性的に挙動し室温での破壊靱性値は約3 MPa√m (Petrovic and Vasudevan 1992, Vasudevan and Petrovic 1992)と低い一方、1000°C以上の高温では急激に強度を失う。空隙を含む多孔質な試料では500°C付近での酸化によりペストと呼ばれる粉粒化現象を起こす

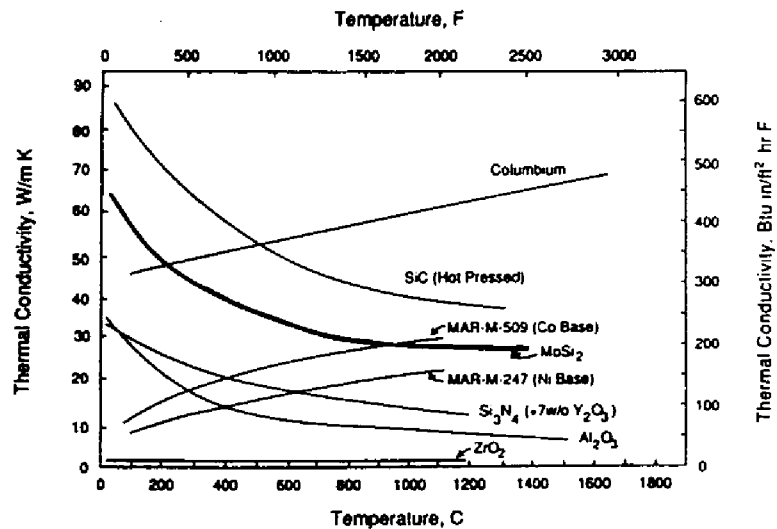


図1-1. 様々な高温材料の熱伝導率の温度依存性

(Meschter and Schwartz 1989, Meschter 1992)。このペスト現象はHDP等により試料の緻密度を増加させることにより解決できると報告されている。(Vasudevan and Petrovic 1992)

1-2. 複合化による機械的性質の改善

超高温構造材料としてMoSi₂を使用するにはこのような問題を耐酸化性等の長所を失う

ことなく改善しなければならない。そこで最近、セラミックス等の補強材との複合化によりこれら機械的性質の改善を図ろうとする試みが成されている。複合化という観点で、上記の3つの候補材料、すなわち遷移金属シリサイド、高融点アルミナイド、Si基のセラミックスとセラミックス補強材との熱安定性を比較したものを表1-2に示す(Meschter and Schwartz 1989, Petrovic and Vasudevan 1992, Vasudevan and Petrovic 1992)。表1-2に示すようにMoSi₂は多くの重要なセラミッ

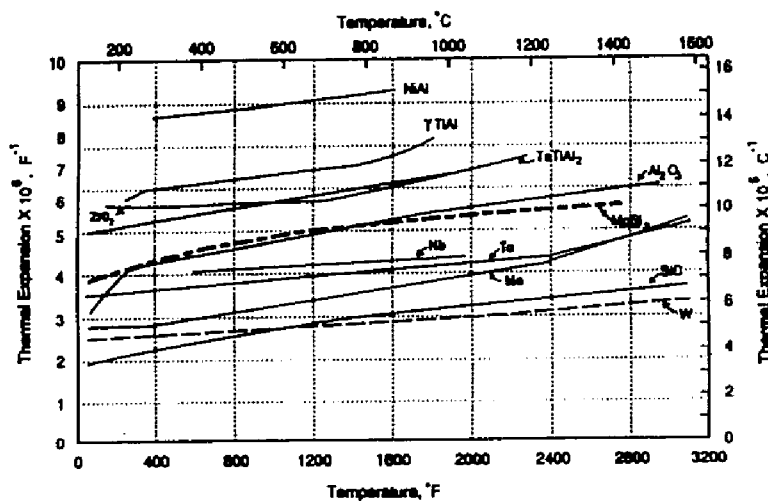


図1-2. 様々な高温材料の熱膨張係数の温度依存性

表1-2 遷移金属シリサイド、高融点アルミナイド、Si基のセラミックスとセラミックス補強材との熱安定性

Matrix	Reinforcement materials							
	SiC	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	TiC	TiB ₂	ZrB ₂	Y ₂ O ₃	Nb
MoSi ₂	C	C	C	C	C	C	C	R
CoSi ₂	C	C	C	C	C	C?	C/WR	R
Cr ₃ Si	C	C	C	C	C	R	C	R
Ti ₅ Si ₃	R	R?	C	C	C	R	C?	C
NiAl	C/WR	C/WR	C	C/WR	C/WR	C/WR	C/WR	R
Ni ₃ Al	R	R?	C	R	R	C/WR	C/WR	R
TiAl	R	R?	C/WR	R	C/WR	R	C/WR	R
Ti ₃ Al	R	R?	C/WR	R	R	R	C/WR	R
SiC	C	C	R	C	C	R	R	R

C; 界面に反応相を生じず化学的に安定。 C/WR; 界面で反応するが化学的に安定。 R; 界面に1つ以上の反応相を形成し化学的に不安定。 R?; 母相中に1つ以上の元素が拡散し化学的に不安定。

クス補強材に対して熱力学的に安定で界面に反応相を生じない。それに反してアルミナイドやSi基のセラミックスは補強材との間に反応相を生じ、熱力学的に不安定である。この母相と補強相との適合性はクリープ強度や耐酸化性に重要な役割を果たす。従って、 MoSi_2 は種々のセラミックス補強材との複合化が可能で、その優れた性質を失うことなく欠点を改善することが期待できる。実際に MoSi_2 をSiC(Bhattacharya and Petrovic 1991, Richardson and Freitag 1991)や TiB_2 (Vasudevan and Petrovic 1992)、 ZrO_2 (Petrovic and Homell 1990, Petrovic, Honnell, Mitchell, Wade and McClellan 1991)で補強した場合、図1-3に示すようにその室温での破壊靱性値はそれぞれおよそ4-8 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ にまで増大し(Vasudevan and Petrovic 1992)、その高温(クリープ)強度も図1-4に示すように大きく増大すると報告されている(Sadananda, Jones, Feng, Petrovic and Vasudevan 1991, Hockey, Wiederhorn, Liu, Baldoni and Buljan 1991)。

MoSi_2 はセラミックスによる複相強化の他に、固溶強化や析出強化、また他の遷移金属シリサイドとの複相化を利用して機械的性質の改善も成し得る可能性も有している。固溶強化の例として、2wt.%Cを添加した MoSi_2 の報告がある(Maloy, Heuer, Lewandowski and Petrovic 1991)。破壊靱性値は 800°C で約4MPaから約6MPaに増加し、 800°C 以上では温度とともに劇的に破壊靱性値は改善される。この高温での劇的な靱性値の改善はカーボン添加によるシリカ相の除去により破壊の様相が粒界から粒内変形に変化したためである。この他に、同じ結晶構造を有する WSi_2 との合金化による機械的性質の改善も可能であるだろう。また、他の遷移金属シリサイドとの複相化に対応して、Mo-TM(遷移金属)-Si系三元状態図の研究が急速に進展している。最も有力な遷移金属シリサイドは高融点で MoSi_2 に次ぐ高いヤング率を示し六方晶C40型構造を有

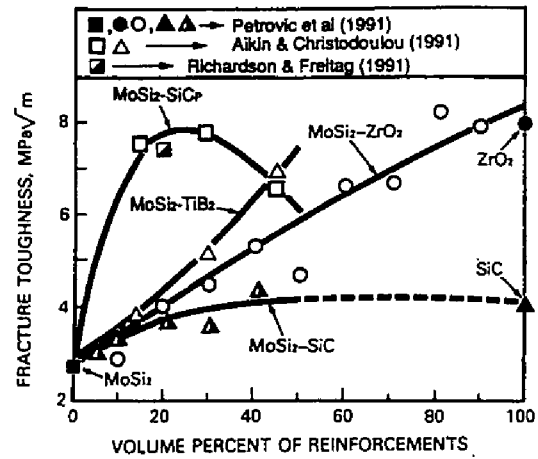


図1-3. MoSi_2 基複合材料の破壊靱性

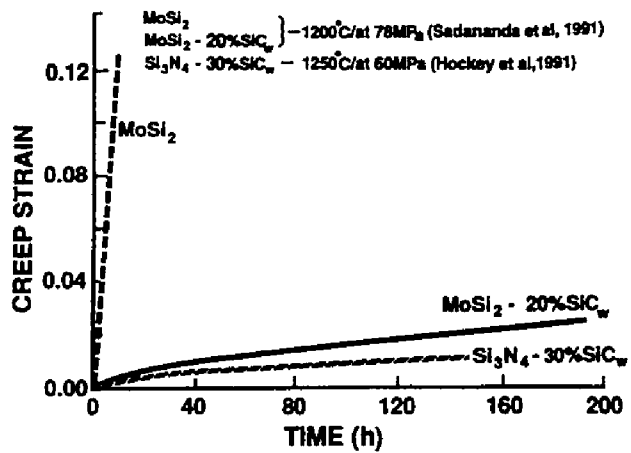


図1-4. MoSi_2 と MoSi_2 基複合材料のクリープ変形挙動

するTaSi₂、NbSi₂およびMo(Si,Al)₂等である。幸運なことに、2種のシリサイドの擬二元状態図上の2相領域の組成で凝固させると、包晶反応を通して、(110)_{C11b}//(0001)_{C40}と(002)_{C11b}//(1010)_{C40}という方位関係を有する層状や粒状構造のC11b/C40複合組織を呈する事が知られている(Boettinger, Perepezko and Frankwicz 1992)。このような組織は高温強度を高めるのみならず、クラックの分岐などによりその進展を阻害し、低温での破壊靱性値を増大させ得るものと期待できる。

1-3. 他の遷移金属シリサイド

MoSi₂以外の遷移金属シリサイドの多くも同様に、比較的軽量で、高い融点を有し、高温での耐酸化性に優れている。また、金属材料と同様の性質を有しているため超高温構造材料として有望である。表1-3に興味深い遷移金属シリサイドの結晶構造と物理的性質を示す(Kumar and Liu

表1-3. 興味深い高温構造部材としてのシリサイド

Silicide	Structure	Density (g/cm ³)	Melting Point (°C)	Elastic Modulus (GPa)	Shear Modulus (GPa)	Poisson's Ratio
MoSi ₂	C11b(tI6)	6.24	2020	440	191	0.15
WSi ₂	C11b(tI6)	9.86	2160	468	204	0.14
CrSi ₂	C40(hP9)	4.98	1490	347	147	0.18
NbSi ₂	C40(hP9)	5.66	1930	-	-	-
TaSi ₂	C40(hP9)	9.10	2200	-	-	-
VSi ₂	C40(hP9)	4.63	1750	331	142	0.167
TiSi ₂	C54(oF24)	4.04	1500	265	115	-
CoSi ₂	C1(cF12)	4.95	1326	221	64.2	0.316
Ti ₅ Si ₃	D88(hP16)	4.32	2130	150	-	-
Mo ₅ Si ₃	D8m(tI32)	8.24	2160	-	-	-
W ₅ Si ₃	D8m(tI32)	14.50	2370	-	-	-
Nb ₅ Si ₃	D8m(tI32)	7.16	2480	-	-	-
Ta ₅ Si ₃	D8m(tI32)	13.40	2500	-	-	-
V ₅ Si ₃	D8m(tI32)	5.27	2010	257	101	0.271
Mo ₃ Si	A15(cP8)	8.97	2025	-	-	-
Cr ₃ Si	A15(cP8)	6.54	1770	351	137	0.286
V ₃ Si	A15(cP8)	5.62	1925	213	81.9	0.298

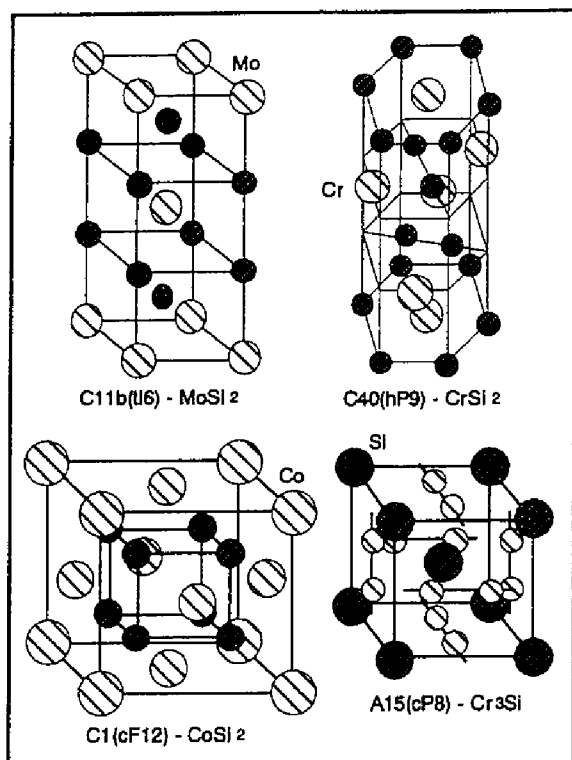


図1-5 遷移金属ダイシリサイドの結晶構造

1993)。また、図1-5に代表的な4つの結晶構造を示す。高融点金属から成るダイシリサイド(RSi_2 , R:高融点金属)の中で、六方晶C40型構造($CrSi_2$)と斜方晶C54型構造($TiSi_2$)の化合物は正方晶C11b型構造($MoSi_2$)の化合物より広い固溶限を有するため、より大きな固溶強化が期待できる。また、これらダイシリサイドは規則化した原子配列の等しい面を有し、その積層順序の差異により結晶構造が異なるという非常に密接な関係にある。従って、これら化合物どうしの適合性の良い複相化による機械的性質の改善が期待できる。多くのダイシリサイドは耐酸化性に優れているが、 $MoSi_2$ で見られる

ように中温域でペスト現象を起こす。これは結晶構造に由来する熱膨張の異方性により引き起こされていると思われる。実際、 $CoSi_2$ や $NiSi_2$ 等の立方晶C1型構造を有する化合物には見られない。これら立方晶の化合物は融点が高融点金属ダイシリサイドと比較して低い、比較的低温からの変形が期待でき、特に $CoSi_2$ は $MoSi_2$ と同等の耐酸化性を示すため高温構造材料として有望である(Anton, Shah, Duhl and Giamei 1989)。5-3シリサイド(TM_5Si_3)は複雑な結晶構造を有し約 $1200^{\circ}C$ 以上でないと変形せず(Fronmeyer, Rosenkranz and Luedecke 1990)、 Ti_5Si_3 を除いて高温での耐酸化性が他のシリサイドより劣っている。しかし、広い固溶幅を有するため遷移金属のみならず格子間型元素との合金化が可能である。また、高強度、高クリープ抵抗を示すため遷移金属ダイシリサイド基in-situ複合材料の強化相として利用する事が考えられる。立方晶A15型構造を有する3-1シリサイド(TM_3Si)は耐食性に優れ、高強度、高クリープ抵抗を示し、高融点金属のすぐ隣に位置するため高融点金属基in-situ複合材料の強化相として利用する事が考えられる(Cr_3Si ; Chang and Pope 1991, V_3Si ; Levinstein, Greina and Mason 1966, Nghiep, Paufler, Kramer, Kleinstuck and Quyen 1980)。

1-4. 本研究の目的

MoSi₂の高温での強度の急激な低下は、粉末法において原料粉末表面のシリカ膜を焼結時に除去できないためであるとされている。これを解決するために焼結時にカーボン粉末を微量添加し、原料粉末上のシリカ膜を除去し高温強度を増大させたと報告がなされている(Maloy et al. 1991)。一般にMoSi₂は粉末法で作製されるが、焼結体の粒界シリカ相が高温での強度の急激な低下の原因ならば、鑄造法によりMoSi₂を作製することは高温強度という観点から興味深い。そこで、我々は高融点材料の溶解も可能な光学式溶融法により、セラミックスや他の遷移金属シリサイドで強化されたMoSi₂基複相材料の作製を試みる。具体的には、Mo-Si-C三元系ではMoSi₂とSiCが共晶反応を形成し(Tilly, Lofvander and Levi 1992)、MoSi₂と他のシリサイドとの擬二元系状態図においても共晶や包晶反応が存在する事を利用して、一方向溶融凝固法により制御された繊維状や層状組織を作り込み、靱性、強度などの機械的性質に及ぼす強化相の種類またその形態の影響を、広い温度範囲にわたって基礎、応用両面から徹底的に調べる。この研究の目的は一方向溶融凝固法により、粉末冶金法では不可能な粒界シリカ層を除去しかつ組織制御を行い、MoSi₂に高靱性、高強度を付与しようとするにある。

In-situ MoSi₂基複相材料の機械的性質を解明するには単味の遷移金属シリサイドの変形機構を知ることも重要である。MoSi₂単結晶の変形機構については3つの研究グループ(Umakoshi, Sakagami, Hirano and Yamane 1990, Kimura, Nakamura and Hirano 1990, Mitchell and Maloy 1993, Maloy et al. 1994)からMoSi₂単結晶は1000°C以上の高温でしか変形せず、その降伏応力は方位に大きく依存しており、活動するすべり系にはhardとeasyの2タイプが存在するとの報告がある。しかし、easyタイプのすべり系や、hardタイプのすべり系のCRSSの温度依存性等についてはグループによって異った報告がなされている。これらの矛盾を明らかにするために、MoSi₂単結晶を用いて数種の結晶方位で圧縮試験を行い温度の関数として降伏応力、活動しているすべり系及びその変形機構を明らかにする事を目的とする。併せて、MoSi₂単結晶と同じC11b型構造を有するWSi₂単結晶についても同様の実験を試みた。WSi₂単結晶は融点が2160°CとMoSi₂単結晶より若干高く格子定数はほぼ等しいので、MoSi₂単結晶と類似した機械的性質や変形機構が期待できるにも関わらず、hardとeasyタイプのすべり系のCRSSの大小関係がWSi₂とMoSi₂単結晶で反対になるという報告がなされている(Kimura, Nakamura and Hirano 1990, Hirano, Nakamura, Kimura and Umakoshi 1991)。この原因を明らかにする目的と共に、この性質を利用してMoSi₂とWSi₂の合金の機械的性質を予想しMoSi₂基複相材料の材料設計に役立てることを目的とする。

最後に、立方晶C1型構造を有するCoSi₂は融点が1326°CとMoSi₂等の高融点金属シリサイドより低いが比較的低温からの変形が期待でき、特にMoSi₂と同等の優れた耐酸化性を示すため高温構造材料として有望である(Anton, Shah, Duhl and Giamei 1989)。CoSi₂の機械的性質および変形機構はあまり知られておらず、CoSi₂単結晶を用いてその降伏応力並びに活動するすべり系を変形温度の関数として調べ変形機構を明らかにすることを目的とする。

参考文献

- Anton D.L., Shah D.M., Duhl D.N. and Giamei A.F., 1989, JOM, Sep., 12.
- Bhattacharya A.K. and Petrovic J.J., 1991, J. Am. Ceram. Soc., 74, 2701.
- Boettinger W.J., Perepezko J.H. and Frankwicz P.S., 1992, Mater. Sci. Eng. A, 155, 33.
- Chang C.S. and Pope D.P., 1991, High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 213, edited by L.A. Johnson, D.P. Pope and J.O. Stiegler (Pittsburgh, PA, Materials Research Society), p. 745.
- Frommeyer G., Rosenkranz R. and Luedecke C., 1990, Z. Metallkde, 81, 307.
- Hirano T., Nakamura M., Kimura K. and Umakoshi Y., 1991, Ceram. Eng. Sci. Proc., 12, 9-10, 1619.
- Hockey B.J., Wiederhorn S.M., Liu W., Baldoni J.G. and Buljan S.T., 1991, J. Mater. Sci., 26, 3931.
- Kimura, K., Nakamura, M., and Hirano, T., 1990, J. Mater. Sci., 25, 2487.
- Kumar K.S. and Liu C.T., 1993, JOM, June, 28.
- Levinstein H.J., Greina E.S. and Mason, Jr., H., 1966, J. Appl. Phys., 37, 307.
- Maloy S., Heuer A.H., Lewandowski J.J. and Petrovic J.J., 1991, J. Am. Ceram. Soc., 74, 2704.
- Maloy, S.A., Mitchell, T.E., Petrovic, J.J., Heuer, A.H., and Lewandowski, J.J., 1994, High Temperature Silicides and Refractory Alloys, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 322, edited by C.L. Briant, J.J. Petrovic, B.P. Bewlay, A.K. Vasudevan and H.A. Lipsitt (Pittsburgh, PA, Materials Research Society), p. 21.
- Meschter P.J. and Schwartz D.S., 1989, J. Met., 41, 52.
- Meschter P.J., 1992, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 195 in press.
- Mitchell, T.E., and Maloy, S.A., 1993, Critical Issues in the Development of High Temperature Structural Materials, edited by N.S. Stoloff, D.J. Duquette and A.F. Giamei (Warrendale, PA, The

- Minerals, Metals & Materials Society), p. 279.
- Nghiep D.M., Paufler P., Kramer U., Kleinstuck K. and Quyen N.H., 1980, *J. Mater. Sci.*, 15, 1140.
- Petrovic J.J. and Honnell R.E., 1990, *J. Mater. Sci.*, 25, 4453.
- Petrovic J.J., Honnell R.E., Mitchell T.E., Wade T.E. and McClellan K.J., 1991, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12, 1633.
- Petrovic, J.J., and Vasudevan, A.K., 1992, *Intermetallic Matrix Composites II*, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 273, edited by D.B. Miracle, D.L. Anton and J.A. Graves (Pittsburgh, PA, Materials Research Society), p. 229.
- Richardson K.K. and Freitag D.W., 1991, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12, 1679.
- Sadananda K., Jones H., Feng J., Petrovic J.J. and Vasudevan A.K., 1991, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12, 1671.
- Tilly J., Lofvander J.P.A. and Levi C.G., 1992, *Intermetallic Matrix Composites II*, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 273, edited by D.B. Miracle, D.L. Anton and J.A. Graves (Pittsburgh, PA, Materials Research Society), p. 295.
- Umakoshi, Y., Sakagami, T., Hirano, T., and Yamane, T., 1990, *Acta metall. mater.*, 38, 909.
- Vasudevan A.K. and Petrovic J.J., 1992, *Mater. Sci. Eng. A*, 155, 1.

2. MoSi₂基複相材料の一方向凝固組織と機械的性質

2-1. 緒言

航空機の高性能化や宇宙往還機の開発に伴ない、高温材料は極限的な環境に耐え得ることを必然的に強要される。そこで、Ni基のスーパーアロイに代替し得るより高い耐用温度を有し、高比強度、高比剛性、寸法安定性、化学的安定性等を具備する超高温材料が切望されている。そのような中で、MoSi₂は1500°Cもの超高温まで使用可能な超高温材料の最有力候補材料として注目されている。これは、MoSi₂の融点が2030°Cと高く、密度が6.24g/cm³とNi基のスーパーアロイより軽量で、特に高温における耐酸化性が非常に優れているためである。しかし、MoSi₂はこのような優れた性質を有する一方、室温では低い靱性値(3MPa√m)しか示さず(Gac and Petrovic 1985, Vasudevan and Petrovic 1992)、高温では急激に強度を失う等の問題を抱えている。そこで最近、これらの欠点を補うために、セラミックス等の高融点化合物との複合化が盛んに試みられている。これまでに試みられた様々なセラミックス強化相との複合化の中で、SiCを強化相とする複相材料では破壊靱性値が2倍に増加し(Bhattacharya and Petrovic 1991, Richardson and Freitag 1991)、連続繊維状SiC(Maloy, Heuer, Lewandowski and Petrovic 1991)を用いれば、それは5倍以上に増加するという報告がなされている(Petrovic 1993)。しかし、これまでの複合化の手法の多くは焼結過程を経る粉末冶金法によっているため、原料粉末表面に存在する界面シリカ相を固化成形後も除去できない。そのため、常温での靱性は確保できるものの、高温強度は十分には改善されないという問題点が残る。そこで、界面シリカ相が除去可能でかつ緻密な組織を得ることができる複合化の一手法として、Ni-Al-Mo系共晶合金等(根本 1983)で試みられている一方向溶融凝固法が考えられる。この手法を用いて、凝固速度や二相の体積分率を制御することにより層状あるいは繊維状複相材料を作り込み、高温強度の急激な低下を防ぎながら異相界面の存在によって常温靱性の向上を達成し得る可能性がある。

我々はこの一方向溶融凝固法によりセラミックスあるいは高融点遷移金属シリサイドを強化相としたMoSi₂基複相材料を作製し、その組織と機械的性質の関係を調べ、実用化への見通しを探った。靱性、強度に及ぼす強化相の種類、またその形態の影響を考慮してMo-Si-M (Mは第3元素)系三元状態図を調べた結果、以下の4つの強化相を選択した。MoSi₂はセラミックスのSiCとは共晶反応(図2-1-1; Tilly, Lofvander and Levi 1992)、他の遷移金属シリサイドとはMo(Si, Al)₂(六方晶C40型ダイシリサイド)と包晶反応(図2-1-2; Guzei 1993)、Mo₅Si₃(正方晶D8m型5-3シリサイド)、

CoSi₂(立方晶C1型ダイシリサイド)と共晶反応

(Skolozdra, Gkadyshvskiy and Yarkolyuk 1966)

を経て複相組織を形成することが判明した。そこでこれらの一方向凝固組織の凝固速度依存性や二相の方位関係を明らかにすると共に、その室温韌性、高温強度を測定し、一方向熔融凝固組織の特徴と機械的性質に及ぼす影響を考察する。その結果、MoSi₂基複相材料作製に対しての一方向熔融凝固法の有用性や問題点を検討する。

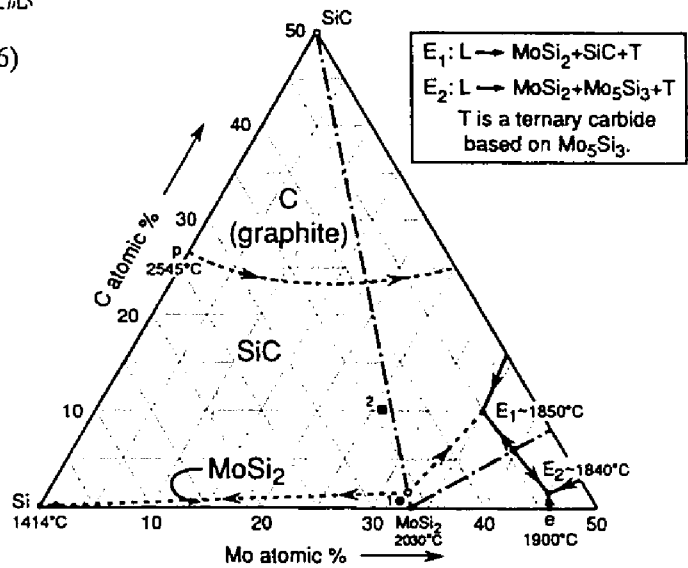


図2-1-1 Mo-Si-C三元系状態図の液相線投影図

2-2. MoSi₂基複相材料の作製と凝固組織の観察及びその機械的性質の評価方法

緒言でも述べたようにMoSi₂/SiC(B3)、

MoSi₂/ Mo(Si,Al)₂(C40)、 MoSi₂/ Mo₅Si₃

(D8m)と MoSi₂/ CoSi₂(C1)の 4つのMoSi₂

基複相材料を選択した。全ての複相材料は各々表2-2-1に示す二相の体積分率を有するように高純度金属を秤量後、

アーク溶解にて直径約10mm、長さ約80mmの棒状の母材を作製した。一方向

熔融凝固は光学式浮遊帯域熔融装置

(FZ-SS35WV、以下FZと呼ぶ)を用いて

表2-2-1に示すような凝固速度によりアルゴン雰囲気中で行った。MoSi₂/CoSi₂に関しては共晶組成がCoSi₂側に極めて近く、MoSi₂とCoSi₂との融点の差が大きいためFZ法による一方向凝固は不可能であったため、アーク溶解にて得た母材を試料とした。一方向凝固組織は凝固方向に垂直、

平行な二断面を光学顕微鏡を用いて観察し、強化相の形状を決定した。また、電子顕微鏡を用いて二相の方位関係を決定した。室温韌性は半経験法であるインデンテーション・フラクチャー(IF)法(Quinn, Salem, Bar-on, Cho, Foley and Fang 1992, Miyoshi, Sagawa and Sassa 1989, Nihara,

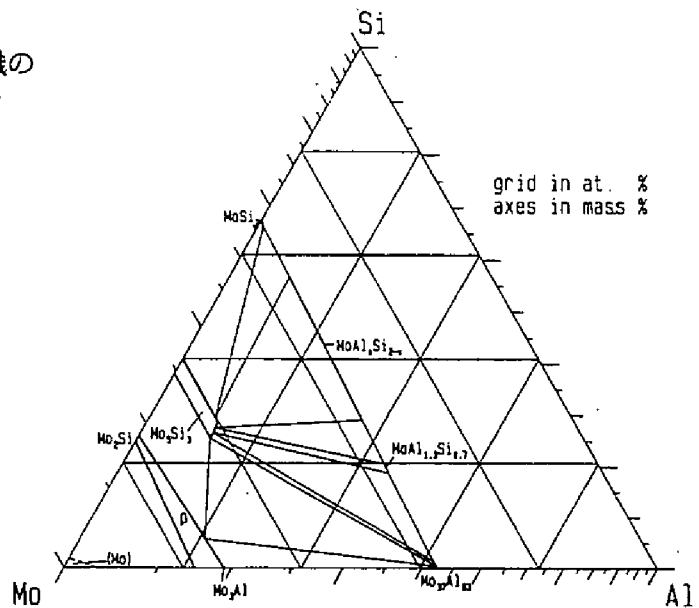


図2-1-2 Mo-Si-Al三元系1600°Cの等温状態図

表2-2-1 MoSi₂基複相材料の二相の体積分率と凝固条件

MoSi ₂ 基複相材料	共晶組成	二相の体積分率	凝固速度
MoSi ₂ /SiC	3vol.%SiC	3vol.%SiC	10mm/h
		10vol.%SiC	50mm/h
		20vol.%SiC	100mm/h
MoSi ₂ /Mo ₅ Si ₃	42.9vol.%Mo ₅ Si ₃	42.9vol.%Mo ₅ Si ₃	10mm/h 50mm/h
MoSi ₂ /CoSi ₂		20vol.%CoSi ₂ 30vol.%CoSi ₂	
MoSi ₂ /Mo(Si,Al) ₂		24.5vol.%Mo(Si,Al) ₂	50mm/h
		43.0vol.%Mo(Si,Al) ₂	100mm/h

Morena and Hasselman 1982)を使って評価した。1.75x1.75x5mm³の試片を用いて歪速度 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、1000°C~1500°Cの温度領域で圧縮試験を行い、高温強度を得た。圧痕周辺の変形組織の観察には光学顕微鏡と走査電子顕微鏡を用い、圧縮変形組織の観察には電子顕微鏡を用いた。

2-3. 実験結果

2-3-1. MoSi₂基複相材料の一方向凝固組織

一方向熔融凝固法により得た3つのMoSi₂基複相材料とアーク溶解により作製したMoSi₂/CoSi₂複相材料の凝固組織を図2-3-1に示す。図2-3-1に示す凝固組織は一方向熔融凝固組織の場合それぞれ成長方向に垂直な断面、アーク溶解により作製したCoSi₂との複相材料では水冷ハースに平行な断面である。それぞれの第二相の体積分率は3vol.%SiC、42.9vol.%Mo₅Si₃、24.5vol.%Mo(Si,Al)₂と20vol.%CoSi₂である。また、一方向凝固組織の中で、共晶組織のMoSi₂/SiC、MoSi₂/Mo₅Si₃複相組織は凝固速度の増加に従って組織が微細化している。一方、包晶組織であるMoSi₂/Mo(Si,Al)₂複相組織では顕著な組織の凝固速度依存性は見られなかった。アーク溶

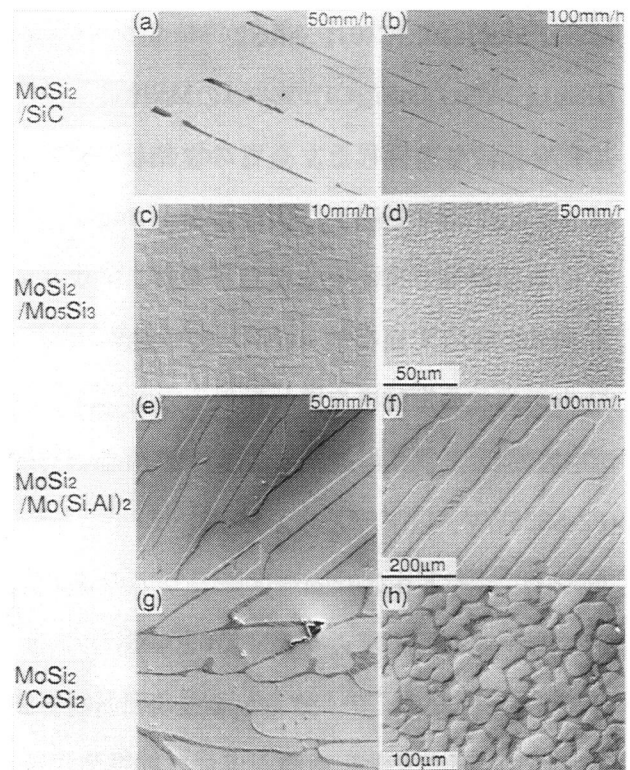


図2-3-1 MoSi₂基複相材料の一方向熔融凝固組織

解により作製した CoSi_2 との複相材料では、水冷ハースにより急冷が一方向に起こったと思われるボタン試料の底部では図2-3-1(g)のように一方向に整列したセル組織が、またボタン試料の縁部では図2-3-1(f)のような粒状組織が観察された。各々の第二相の形状は以下に示す二面解析の結果、共晶組織では SiC と Mo_5Si_3 の形状が各々板状、スクリプトラメラ構造、包晶組織である $\text{MoSi}_2/\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 複相組織の $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ の形状は層状であった。図2-3-2は MoSi_2/SiC 複相材を3種の凝固速度で一方向溶融凝固した時の二面解析の結果を示している。各々上側の図は成長方向に垂直、下側は平行な断面である。この結果は強化相 SiC の形状が板状であることを示唆している。 MoSi_2/SiC 複相組織では組成が共晶組成より SiC 側に偏位すると、図2-3-3に示すように塊状の初晶 SiC が出現するが、一方向に整列した共晶組織に変化はなかった。包晶反応により生じる $\text{MoSi}_2/\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 複相組織では図2-3-4に示すように $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ の形状は層状で、 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ の増加に従い層状組織中の $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 層厚さの増大が見られる。ある程度 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ が増加すると層状組織は結晶の縁部のみに形成され、芯部では MoSi_2 と $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ がセル構造を形成するようになる。以上の結果を表2-3-1にまとめて示す。

表 2-3-1 MoSi_2 基複相材料の凝固組織の特徴

MoSi ₂ 基 複相材料	強化相 の形状	凝固速度依存性 (凝固速度の増加に従い)	組成依存性
MoSi ₂ /SiC	板状	SiC板は細くなる SiC板の間隔は狭くなる	共晶組成よりSiCが増加するに従い、塊状の初晶SiCの大きさ、体積分率が增加する
MoSi ₂ /Mo ₅ Si ₃	スクリプト ラメラ構造	スクリプト・ラメラ構造が 微細化する	
MoSi ₂ /Mo(Si,Al) ₂	層状	あまり変化なし 若干層間隔が狭くなる	第2相が増加するにつれ、その層は厚く、層間隔は狭くなる 43vol.%Mo(Si,Al) ₂ では結晶の縁部は層状、芯部はセル状構造
MoSi ₂ /CoSi ₂	セル状		あまり変化なし

2-3-2. 一方向凝固組織中の二相間の方位関係

2-3-3章で述べるが、一方向凝固組織では母相 MoSi_2 に特定の優先へき界面が存在するため、破壊靱性の向上という観点からは優先へき界面と異相界面の幾何学的関係が重要になってくる。そこで、作製した複相材料の二相間の方位関係を明らかにするため、TEM、及びSEMにより方位解析を行った。 MoSi_2 -3vol.% SiC 複相材料の共晶組織のTEM写真と回折図形を図2-3-5に示す。 MoSi_2 を入射ビームに対し[110]方向が平行となるようにセットした時、 SiC は入射ビームに対し

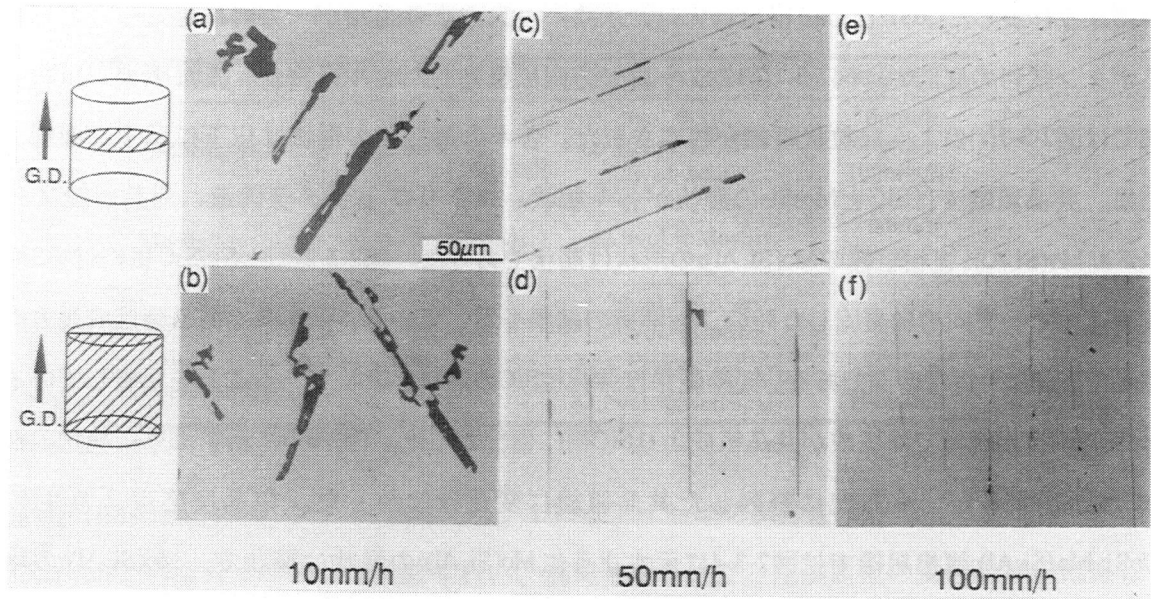


図2-3-2 MoSi₂/SiC複相材料の一方向溶融凝固組織の凝固速度依存性

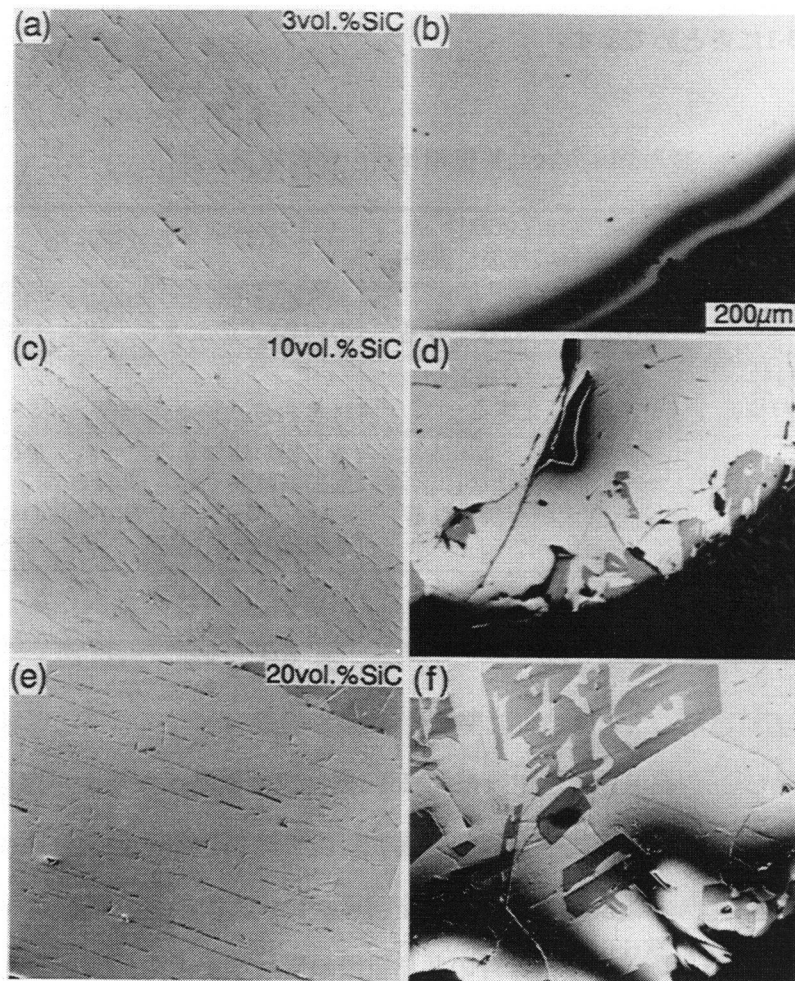


図2-3-3 MoSi₂/SiC複相材料の一方向溶融凝固組織の組成依存性

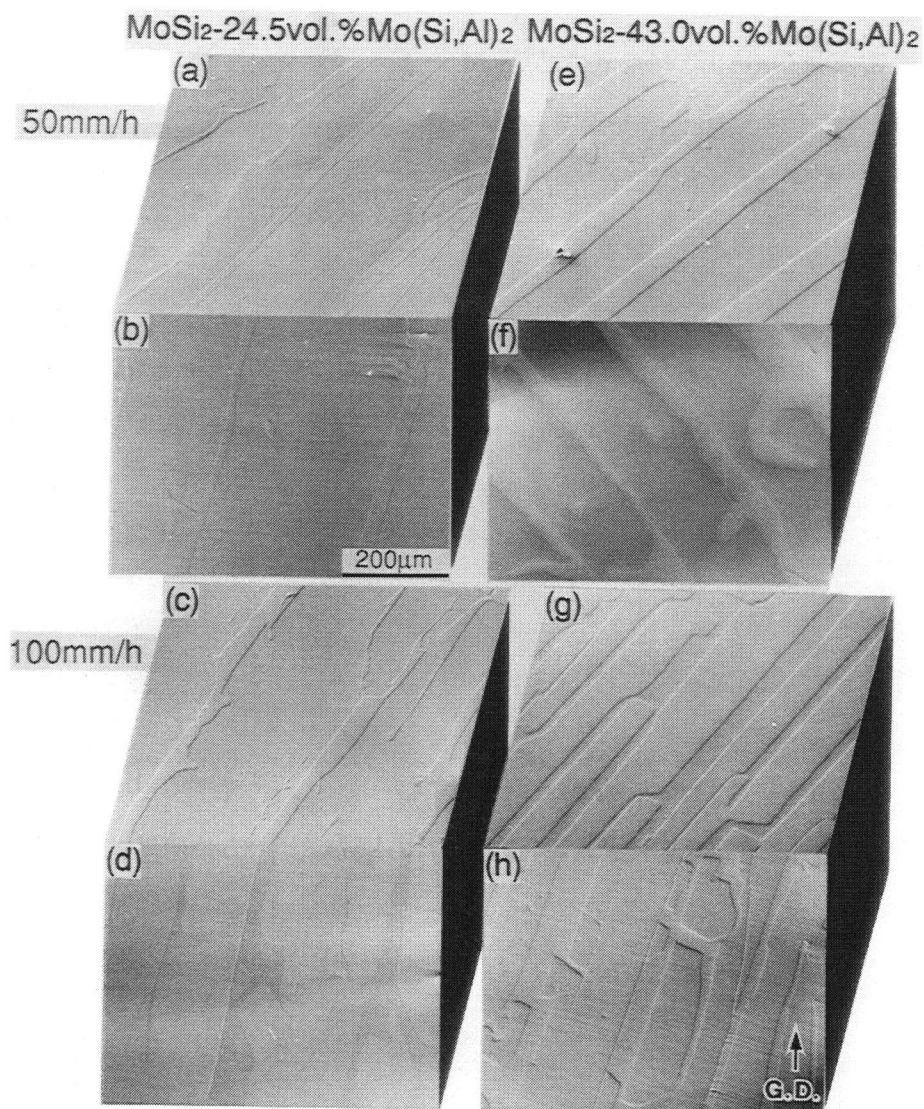


図2-3-4 MoSi₂/Mo(Si,Al)₂複相材料の一方方向凝固組織の凝固速度と組成依存性

ほぼ[112]方向がほぼ平行となる。いろいろな方向への傾斜実験から、二相間の方位関係は(001)MoSi₂//(111)SiC、[110]MoSi₂//[112]SiCで、その界面は(001)MoSi₂面、及び(111)SiCに平行と決定した。ただし、この方位関係から5~10°程偏位したSiC板も多数観察され、この方位関係は厳密なものとは言えない。この界面の高分解能像を図2-3-6に示す。マクロな層界面は各々の低次の面から少し傾いている。これは、整合格子点密度を高くするためにレッジが導入され層界面が少し回転したためであると推測される。界面の整合階段面は確かにMoSi₂の(001)面とSiCの(111)面が平行である。このような階段状となった界面構造は界面における整合格子点密度が最大となる幾何学的な構造として計算機シュミレーションにより予測されている(Rigsbee and Aaronson

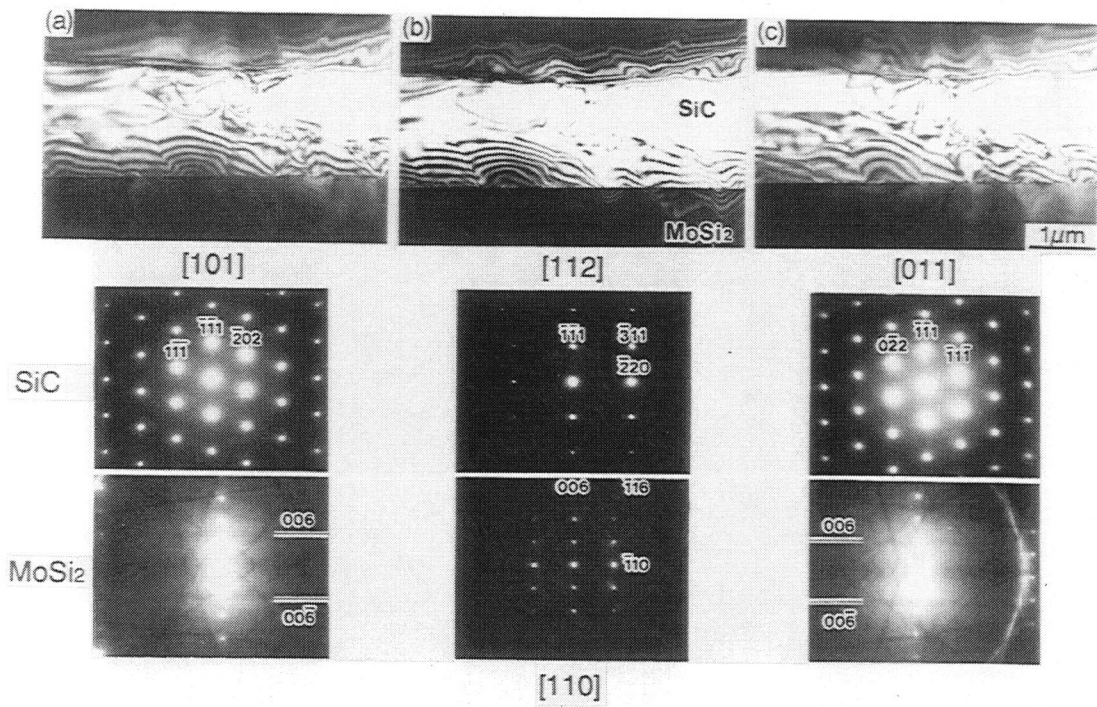


図2-3-5 MoSi₂/SiC複相材料の構造二相の方位関係

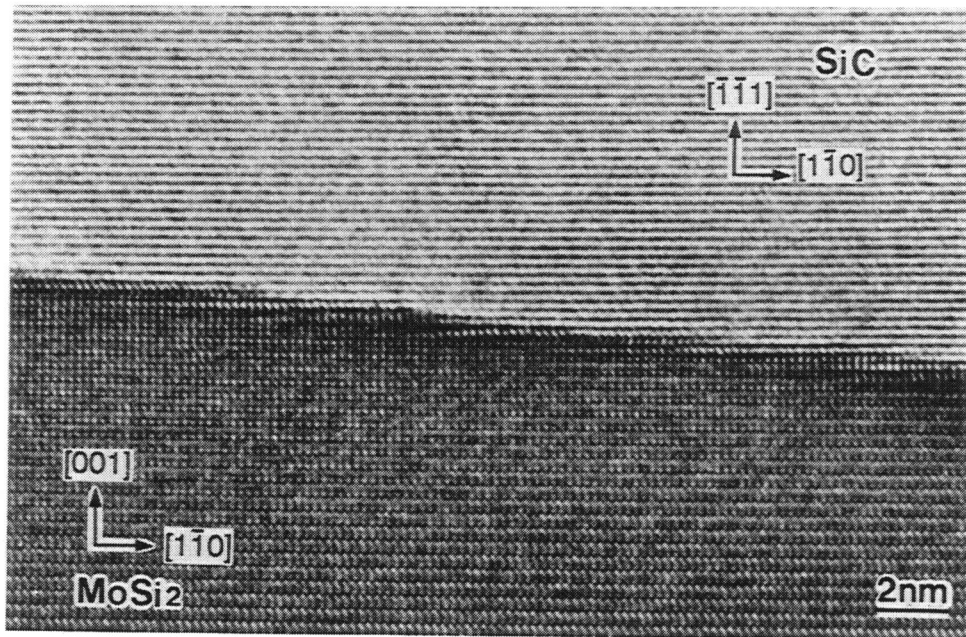


図2-3-6 MoSi₂/SiC複相材料の構造二相界面の高分解能像

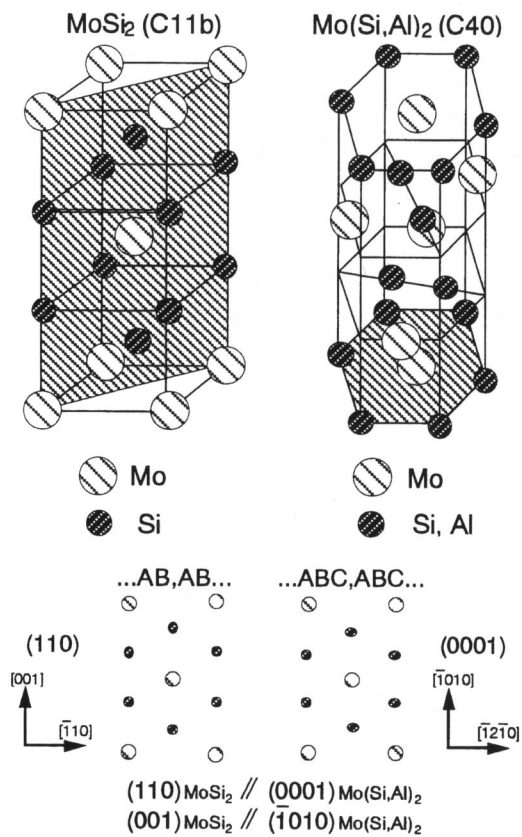


図2-3-7 C11b型結晶構造とC40型結晶構造の類似性

1979)。MoSi₂/Mo(Si,Al)₂複相材料では、正方晶MoSi₂と六方晶Mo(Si,Al)₂の最稠密面がほぼ同じ原子配置を有し(図2-3-7)その面の積層が...AB,AB...か...ABC,ABC...かにより結晶構造が異なる。故に、(110)MoSi₂//(0001)Mo(Si,Al)₂、[001]MoSi₂//[1010]Mo(Si,Al)₂という最稠密面同士が平行になる方位関係(Boettinger, Perepezko and Frankwicz 1992)が現在まで提唱されている。しかし、我々が得た一方向凝固組織では図2-3-8に示すように、入射ビームに対しMoSi₂の[110]方向が平行になるようにセットした時、Mo(Si,Al)₂は[0001]方向からおよそ20°程傾いた方位を示した。上記と同様の傾斜実験の結果、MoSi₂とMo(Si,Al)₂は図2-3-8中のステレオ投影図に示す方位関係を持つことが明らかとなった。

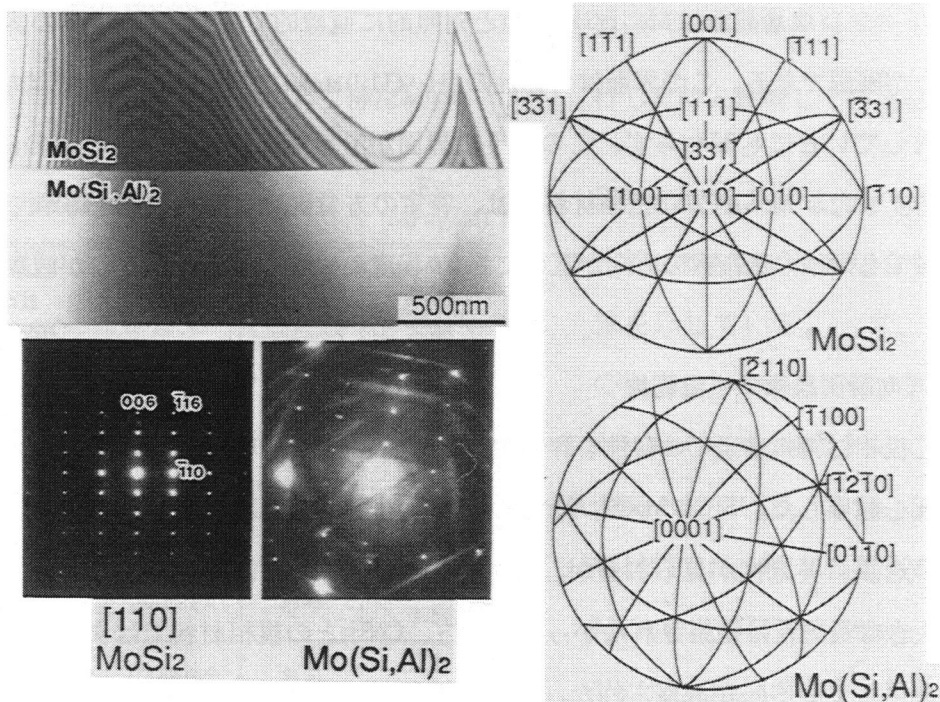


図2-3-8 MoSi₂/Mo(Si,Al)₂複相材料の構造二相の方位関係

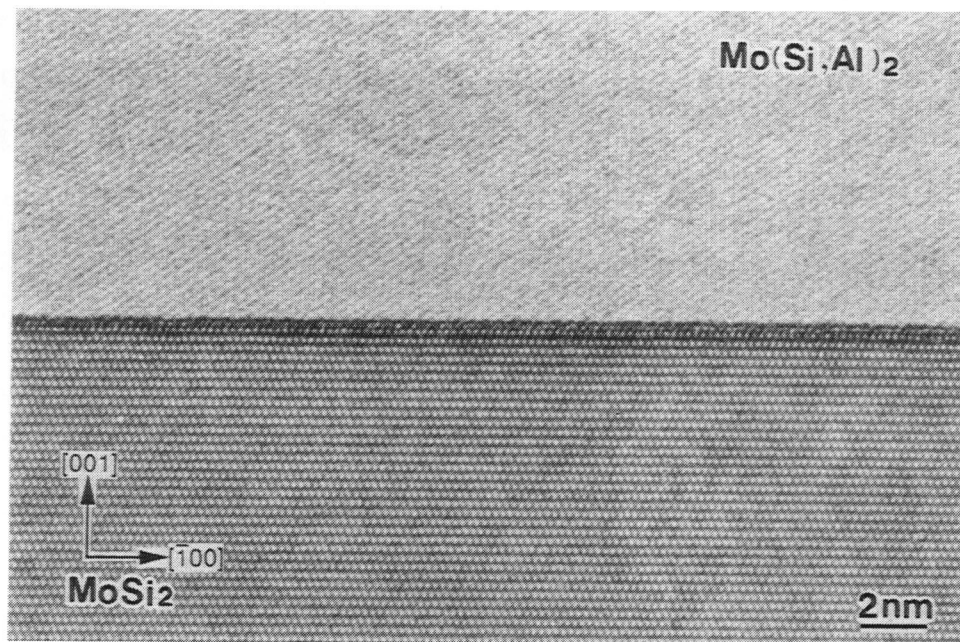


図2-3-9 MoSi₂/Mo(Si,Al)₂複相材料の構造二相界面の高分解能像

TEMでの電子回折図形、及びSEMでの電子チャネリングパターン(ECP)の解析の結果、一方向に整列した層状組織中の全ての結晶粒でこの方位関係が観察された。この界面の高分解能像を図2-3-9に示す。マクロな層界面はMoSi₂/SiC界面と対照的に直線的であり、MoSi₂側の界面は(001)面であることが確認できる。この界面は対称性の良い(110)MoSi₂//(0001)Mo(Si,Al)₂ではなく高次の方位関係を有しているにも関わらず、このように界面が滑らかな直線の良いものになる理由は不明である。また、MoSi₂/CoSi₂複相材料では、特定の方位関係は得られず、また、どの一つの界面をとっても両相の低指数の方向が互いに約10°程度の傾きを有しているのが観察された。

2-3-3. 一方向凝固組織の室温靱性

次にこれら複相材料の室温での靱性を評価するために、図2-3-10に示すように圧痕を導入しクラックの進展を観察した。SiCやMo(Si,Al)₂との複相組織では、組織がそれぞれ板状、層状のためクラックの進展に異方性が見られるが、Mo₅Si₃との複相材料ではスクリプト・ラメラ構造を有するため大きな異方性は観察されなかった。一方、CoSi₂との複相材料ではクラックが異相界面を好んで進展しているのが観察された。異相界面はどの複相材料においてもクラックの進展を偏向したり、阻止しているので異相界面導入により靱性は多少なりとも改善されると言える。

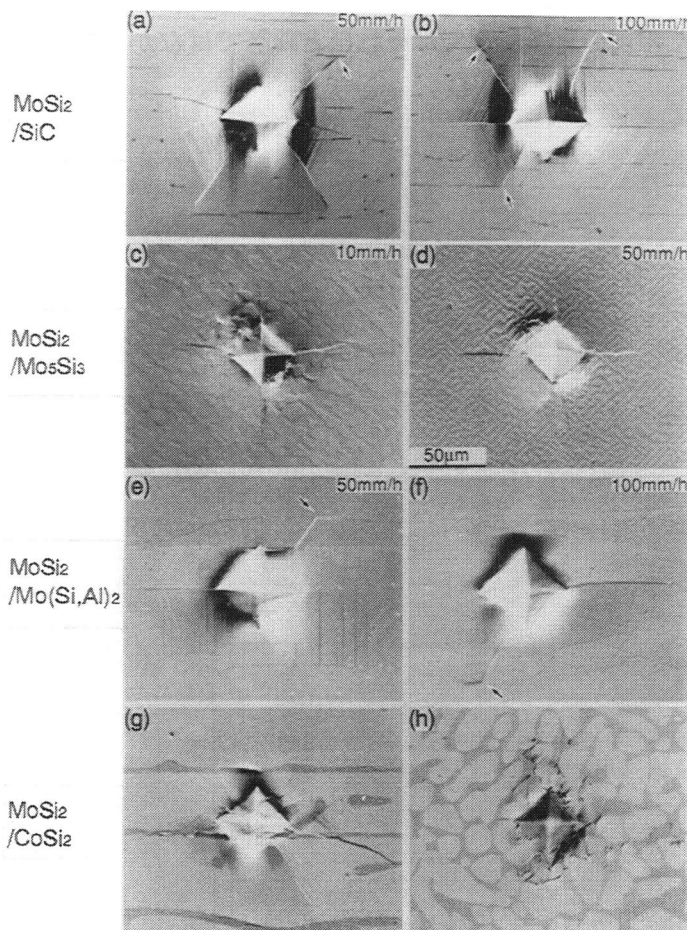


図2-3-10 MoSi₂基複相材料に圧痕を導入した後のクラックの進展

表2-3-2 一方向熔融凝固法により得たMoSi₂基複相材料の破壊靱性値

MoSi ₂ 基複相材料		異方性	K _{IC} (MPa√m)
MoSi ₂ -3vol.%SiC	50mm/h	ある	2.17 2.03
	100mm/h	ある	2.02 1.78
MoSi ₂ -42.9vol.% MoSi ₃	10mm/h	ない	3.15
	50mm/h	ない	2.99
MoSi ₂ -24.5vol.% Mo(Si,Al) ₂	50mm/h	ある	4.87 3.31
	50mm/h	ある	2.58 1.54
MoSi ₂ -43vol.% Mo(Si,Al) ₂	50mm/h	ある	2.49 1.62
	100mm/h	ある	2.49 1.62
MoSi ₂ 単結晶 : (110)		—	1.91

実際に破壊靱性値を評価するために、クラックの長さを c 、圧痕の対角線長さを $2a$ とした時、 c/a が2.5以上の場合はメディアンクラック、2.5未満の場合はパルムクヴィストクラックと考え、各々の評価式(Quinn et al. 1992, Miyoshi et al. 1989, Nihara et al. 1982)を用いて破壊靱性値を計算した。ただし、図2-3-10(a)(b)に見られるようにクラックは圧痕の四隅から発生せず、母相MoSi₂に優先的なへき界面が存在しているが、このへき界面の存在が破壊靱性値に及ぼす影響は考慮せず、クラックの長さを測定し破壊靱性値を計算した。その結果を表2-3-2に示す。SiCとの複相材料ではクラックがSiC板に垂直方向に進展した時は、平行方向に進行した時と比較して破壊靱性値が若干

増加している。また、MoSi₂単結晶と比較してもいずれの場合も若干大きな値を示している。一方、Mo(Si,Al)₂との複相材料では異方性が顕著で、明らかにMo(Si,Al)₂相によって破壊靱性値が向上している。また、MoSi₃との複相材料では、粉末冶金法で作製されたMoSi₂の破壊靱性値(Mason and Van Aken 1993)と同程度の値を示した。破壊靱性値の凝固速度依存性はMoSi₂/MoSi₃、

MoSi₂/SiC複相材料については今回得られた程度の組織変化ではそれほど顕著ではなかった。

2-3-4. MoSi₂-3vol.%SiC複相材料の高温変形

室温靱性とともMoSi₂の最も改善されるべき性質の一つである高温強度を圧縮試験により評価した。試片は母相MoSi₂が単結晶で、かつその中で一方向に揃ったSiC板が最も微細に分散した組織を有するMoSi₂-3vol.%SiC複相材料(凝固速度: 40mm/h)を用いた。圧縮方位としてはSiC板が圧縮軸に平行となるMoSi₂の[110]方位とした。強度を比較するため同じ方位を有するMoSi₂単結晶についても圧縮試験を行った。図2-3-11に[110]方位を有するMoSi₂-3vol.%SiC複相材料とMoSi₂単結晶の降伏応力の温度依存性を示す。1100°Cまでの比較的低温では、MoSi₂単結晶の降

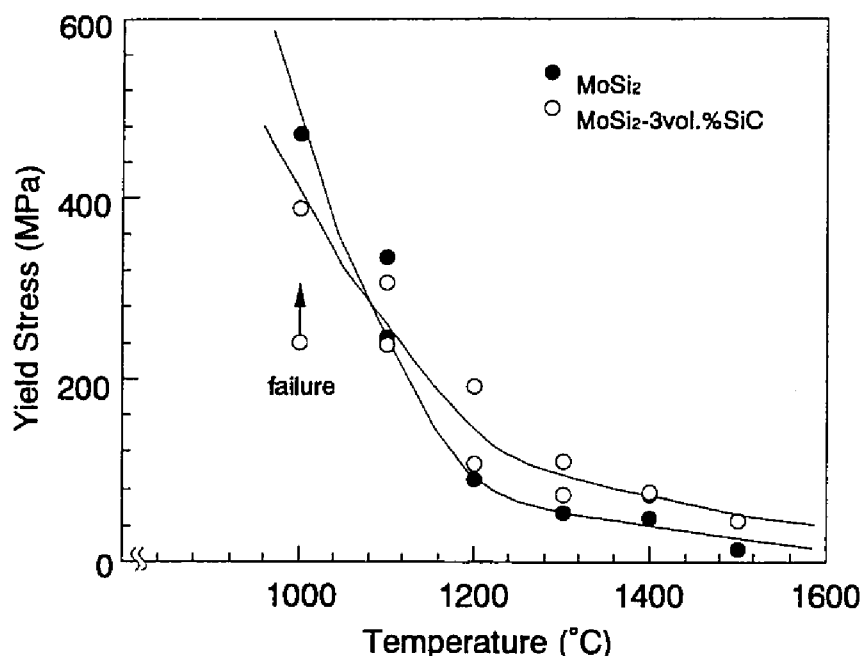


図2-3-11 MoSi₂単結晶とMoSi₂-3vol.%SiC複相材料の降伏応力の温度依存性

伏応力と比較して複相材料のそれはあまり変化がないが、1200°C以上の高温では複相材料の降伏応力は単結晶のそれよりも高く、その比は1200°Cから1500°Cへ温度上昇とともに二倍から三倍へと増加している。図2-3-12に1200°Cで変形した試片で観察されたすべり線を示す。二面解析の結果、複相材料、単結晶ともに{101}面のすべりが観察された。1000°C以上の他の温度でも同様のすべり面が観察された。このすべり面は馬越ら(Umakoshi, Sakagami, Hirano and Yamane 1990)による単結晶の研究では観察されていないが、最近、Mitchellら(Mitchell and Maloy 1993)に

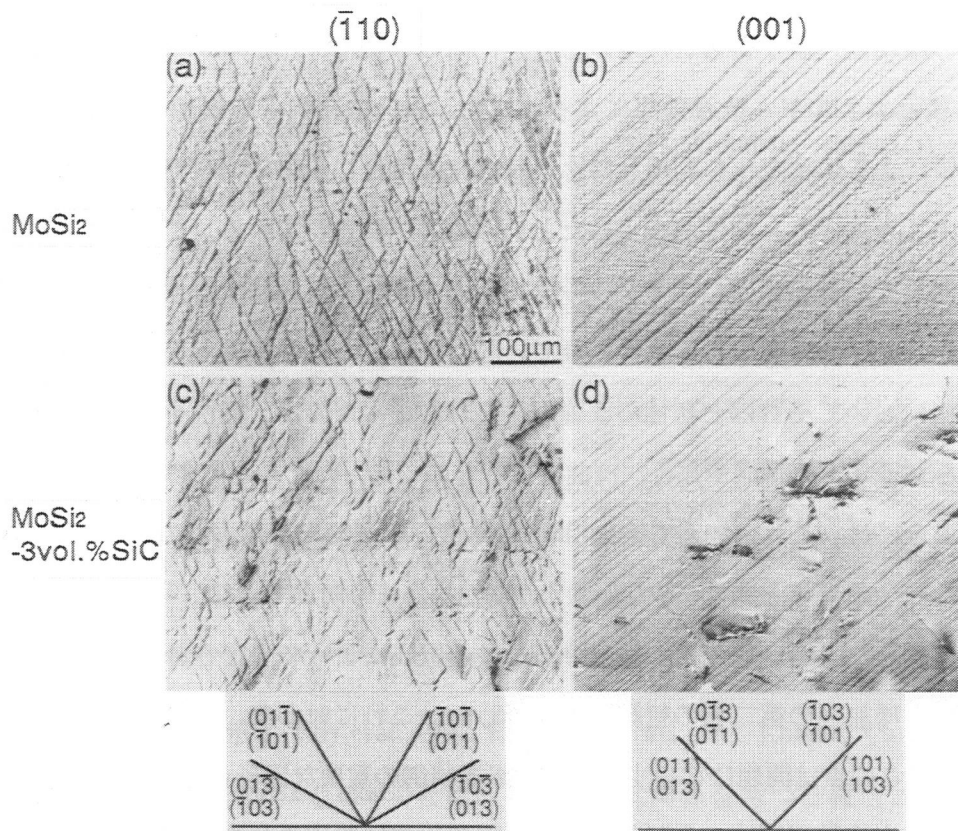


図2-3-12 MoSi₂単結晶とMoSi₂-3vol.%SiC複相材料において1200°Cで観察されたすべり線

より最も容易なすべり系として観察されている。複相材料ではすべり線がSiC板で止められているのがよく観察され、マクロ的に見てSiC板はすべりあるいは上昇運動など転位運動の抵抗になっていると考えられる。またカーボンのMoSi₂への固溶も考えられ、これらにより複相材料の高温強度が増大しているものと考えられる。

2-4. 考察

2-4-1. 一方向凝固材料における室温靱性の改善

2-3-3章で一方向凝固材料の室温破壊靱性値をIF法を用いて計算したが、強化相がSiCの場合で約2MPa√m、最も改善されたMo(Si,Al)₂の場合で約5MPa√mであった。これらの結果に対して、粉末冶金法で作製した複合材では表2-4-1に示すように

表2-4-1 粉末冶金法により得たMoSi₂基複合材料の破壊靱性値

強化相	K _{IC} (MPa√m)
連続繊維	> 15
粒状Ta	10
粒状ZrO ₂	7.8
微細な板状20vol.%SiC	8.2
微細な粒状20vol.%SiC	8
ひげ状SiC	4.4
粒状SiC	4

劇的な改善が得られた例もある(Petrovic 1993, Vasudevan and Petrovic 1992)。最も高い $15\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上という破壊靱性値が得られた連続繊維強化相との複相材料(Petrovic 1993)では繊維架橋による荷重転移とエネルギー散逸効果により、また、 ZrO_2 強化相との複相材料(Petrovic 1993)では ZrO_2 の変態による体積変化を利用してクラック先端付近に圧縮応力を発生させクラックの進展を阻止することにより、靱性が向上したという報告がなされている。これら劇的に靱性が向上した例に対して、異相界面によるクラックの偏向や蛇行、湾曲によりクラックの進展を阻止する場合は約 $4\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 程度にしか改善されていない。以上の事を踏まえると、今回得られた一方向凝固材料においてそれほど靱性の改善が得られなかったのは、靱性を向上させる機構が異相界面によるクラックの偏向や蛇行、湾曲によるものであったためと考えられる。特にSiCとの複相材料の場合には、これに加えて強化相SiCの体積分率が粉末冶金法での $20\text{vol}\% \text{SiC}$ に比べて共晶組成である $3\text{vol}\% \text{SiC}$ と非常に少ないことが靱性をあまり向上できなかった原因と考えられる。溶融法で作製した場合、強化相の体積分率は共晶組成によって決定され、それ以上体積分率を増加させても増加分の第二相の組織制御は難しい。これに対して、包晶反応を経て形成される複相材料ではこの点は問題にならず、組成が組織制御の重要な因子として利用できる。

また、一方向溶融凝固法で作製した複相材料の母相は粉末冶金法によるそれに比してかなり粗大であるため、ある特定のへき開面で優先的に破断する事が多い。今回の MoSi_2 基複相材料においても優先的なへき開面が観察され、このへき開面と異相界面との幾何学的関係が靱性の改善に重要な因子となっている。SiCや Mo_5Si_3 との複相材ではへき開面と異相界面とが互いに傾いているのに対し、 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ との複相材料ではほぼ垂直になっており、破壊靱性値を比較すると $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ との複相材料のほうが高い。従って、異相界面によるクラックの偏向、蛇行、湾曲、阻止という機構では、へき開面と異相界面とが垂直に近い関係ほど、クラックが進展する過程で異相界面に出会う確率が高いのでより靱性が向上するものと考えられる。

以上の事から、現在の組み合わせの中で靱性を向上させるには、強化相の体積分率を増加させ、凝固組織を微細化する事が望まれる。

2-4-2. 一方向凝固組織の構造二相の方位関係

へき開面と異相界面との幾何学的関係が靱性の改善に重要な因子であり、また高温変形においても転位の運動が母相と第二相の方位関係により制限されると考えられるので、二相の方位関係を明らかにすることは重要である。ここで、我々が観察した方位関係と現在まで報告され

表2-4-2 MoSi₂基複相材料の構造二相の方位関係

MoSi ₂ 基複相材料	報告されている方位関係	観察した方位関係	
MoSi ₂ /SiC	(110)MoSi ₂ //(111)SiC [001]MoSi ₂ //[011]SiC (アークメルト材) 方位関係なし	(001)MoSi ₂ //(111)SiC [110]MoSi ₂ //[110]SiC	界面はMoSi ₂ が(001), SiCが(111) 報告されている方位関係は母相と初晶SiCとの間で見られた。 観察された方位関係は厳密なものではない。
MoSi ₂ /Mo ₅ Si ₃	(110)MoSi ₂ //(110)Mo ₅ Si ₃ [001]MoSi ₂ //[110]Mo ₅ Si ₃ (一方向凝固材)		界面はMoSi ₂ が(001), Mo ₅ Si ₃ が(110)
MoSi ₂ /Mo(Si,Al) ₂	(110)MoSi ₂ //(0001)Mo(Si,Al) ₂ (001)MoSi ₂ //(1010)Mo(Si,Al) ₂ (アークメルト材)	高指数を伴う方位関係 (図2-3-8参照)	界面はMoSi ₂ が(001), Mo(Si,Al) ₂ が高次の面 二相の低指数の方向が約10°の角度を持つ。
MoSi ₂ /CoSi ₂		方位関係なし	全て同じ方位関係ではない。 界面はCoSi ₂ が{001}, MoSi ₂ が(001)面に近い高次の面 観察された二相の方向関係は全て低指数のものではない。

ている方位関係を表2-4-2に示す(Tilly et al. 1992, Feng and Michel 1993, Kungm, Chang and Gibala 1992, Boettinger et al. 1992)。MoSi₂とMo₅Si₃とは低指数の方位関係を持つと報告されているが(Kungm et al. 1992)、MoSi₂とSiCやMo(Si,Al)₂の間には低指数の方位関係からの数度の偏位が観察された。また、アークメルト材と一方向凝固材とでは方位関係に違いが生じるようである。これらは、鉄鋼における相変態やNi-Al-Mo系共晶合金の一方向凝固組織において、良く知られた晶癖面が最密面である{111}_{fcc}//{110}_{bcc}の関係ではなく、可能性の最も低いBainの関係が出現している例にもみられるように(根本 1983)、一方向凝固法が界面選択の自由度に制約された結晶成長方法であるためと考えられる。界面選択の自由度の制約としては、組織の晶癖面が相の成長機構に支配されたり、結晶表面へのエピタクシャル成長が起こる事等が考えられる。我々が得た一方向凝固材料で観察された構造二相の方位関係は、アークメルト材でみられた最密面同士が平行であるような低指数の方位関係ではなく、界面選択の自由度に制約された中で界面での整合格子点密度が最も高い界面を選択して結晶が成長した結果得られたと考えられる。

また、全ての一方向凝固複相材料の母相MoSi₂の界面は(001)面であった。この理由については不明であるが、様々な晶癖面を持つ強化相との複合化の中で、常に界面が(001)面であると言うことは母相MoSi₂の成長機構に原因があると考えられる。

2-5. 結言

本研究では、超高温構造材料の候補材料の一つである MoSi_2 に着目し、その低温での低い破壊靱性と高温での強度の急激な減少を同時に改善するため、組織制御が可能な一方向溶融凝固法を用い常温靱性及び高温強度を改善した複合材料を得ようと試みた。

1. 室温靱性の改善：粉末冶金法で作製した複合材料ほど改善されなかった。これは、靱性向上の機構がクラックの偏向、蛇行、湾曲に限られる事と、強化相の体積分率が共晶組成により決定されその体積分率が少ない事に起因すると考えられる。また、母相が粗大粒であるため、優先的なへき開面と位相界面の幾何学的関係が破壊靱性値に影響を与えるようだ。その結果、へき開面と異相界面とが垂直に近い $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ との複相材料で最も大きい破壊靱性値が得られた。
2. 一方向凝固組織の特徴：どの MoSi_2 基複相材料でも MoSi_2 の界面は(001)面である。一方向凝固組織では界面の整合格子点密度が高くなるように方位関係が選択される。
3. 高温強度の改善：強度改善の機構についてはまだ明らかではないが、低指数の方位関係を持たない関係が多いため、強化相がすべり運動の抵抗になり強度が改善されると考えられる。

以上のように、一方向溶融凝固法により作製した MoSi_2 基複相材料では、かなり高温強度が増大するが、室温での破壊靱性値の向上はさほど大きくない。これを向上させるには、強化相の体積分率を増大し、微細に分散させる方策の開発が肝要と思われる。

参考文献

- Bhattacharya A.K. and Petrovic J.J., 1991, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2701.
- Boettinger W.J., Perepezko J.H. and Frankwicz P.S., 1992, *Mater. Sci. Eng.*, A155, 33.
- Feng C.R. and Michel D.J., 1993, *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys V*, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 288, edited by I. Baker, R. Darolia, J.D. Whittenberger and M.H. Yoo (Pittsburgh, PA, Materials Research Society), p. 1051.
- Gac F.D. and Petrovic J.J., 1985, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, C200.
- Guzel L.S., 1993, *Ternary alloys : a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams / edited by G. Petzow and G. Effenberg, Weinheim ; New York : VCH, vol. 7, 225.*
- Kungu H., Chang H. and Gibala R., 1992, *Structure and Properties of Interfaces in Materials*, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 238, edited by W.A.T. Clark, U. Dahmen and C.L.

- Briant (Pittsburgh, PA, Materials Research Society), p. 599.
- Maloy S., Heuer A.H., Lewandowski J.J. and Petrovic J.J., 1991, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2704.
- Mason D.P. and Van Aken D.C., 1993, *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys V*, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol 288, edited by I. Baker, R. Darolia, J.D. Whittenberger and M.H. Yoo (Pittsburgh, PA, Materials Research Society), p. 1129.
- Mitchell T.E. and Maloy S.A., 1993, *Critical Issues in the Development of High Temperature Structural Materials* / edited by N. S. Stoloff, D. J. Duquette and A. F. Giamei, The Minerals, Metals & Materials Society, 279.
- 根本 実, 1983, *日本金属学会会報*, 22, 2, 132.
- Miyoshi T., Sagawa N. and Sassa T., 1989, *Trans. Jap. Soc. Mech. Eng.*, 51A, 2489.
- Nihara K., Morena R. and Hasselman D.P.H., 1982, *J. Mater. Sci. Letter*, 1, 13.
- Petrovic J.J., 1993, *MRS Bull.*, July, 35.
- Quinn G.D., Salem J., Bar-on I., Cho K., Foley M. and Fang H., 1992, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 97, 579.
- Richardson K.K. and Freitag D.W., 1991, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12, 1679.
- Rigsbee J.M. and Aaronson H.I., 1979, *Acta Metall. Mater.*, 27, 351.
- Skolozdra R.V., Gkadysheskiy E.I. and Yarkolyuk Ya.P., 1966, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Metally*, 5, 80.
- Tilly J., Lofvander J.P.A. and Levi C.G., 1992, *Intermetallic Matrix Composites II*, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 273, edited by D.B. Miracle, D.L. Anton and J.A. Graves (Pittsburgh, PA, Materials Research Society), p. 295.
- Umakoshi Y., Sakagami T., Hirano T. and Yamane T., 1990, *Acta Metall. Mater.*, 38, 909.
- Vasudevan A.K. and Petrovic J.J., 1992, *Mater. Sci. Eng.*, A155, 1.

3. MoSi₂単結晶の結晶塑性

3-1. 緒言

MoSi₂は以下に示す優れた性質を具備しているため次世代の超高温構造材料の一候補材料として注目されている。MoSi₂は高い融点(2020°C)を有し、Ni基のスーパーアロイと比較して軽量(6.24 g/cm³)で、高温での耐酸化性にも非常に優れている。金属材料と同様の電気伝導を示しかつNi基のスーパーアロイやSiC等と同様の高い熱伝導率を示す。また、熱膨張係数もNiAlやTiAlに比べてはるかに小さく、種々のセラミックス強化相との化学的安定性にも優れている。このようにMoSi₂は多くの優れた性質を有している反面、構造材料として改善されるべき問題点も多く併せ有している。1000°C以下の温度域でMoSi₂は脆性的に挙動し室温での破壊靱性値は約3 MPa√m (Petrovic and Vasudevan 1992, Vasudevan and Petrovic 1992)と低い。1000°C付近に延性-脆性遷移温度が存在するにもかかわらず、1000°C以上の高温では急激にその強度を失う。以上の性質を改善するにはセラミックス等との複合化は不可避であり、最近の研究は機械的性質の改善に最適な強化相の種類やその形態の探索及びその機構解明に焦点が絞られている。いくつかの報告の中では、連続繊維状SiC(Maloy, Heuer, Lewandowski and Petrovic 1991)やZrO₂(Petrovic and Homnell 1990)等との複合化により室温の破壊靱性値が2~5倍に改善された例もある。

このような研究の流れの中、母相であるMoSi₂の機械的性質を理解することも重要である。MoSi₂は図3-1-1に示すように体心正方晶C11b型構造を有する。その空間群はI4/mmmで表わされ、格子定数はa=0.3204nm、c=0.7848nmである。基本的な転位論から考慮して稠密面上の最も短い変位ベクトルを有する転位の活動を予測すると、MoSi₂においては表3-1-1に示すようにそれぞれ0.3204、0.4531、0.4531nm

表3-1-1 MoSi₂の完全転位のバーガス・ベクトル

Burgers Vector	b (nm)	Possible slip planes
<100]	0.3204	{011},{013},{010},{001}
1/2<111]	0.4531	{110},{011}
<110]	0.4531	{110},{001}
1/2<331]	0.7848	{110},{013}
[001]	0.7848	{100},{110}

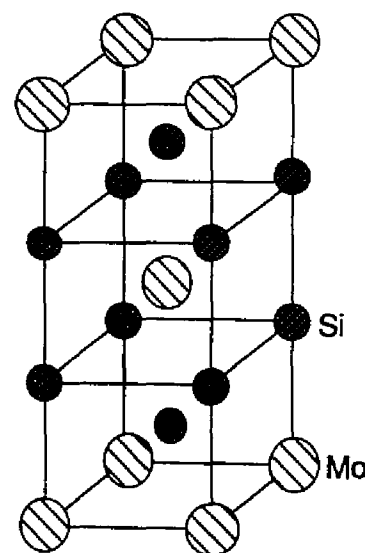


図3-1-1 MoSi₂単結晶の結晶構造

表3-1-2 MoSi₂の完全転位のバーガース・ベクトル

Slip Plane	Stoichiometric (Mo:Si)	Spacing (nm)	Possible Burgers Vectors
{110}	1:2	0.2266	1/2<111>,<110>,1/2<331>,[001]
{013}	1:2	0.2026	<100>,1/2<331>
{010}	1:2	0.1602	<100>,[001]
(001)	1:0 or 0:1	0.1308	<100>,<110>
{011}	1:0 or 0:1	0.0988	<100>,1/2<111>

の<100>、1/2<111>、<110>変位ベクトルの活動が、次に少し長くなるが0.7848nmの1/2<331>と[001]がその候補として予想される。また、それぞれの面間隔と化学量論組成について表3-1-2に示す。最も稠密な面は{110}、{013}面である。従って、{013}<100>、{110}1/2<111>、{110}<110>すべりの活動が予測される。しかし、後述するが実際のすべり系の活動はより複雑である。

現在まで3グループがMoSi₂単結晶の結晶塑性に関する研究を行って来た。最初の系統的な研究はUmakoshi, Sakagami, Hirano and Yamane (1990)によって行われた。彼らの報告によると、MoSi₂単結晶はいかなる方位でも1000°C以上の高温でしか変形しないが、その降伏応力の値は大きく方位に依存している。すなわち、[001]方位近傍で得られた降伏応力の値は他の方位で得られた値よりはるかに大きいという方位依存性が観察された。これは、活動するすべり系の違いにより生じると考えられている。[001]近傍の方位では、CRSSの高いhardタイプの{013}<331>すべりが、

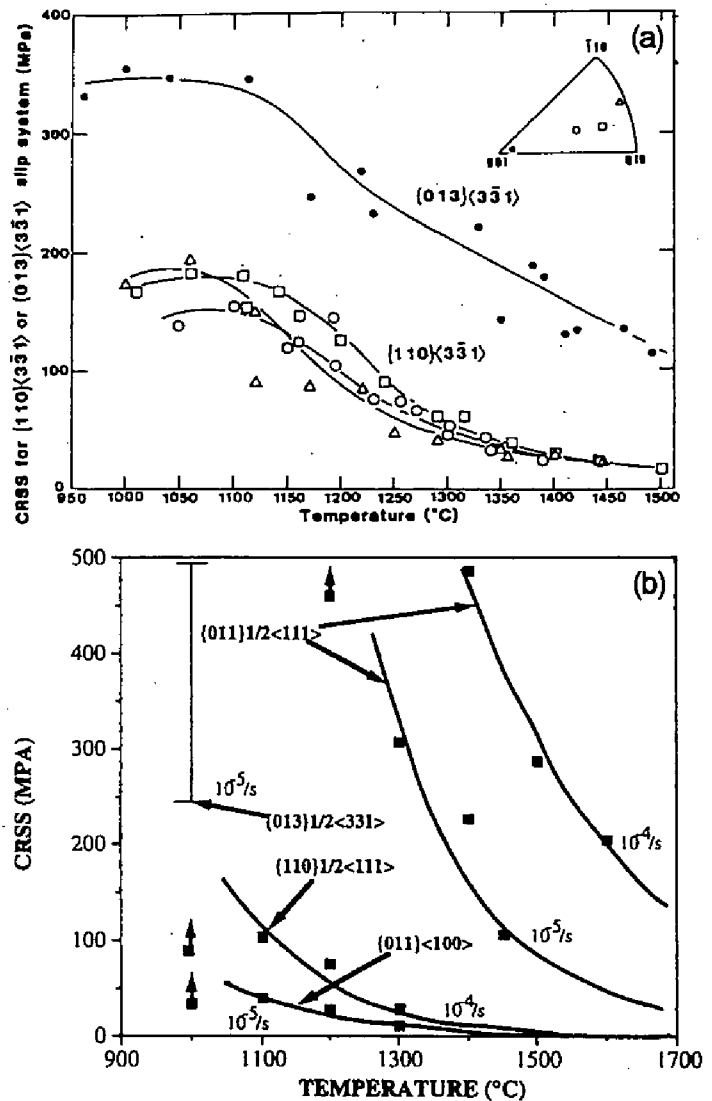


図3-1-2 MoSi₂で観察された各すべり系のCRSSの温度依存性

他の方位ではCRSSの低いeasyタイプの $\{110\}\langle 331 \rangle$ すべりがそれぞれ活動すると報告されている(図3-1-2(a))。Kimura, Nakamura and Hirano (1990)のグループの報告も同様である。一方最近、変形開始温度や降伏応力の方位依存性については上記の2グループと等しいが、活動しているすべり系が異なる報告がMitchell and Maloy (1993), Maloy et al. (1994)によってなされている。彼らは $[001]$ 方位でhardタイプの $\{013\}\langle 331 \rangle$ (1300°C以下)、 $\{011\}\langle 111 \rangle$ (1300°C以上)すべりを、他の方位でeasyタイプの $\{110\}\langle 111 \rangle$ と $\{011\}\langle 100 \rangle$ すべりを同定した(図3-1-2(b))。また、馬越等(1990)はMitchell (1993)、Maloy (1994)等が観察できなかった $\{110\}\langle 331 \rangle$ すべりのCRSSの温度依存性曲線に異常なピークが存在し、この現象がNi₃Al等で見られる異常なCRSSの正の温度依存性と同様にPPVモデル(Paidar, Pope and Vitek 1984)で説明可能なことを示唆している。つまり、 $\{110\}$ 面上で逆位相境界(APB)を挟んで3本に分解している $1/6\langle 331 \rangle$ 部分転位が $\{013\}$ 面上に交差すべりする事により転位は不動化する。この現象が起こる確率は温度増加に従い増加するためCRSSに正の温度依存性が見られる。 $1/6\langle 331 \rangle$ 部分転位の $\{110\}$ 面上から $\{013\}$ 面上への交差すべりは $\{013\}$ 面上のAPBのエネルギーが $\{110\}$ 面上のAPBのエネルギーよりも低いために起こると理解されている。しかし最近、Rao, Dimiduk and Mendiratta (1993)はMoSi₂で考えられる面欠陥のエネルギーをEAM法によって、また各々の転位の弾性エネルギーの角度依存性を異方弾性論によって求めた。その結果、 $\{013\}$ 面上と $\{110\}$ 面上のAPBエネルギーはほぼ等しく、馬越等が考えるほど $1/6\langle 331 \rangle$ 部分転位の $\{110\}$ 面上から $\{013\}$ 面上への交差すべりに対する駆動力は十分ではないと考えられる。

このように活動するすべり系や温度の増加に伴うCRSSの異常な増加の機構に関してはグループによって報告が異なっている。これらの矛盾を明らかにするために、我々はMoSi₂単結晶の降伏応力、流れ応力の歪速度依存性、すべり系や変形組織等を方位及び温度の関数として調べた。

3-2. 実験方法

高純度MoとSiを用いて所望のモル比に秤量後、アルゴン(Ar)雰囲気中でアーク溶解により直径約10mm長さ約80mmの棒状の母材MoSi₂を作製し、アスカル光学式浮遊帯域熔融装置(FZ-SS35WV)を用いてAr雰囲気中、10mm/hの成長速度で単結晶の育成を行った。得られた単結晶中の侵入型不純物C、OとHの濃度はLeco解析により、それぞれ10wtppmC、20wtppmOと1wtppmHであり、また置換型不純物は主にFeとWでせいぜい300wtppmであった。作製した単結晶から所望の方位をX線背面ラウエ法を用いて決定した後、1.7mm×1.7mm×5mmのサイズの圧縮試験片を切り出し、最終的にダイヤモンド研磨により試片表面を仕上げた。

圧縮試験は目的に応じて以下の条件で行った。
 まず、MoS₂単結晶の降伏応力の温度依存性及び活動するすべり系を明らかにするために、現在まで報告されているすべり系のいずれか1つまたは2つのシュミット因子が大きい方位を選択し、-196°Cから1500°Cの温度領域において $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の歪速度でインストロン型試験機を用い圧縮試験を行った。

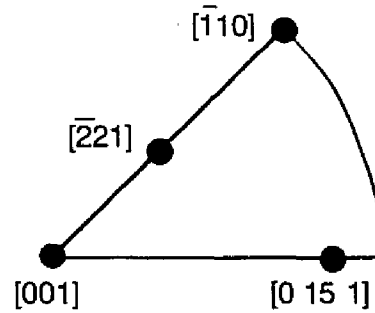


図3-2-1 ステレオ標準三角形と圧縮方位

選択した方位は図3-2-1に示す[001]-[010]- $\bar{[110]}$ 標準三角形内の[0 15 1]、 $\bar{[110]}$ 、 $\bar{[221]}$ と[001]の4つの方位で、それぞれの方位において報告されている各々のすべり系のシュミット因子を表3-2-1に示す。圧縮試験の雰囲気は室温以上では真空中、-100°Cと-196°Cの試験ではそれぞれ液体窒

表3-2-1 報告されている各々のすべり系の4方位におけるシュミット因子

Slip systems	[0 15 1]	$\bar{[110]}$	$\bar{[221]}$	[001]
{110}<111}	0.341	0	0.428	0
{011}<100}	0.060	0.463	0.397	0
{110}<331}	0.478	0	0.247	0
{013}<331}	0.392	0.387	0.276	0.387
{011}<111}	0.417	0.327	0.421	0.327

素で冷やされたメタノール中そして液体窒素中である。また、{110}<111>すべりが観察される[0 15 1]方位の試片を用いて $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ と $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の歪速度で圧縮試験を行うと共に、試験途中で急激に歪速度を $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ から $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ に速くする変形応力の歪速度感受性を求める実験も行った。最後に、降伏応力の方位依存性及びその機構を明らかにするために、上記の4つの方位に加えて[001]-[010]- $\bar{[110]}$ 標準三角形内の[100]と[110]晶帯上の数種の方位を選択し $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の歪速度で圧縮試験を行った。

圧縮試験後、すべり面を決定するために光学顕微鏡を用いて二面解析を行った。すべり面の観察は1300°Cまで可能であるが、それ以上の温度では変形中に生じる表面酸化のためすべり面を決定できなかった。転位組織の観察および転位のバーガース・ベクトル決定を電子顕微鏡(TEM)JEM 2000FXを用いて加速電圧200kVの条件で、また、転位の芯構造の解析を高分解能電子顕微鏡JEM 4000EXを用いて加速電圧300kV下で行った。TEM用の薄膜作製を、所望の方位を有

する100 μm の薄片をディンプルグラインダーによって20 μm まで研磨した後、Arイオン研磨により仕上げる手順で行った。当初、電圧4kV、イオンビーム角度18°、40時間の条件でイオン研磨を行ったが、イオン研磨中に転位などの欠陥にArイオンが混入する事によると思われる歪コントラストが生じるため、電圧6kV、イオンビーム角度15°、10時間の条件に改め、この問題を改善した。

3-3. MoSi₂単結晶の機械的性質と活動するすべり系

3-3-1. 降伏応力の温度依存性

[0151]、 $[\bar{1}10]$ 、 $[\bar{2}21]$ 、[001]の4方位に沿って $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度で変形した時に得られた降伏応力を温度の関数として図3-3-1に示す。降伏応力の値として応力-歪曲線の0.2%耐力を使うこととする。ただし後述するが、[0151]方位、1000°C(図3-3-2(a))で見られる降伏直後のセレーションの発生に伴う急激な応力低下のため圧縮試験が停止した場合においては応力の最大値を降伏応力とした。

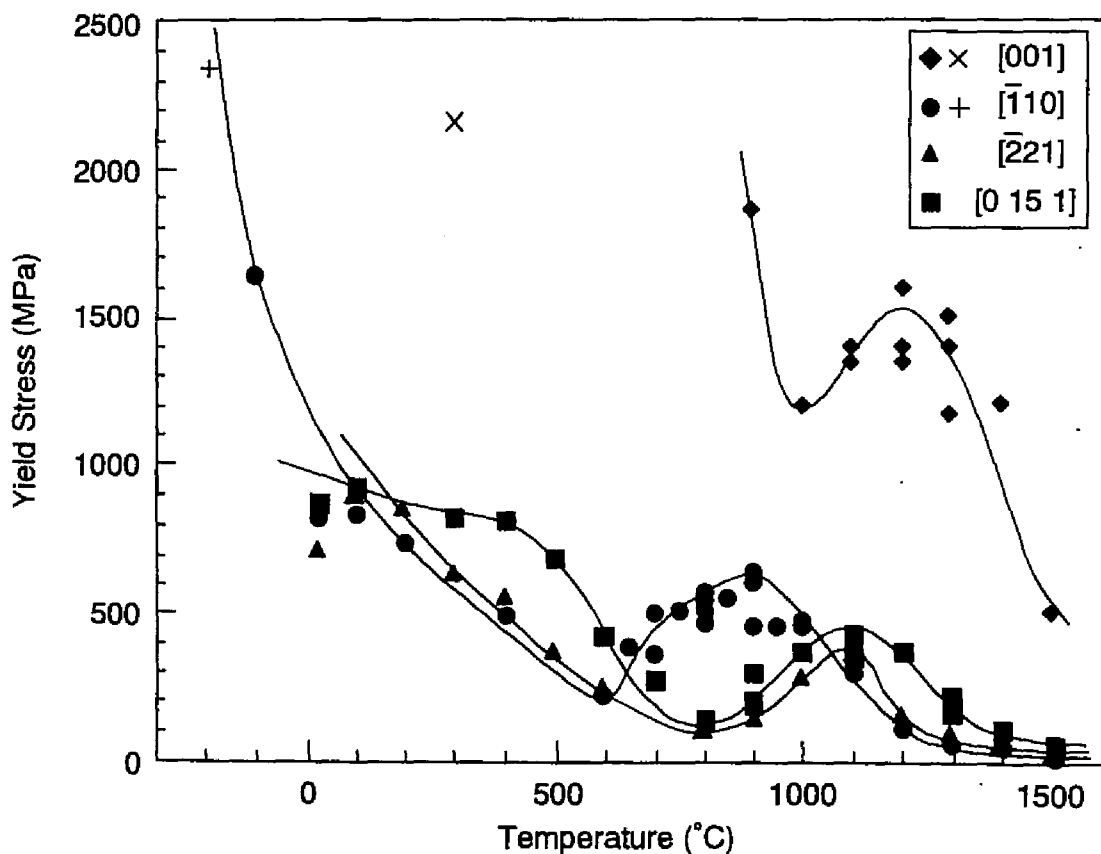


図3-3-1 MoSi₂単結晶単結晶で観察された降伏応力の温度依存性

図3-3-1に見られるように、 $[0\ 15\ 1]$ 、 $[\bar{1}10]$ 、 $[\bar{2}21]$ の3方位では室温付近でさえ塑性変形が可能である。特に、 $[\bar{1}10]$ 方位の試験片は -100°C でさえ塑性変形が可能であった。これはMoSi₂単結晶は 1000°C 以上の高温でしか変形しないというこれまでの報告(Umakoshi et al 1990, Kimura et al 1990, Mitchell and Maloy 1993, Maloy et al 1994)と大きく異なる。一方、 $[001]$ 方位の試験片は 900°C 以上の高温でのみ変形可能となるが、低温では降伏現象を示さず図中のクロスで示される応力で、また $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の温度域でも0.3~5%塑性歪を示した後粉々に破壊される。 $[001]$ 方位の降伏応力は他の方位に比べてはるかに大きい。Mitchell and Maloy (1993)、Maloy et al. (1994)は $1\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ の歪速度では 1300°C 以上の高温でしか変形しないと報告しているが、これは次の章でも述べるが応力-歪曲線に見られる $[001]$ 方位特有の変形のためであると推測される。また、4方位全てにおいて中間温度域で温度の増加に伴って降伏応力が増加するが、その温度域により分割された低温域と高温域では温度上昇に従い降伏応力は減少する。これら降伏応力の正の温度依存性を示す中間温度域とその降伏応力の増加量は方位により異なる。中間温度域は $[0\ 15\ 1]$ 、 $[\bar{2}21]$ 方位では $800\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 、 $[\bar{1}10]$ 方位では $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、 $[001]$ 方位では $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$ である。また、 $[0\ 15\ 1]$ 方位の 400°C 付近で見られる降伏応力の温度依存曲線の折れ曲りは、次の章でも述べるがすべり系の変化を意味する。

3-3-2. 応力-歪曲線とすべり線

$[0\ 15\ 1]$ 、 $[\bar{1}10]$ 、 $[001]$ の3方位に沿って $1\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ の歪速度で変形した時に得られた代表的な応力-歪曲線をそれぞれ図3-3-2(a), (b), (c)に示す。図に示された応力-歪曲線は必ずしも破壊まで変形したものとは限らない。圧縮変形した時一般に、 $[001]$ 方位を除いた全ての方位で 1200°C 以上になると10%以上の塑性歪が得られる。一方、 $[001]$ 方位では 1500°C でさえ降伏後約3%しか変形しない。図3-3-3、3-3-4、3-3-5にはそれぞれ $[0\ 15\ 1]$ 、 $[\bar{1}10]$ 、 $[001]$ の3方位の試験片で観察されたすべり線の温度変化を示す。 900°C 、 $[001]$ 方位のすべり線は約0.3%変形後の観察であるが、他のすべり線観察はいずれも約2%変形後に行った。圧縮軸は図の垂直方向に平行で、 $\{110\}$ 、 $\{011\}$ 、 $\{013\}$ 面のそれぞれに対応する傾きを図の最下部に示した。

図3-3-2(a)に見られるように、 $[0\ 15\ 1]$ 方位で得られた応力-歪曲線は 700°C 以下と 1100°C 以上では滑らかであるのに対し、 $800\sim 1100^{\circ}\text{C}$ の温度域ではセレーションを伴う。 400°C 付近では応力-歪曲線がその温度以下と以上で異なり、すべり系の変化を示唆している。 400°C 以下では図3-3-3(a)、(b) (300°C)に示すように $\{013\}$ 面上のすべりが、 400°C 以上では図3-3-3(c)~(h) (600°C 、

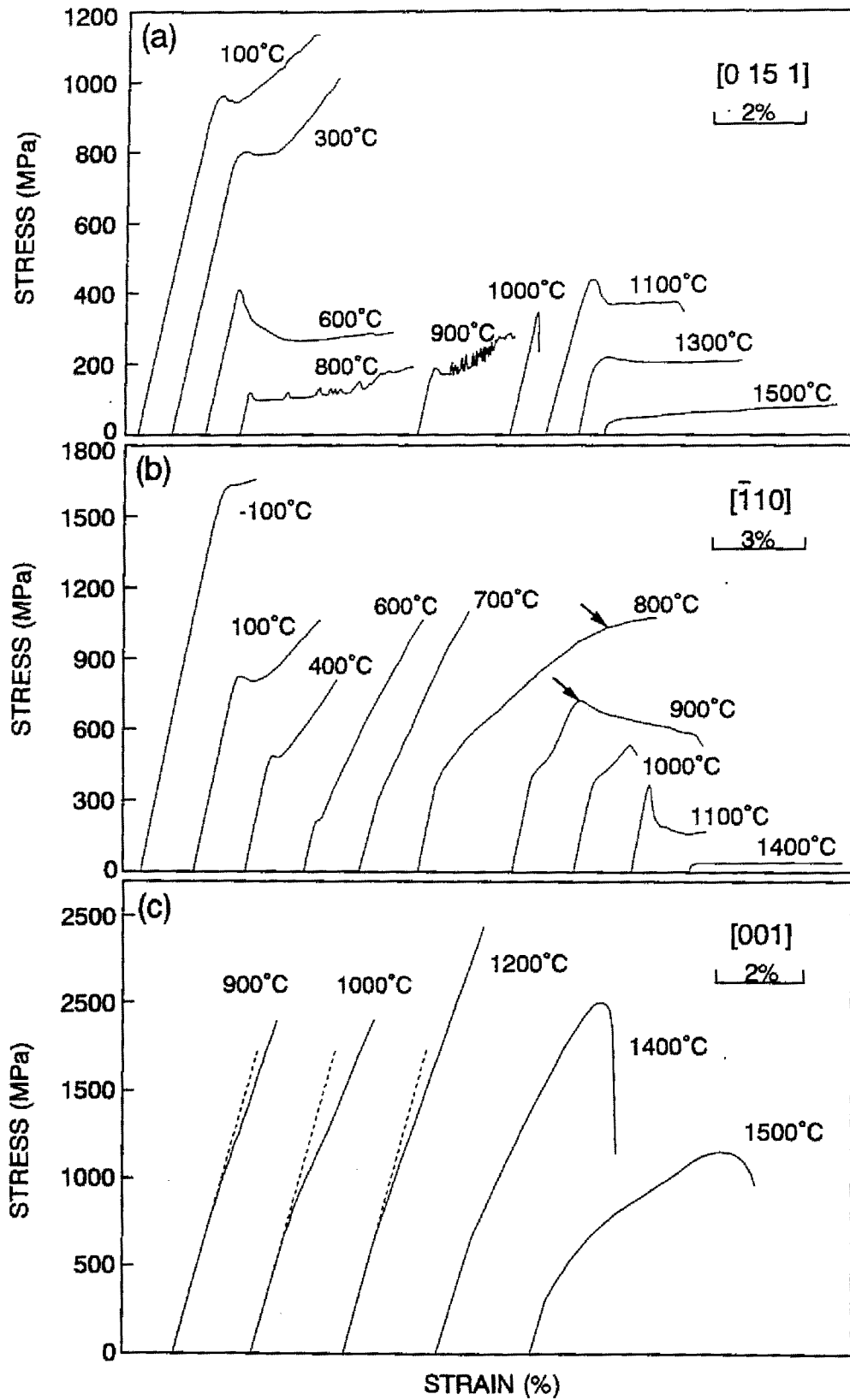


図3-3-2 $[0\ 15\ 1]$ 、 $[\bar{1}10]$ 、 $[001]$ 方位で観察された応力-歪曲線

900°C、1100°C)に示すように{110}面上のすべりが観察された。{013}面上のすべり($T < 400^\circ\text{C}$)の加工硬化率は{110}面上のすべりのそれに比べてはるかに大きい。両すべりとも降伏後の応力低下を伴いその程度は温度の増加に従い減少するが、{110}面上すべりの降伏後の応力低下の割合ははるかに大きい。800~1100°Cの中間温度域では応力-歪曲線にセレーションが見られ、その振幅と周期は温度と共に増大する。800°Cでは、セレーションが試験片破壊まで(8~10%歪)断続的に起こる。900°Cになると降伏後早くから連続的に起こり、その振幅は歪の増加に従って減少する。1000°Cでは降伏直後のセレーションの発生に伴う大きな応力低下のため、試験片破壊による衝撃から機械を守る機構が働き圧縮試験は中断した。図3-3-3(e)、(f)(900°C)に示すようにクラックの発生は認められず、粗大で明確なすべり線が集合した束状のすべり帯が不均一に分布し、それに伴う大きなステップが観察される。これは変形が局所的にかつ急激に起こっている事を示唆している。これら800~1100°Cの中間温度域での応力-歪曲線に見られるセレーションや1000°Cの急激な応力低下は、我々以前の研究者がMoSi₂の1000°C以下での変形を確認できなかった一原因と考えられる。1100°C以上になると、応力-歪曲線も再び滑らかになり、降伏後の応力低下も見られる。その降伏後の応力低下の程度は温度上昇に従って減少する。図3-3-3(g)、(h)に見られるように、すべり線も700°C以下で見られた(図3-3-3(c)、(d))均一に分布した細い線となる。

600~900°Cの中間温度域に降伏応力の異常な増加が見られた $[\bar{1}10]$ 方位では、図3-3-2(b)に示すように中間温度域も含めた全温度域でセレーションなどのない滑らかな応力-歪曲線が観察される。600°C以下では{011}面上のすべりのみにより降伏現象が起こり、図3-3-4(a)、(b)(200°C)に見られるように{011}面上のすべり線は微細なものである。この温度域の応力-歪曲線は降伏後の応力低下を伴い、その割合は温度増加に従って減少する。加工硬化率は図3-3-2(a)に見られた{013}面上のすべりのそれと等しく大きい。600~900°Cの温度域になると降伏応力は温度と共に急激に増加し、特に600~750°Cの温度域の応力-歪曲線で見られる加工硬化率は低温域($T < 600^\circ\text{C}$)のそれに比べてはるかに大きい。この温度域での降伏現象は図3-3-4(c)、(d)(700°C)で見られるように、{011}と{010}面上のすべり両方によって起こる。{011}、{010}面上のすべり線は共に淡く微細で断片的であり、帯状の{011}面上のすべり線は疎らに分布しているのに対し{010}面上のすべり線は均一に分布している。この傾向は温度とともに増加する。900~1000°Cの温度域になると{011}と{013}面上のすべりにより降伏する。{013}面上のすべり線は図3-3-4(e)、(f)(900°C)に示すように微細だが直線的である。また、図中の局所的に分布する粗大なすべり線の集合体は{023}面のすべり線である。800°C以上の温度になると、{023}面上のすべりが応力-歪曲線上の矢印以降の

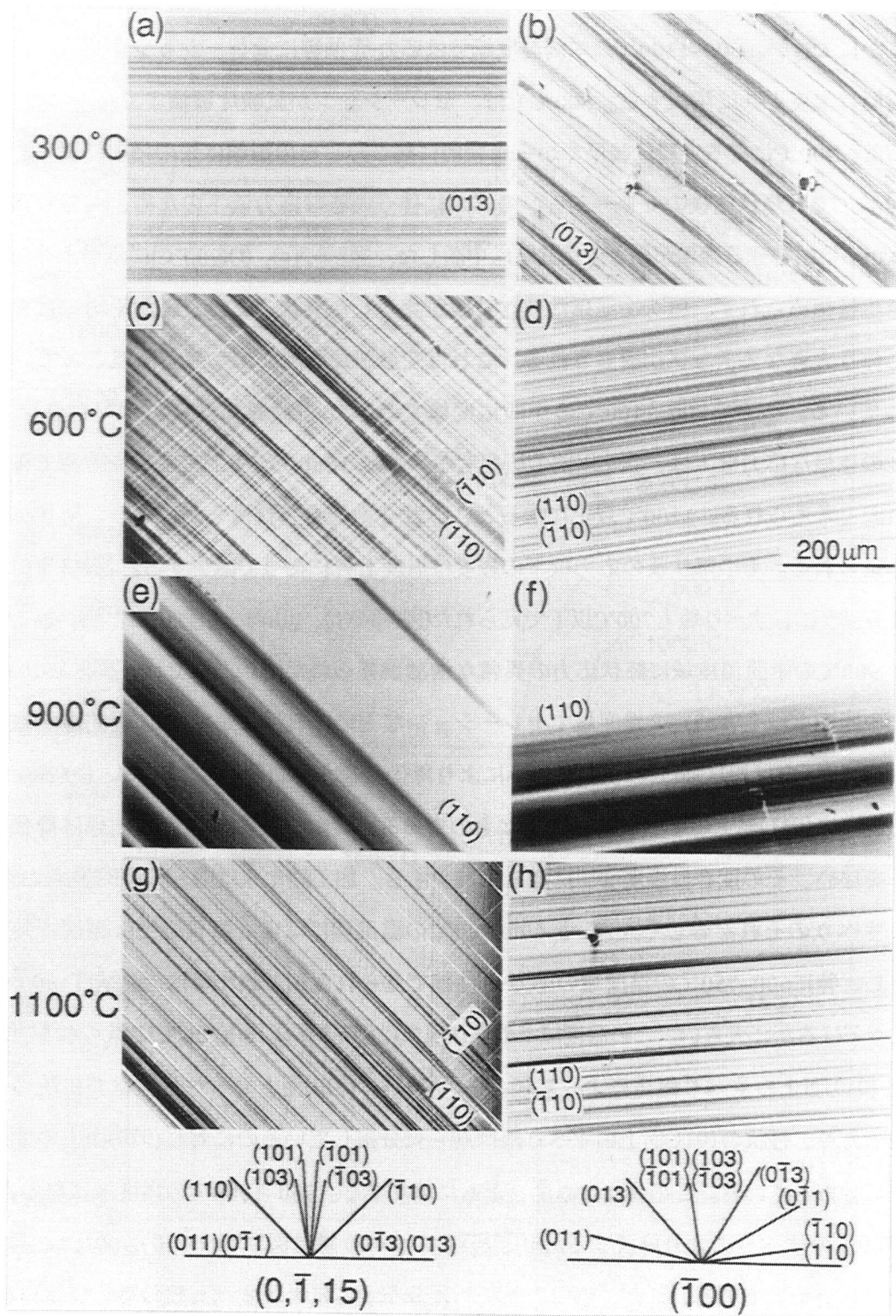


図3-3-3 [0 15 1]方位のMoSi₂単結晶で観察されたすべり線の温度変化

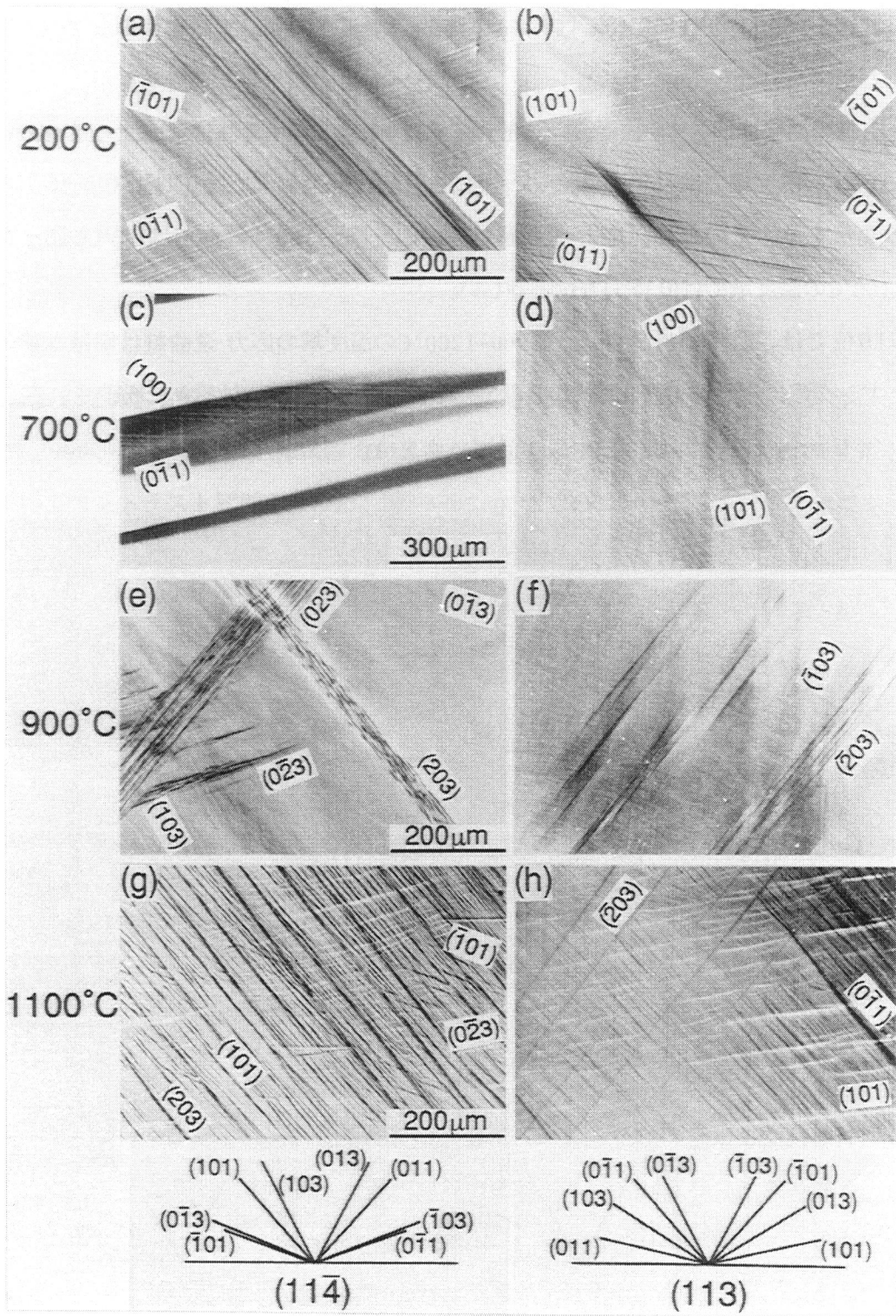


図3-3-4 $[\bar{1}10]$ 方位のMoSi₂単結晶で観察されたすべり線の温度変化

変形後半で活動する事を複数の試験片を用いた実験により確かめた。このすべり系が活動を開始する応力は温度増加に従い単調に減少する。1100°C以上では{011}と{023}面上のすべり両方により降伏が生じる。応力-歪曲線は再び降伏後の応力低下を伴い、その程度は温度増加に従い減少する。図3-3-4(g)、(h)(1100°C)に示すように、高温域にも関わらず粗く明確なすべり線が観察された。

$\bar{[221]}$ 方位の試験片は、すべり線の二面解析により、500°C以下では{011}面上のすべりにより、500~1100°Cの温度域では{110}面上のすべりにより、1100°C以上では{011}、{023}面上のすべりにより変形する。そのため、応力-歪曲線は500°C以下と1100°C以上では $\bar{[110]}$ 方位と等しく、500~1100°Cの温度域では[0 15 1]方位と等しい。

[001]方位では、図3-3-5に示すように900~1200°Cの温度域の応力-歪曲線は明確な降伏点を示さず、ヤング率に近い加工硬化率で0.3~0.5%変形した後、試験片は粉々に粉砕される。この現

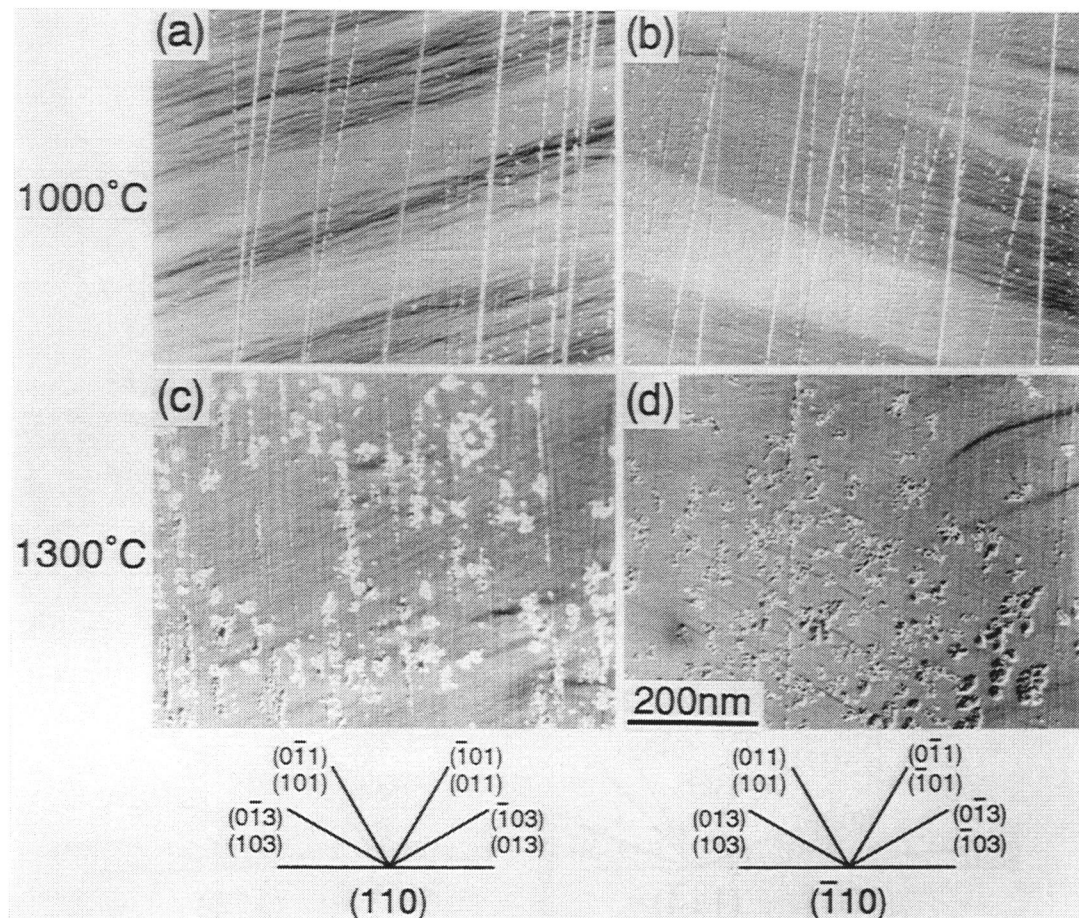


図3-3-5 [001]方位のMoSi₂単結晶で観察されたすべり線の温度変化

象は他の研究者が[001]方位の試験片の降伏を1300°Cまで確認できなかった一原因であると考えられる。加工硬化率は1000°Cまで温度の増加に伴い減少するが、異常な降伏応力の増加を示す1000~1200°Cの温度域では温度とともに増加する。1300°C以上の温度では再び加工硬化率は温度上昇に従って減少するが、1500°Cでさえ約3%の塑性歪しか示さない。活動するすべり面は二面解析の結果、全温度範囲で{013}面上のすべりであった。しかし、900~1200°Cの温度域では図3-3-5(a)、(b)(1000°C)に見られる非常に微細で断片的なすべり線が均一に分布しているのに対し、1200°C以上の温度域ではそれらのすべり線に加えて粗大なすべり線が疎らに分布しているのが観察された(図3-3-5(c)、(d)(1300°C))。

3-3-3. すべり系の決定

{110}面上を運動する転位のバーガス・ベクトルを決定するために、[0151]方位に沿って600、800、900、1100°Cの温度(降伏応力が異常な増加を示す温度域を含む)で約2%変形した試験片を用いてコントラスト解析を行った。図3-3-6に600°Cでのコントラスト解析の結果を一例として示す。透過電子顕微鏡(TEM)用の試料薄膜として全てすべり面に平行な(110)面に平行に切り出したものを用いた。反射ベクトル $g=\bar{1}\bar{1}0$ (図3-3-6(a))を用いて得た像でコントラストを生じる大多数の転位は $g=\bar{1}2\bar{3}$ (図3-3-6(c))と $g=2\bar{1}3$ (図3-3-6(f))の2つの反射ベクトルではコントラストを失うが、他の反射ベクトルではコントラストを失わない。従って、この大多数の転位のバーガス・ベクトルを $b=1/2[\bar{1}11]$ と決定できる。これらの転位は $[1\bar{1}1]$ と $[\bar{3}31]$ 方向(各々バーガス・ベクトルと60°、30°方向)に整列している。他の温度で活動する{110}面上の転位についても同様のコントラスト解析を行った結果、転位のバーガス・ベクトルを $b=1/2\langle 111 \rangle$ と決定できた。1100°Cにおいては $b=1/2\langle 111 \rangle$ 以外のバーガス・ベクトルを有する転位も観察された。しかしながら、Umakoshi et al. (1990)、Kimura et al. (1990)等が同定した $b=1/2\langle 331 \rangle$ を有する転位は全く観察されなかった。

{011)、{010)、{023}面上を運動する転位のバーガス・ベクトルを決定するために、 $[\bar{1}10]$ 方位の試験片を用いてコントラスト解析を行った。図3-3-7は室温で約2%変形した試験片からすべり面に平行な(011)面に平行に切り出した試料薄膜でのコントラスト解析の結果である。反射ベクトル $g=\bar{1}\bar{1}0$ (図3-3-7(a))でコントラストを生じる大多数の転位は $g=006$ (図3-3-7(c))で全てコントラストを失う。その中で、 $g=0\bar{1}3$ (図3-3-7(b))でコントラストを失う転位は $g=\bar{1}03$ (図3-3-7(d))と $g=200$ (図3-3-7(e))の2つの反射ベクトルではコントラストを失わない。従って、これらの転位の

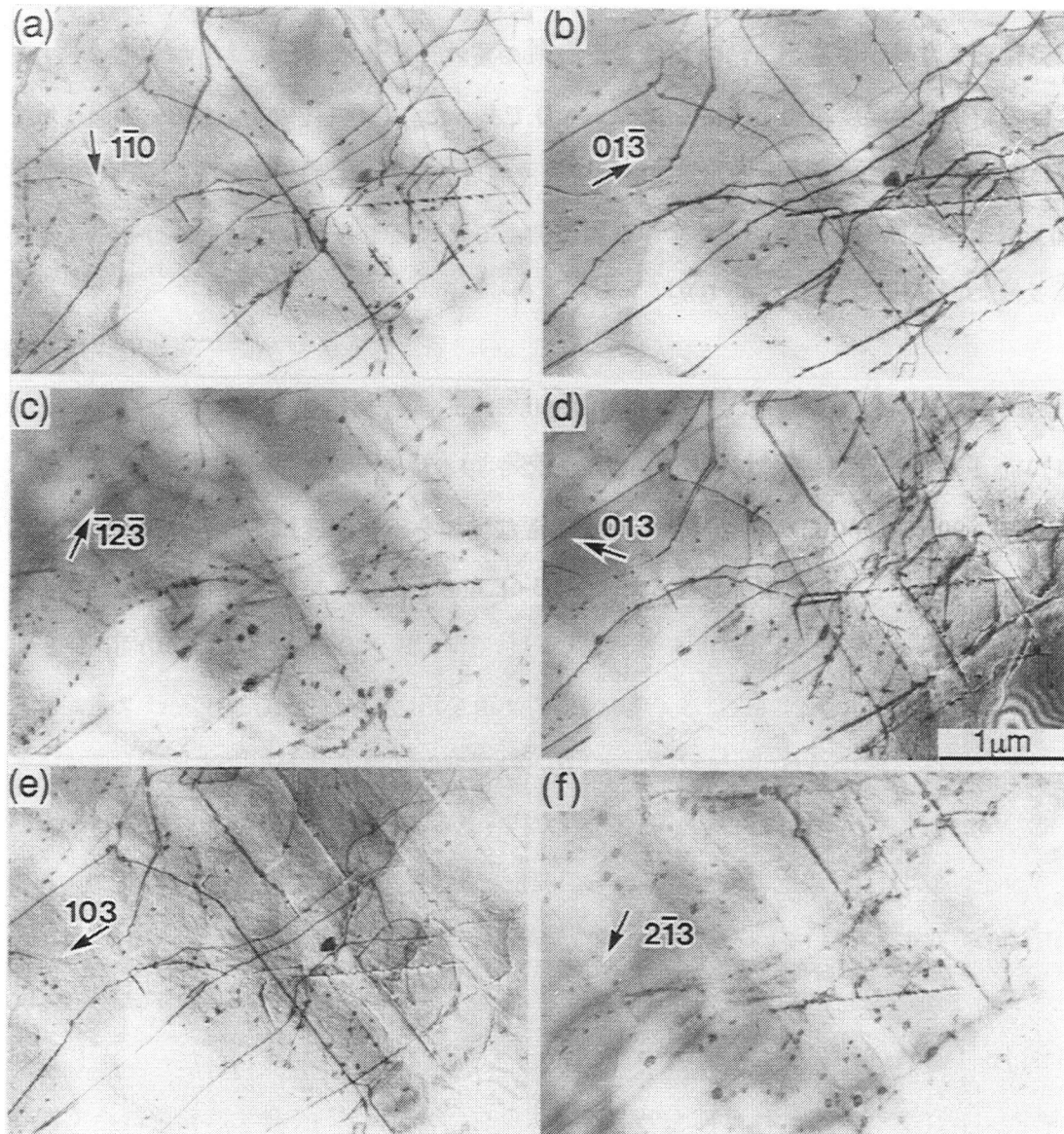


図3-3-6 [0 15 1]方位、600°Cで変形したMoSi₂単結晶で観察された転位のコントラスト解析

バーガス・ベクトルを $\mathbf{b}=[100]$ と決定できる。一方逆に、 $\mathbf{g}=\bar{0}\bar{1}3$ (図3-3-7(b))ではコントラストを失わないが $\mathbf{g}=\bar{1}03$ (図3-3-7(d))と $\mathbf{g}=\bar{2}00$ (図3-3-7(e))の2つの反射ベクトルでコントラストを失う転位のバーガス・ベクトルを $\mathbf{b}=[010]$ と決定できる。 $\{011\}$ 面上のすべりが活動する $[\bar{1}10]$ 方位の他の温度についても同様のコントラスト解析を行った結果、反応によって生じた転位を除いた転位のバーガス・ベクトルはもっぱら $\mathbf{b}=\langle 100 \rangle$ であった。 $[\bar{1}10]$ 方位では $\{011\}$ 面上のすべりに

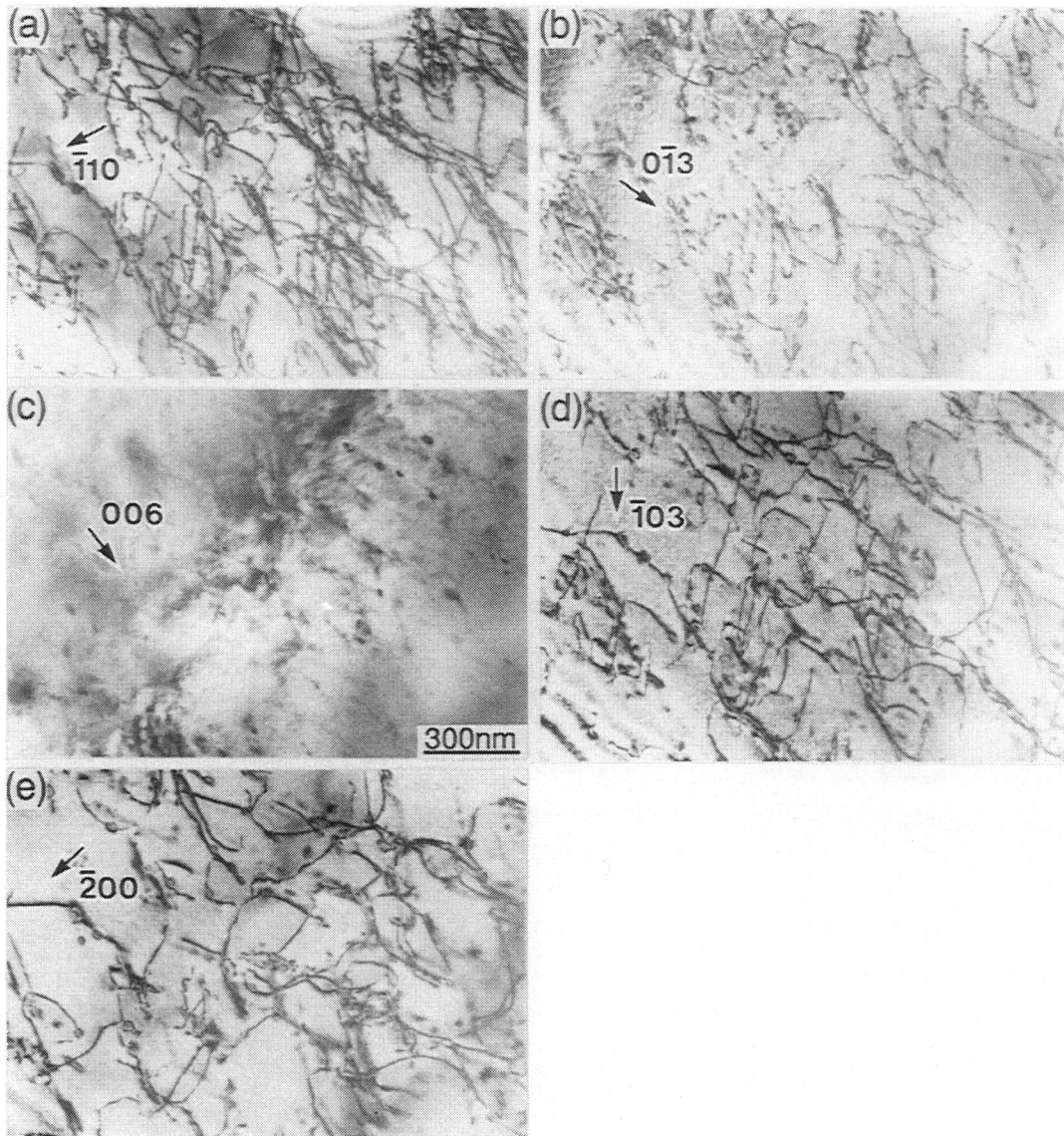


図3-3-7 $[\bar{1}10]$ 方位、室温で変形した MoSi_2 単結晶で観察された転位のコントラスト解析

加えて、 $\{010\}$ 、 $\{023\}$ 面上のすべりが各々 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 、 800°C 以上で活動するが、 $\{013\}$ 面上のすべりが活動する $900\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度域を除いた全温度域でバーガス・ベクトル $\mathbf{b}=\langle 100 \rangle$ を有する転位をもっぱら観察した。故に、 $\{011\}$ 面上に限らず、 $\{010\}$ 、 $\{023\}$ 面上を運動する転位のバーガス・ベクトルは $\mathbf{b}=\langle 100 \rangle$ であると考えられる。この $\langle 100 \rangle$ 転位のWeak-beam法による観察では、転位の分解を観察することはできず、この結果はMitchell and Maloy (1993)の報告と一致する。

図3-3-8に{011}面上の転位組織の温度変化を示す。図3-3-8(a)、(c)は各々室温、1100°Cで変形した $[\bar{1}10]$ 方位の試験片より、図3-3-8(b)は400°Cで変形した $[\bar{2}21]$ 方位の試験片から得た。TEM用試料薄膜の面は全てすべり面に平行な(011)面である。大多数の転位のバーガス・ベクトルは $\mathbf{b}=\langle 100 \rangle$ であり、室温ではこの $\langle 100 \rangle$ 転位が均一に分布し $[\bar{1}\bar{1}1]$ と $[11\bar{1}]$ 方向に整列する傾向が見られる。400°Cにおいてもこの傾向は見られるが、1100°Cでは決まった方向に整列しない曲がった転位を多数観察する。この温度では{011}面上に加えて、{023}面上の $\langle 100 \rangle$ 転位も含むと考えられる。また、すべり線が明確で均一に分布しているにも関わらず、転位密度は大きく減少している。最後に、転位に伴う楕円状の歪コントラストはArイオン研磨中に混入したArイオンによって生じる歪コントラストであると思われる。事実、この歪コントラストはArイオン研磨条件を改善することによりほとんど見られなくなる。

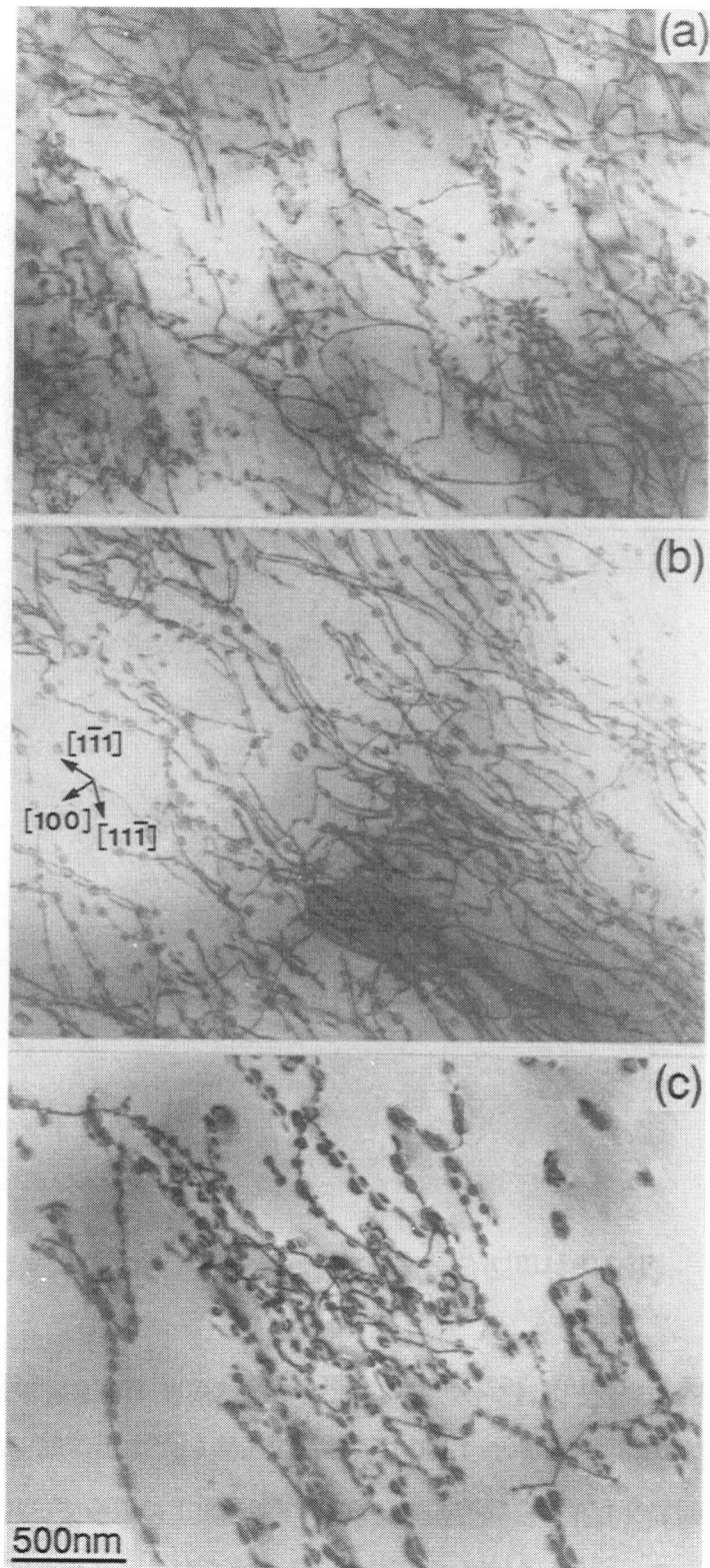


図3-3-8 (011)面上の転位組織の温度変化
(a)室温、(b)400°C、(c)1100°C

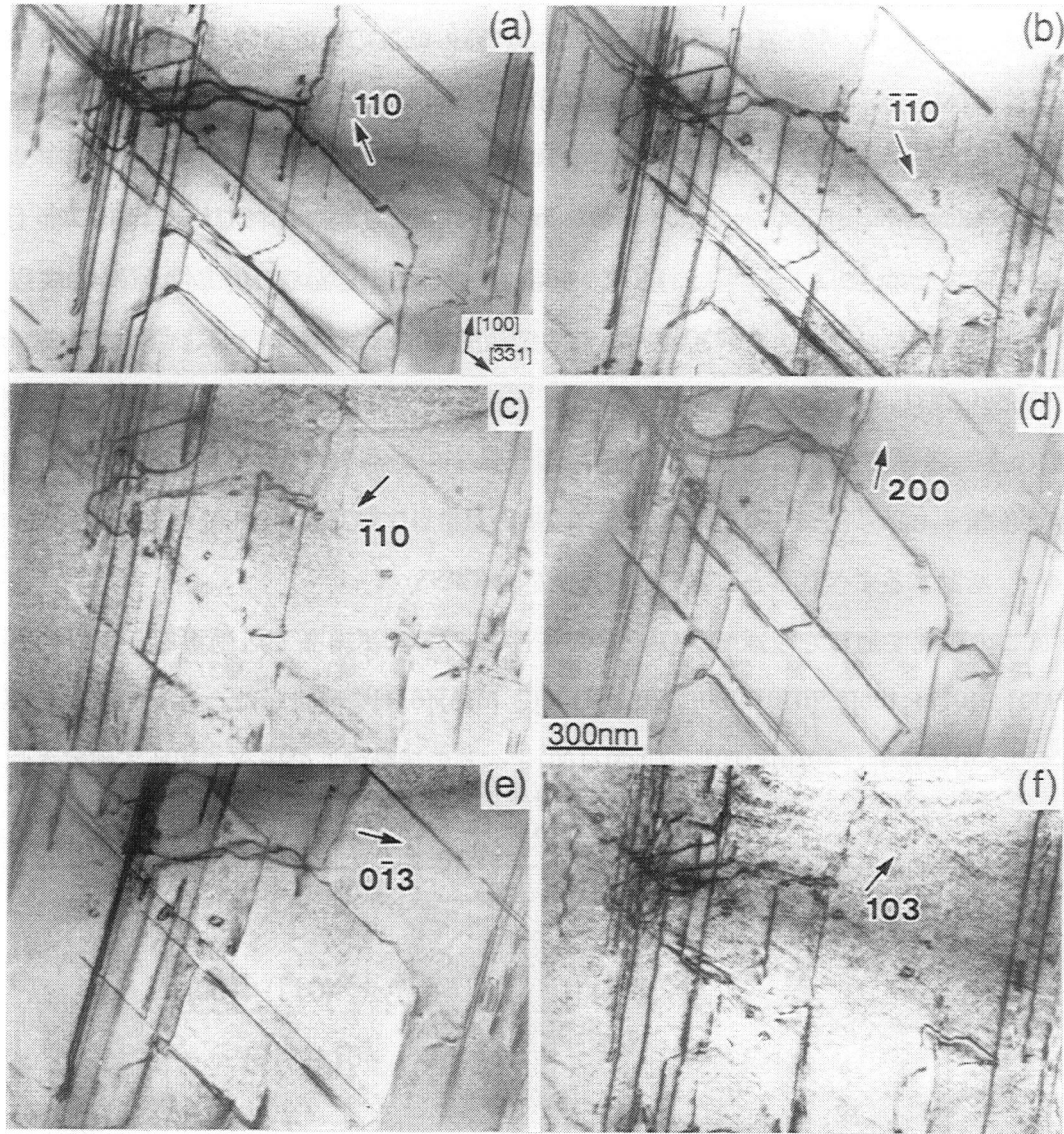


図3-3-9 [0 15 1]方位、300°Cで変形したMoSi₂単結晶で観察された転位のコントラスト解析

図3-3-9は、{013}面上の転位のバーガス・ベクトルを決定するために行ったコントラスト解析の結果である。TEM用試料薄膜として300°Cで約2%変形した[0 15 1]方位の試験片からすべり面に平行な(013)面に平行に切り出したものを用いた。図3-3-9(a)($g=110$)で $[331]$ 方向に平行な多くの転位は $g=110$ (図3-3-9(c))と $g=103$ (図3-3-9(f))の2つの反射ベクトルではコントラストを失うが、他の反射ベクトルではコントラストを失わない。従って、これらの転位はバーガス・ベクト

ル $b=1/2[3\bar{3}1]$ を有するらせん転位である。 $1/2[3\bar{3}1]$ 転位は $[3\bar{3}1]$ 方向以外に $[100]$ 方向にも整列する傾向がある。一方、 $[100]$ 方向に直線的に整列する多数の転位はどの反射ベクトルでもコントラストを失わない。後述する Weak-beam法でのコントラスト解析では、 $g=\bar{1}10$ でこれら多数の転位はコントラストを失う。従って、図3-3-9(c)中のこれらの転位の像は強い残留コントラストであり、これは $1/2[3\bar{3}1]$ 転位が以下の反応により2つの完全転位に分解したため生じたと推測される。



この分解はMaloy, Mitchell, Lewandowski and Heuer (1993)により観察されている。 $\{013\}$ 面上のすべりが観察された 400°C 以下の $[0151]$ 方位、 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度域の $[\bar{1}10]$ 方位及び 900°C 以上の $[001]$ 方位においてコントラスト解析を行った結果、同様にバーガース・ベクトル $b=1/2[3\bar{3}1]$ を有する転位が活動しているのが観察された。

3-3-4. 考察

3-3-4-1. 活動するすべり系と臨界分解せん断応力(CRSS)

我々はこの研究を通して歪速度 $1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ の条件下 MoSi_2 単結晶で活動する5つのすべり系 $\{110\}\langle 111 \rangle$ 、 $\{011\}\langle 100 \rangle$ 、 $\{010\}\langle 100 \rangle$ 、 $\{023\}\langle 100 \rangle$ 、 $\{013\}\langle 331 \rangle$ を同定した。各々のすべり系の模式図を図3-3-10に示す。 $\{010\}\langle 100 \rangle$ 、 $\{023\}\langle 100 \rangle$ すべりの活動はこの研究で初めて観察された。

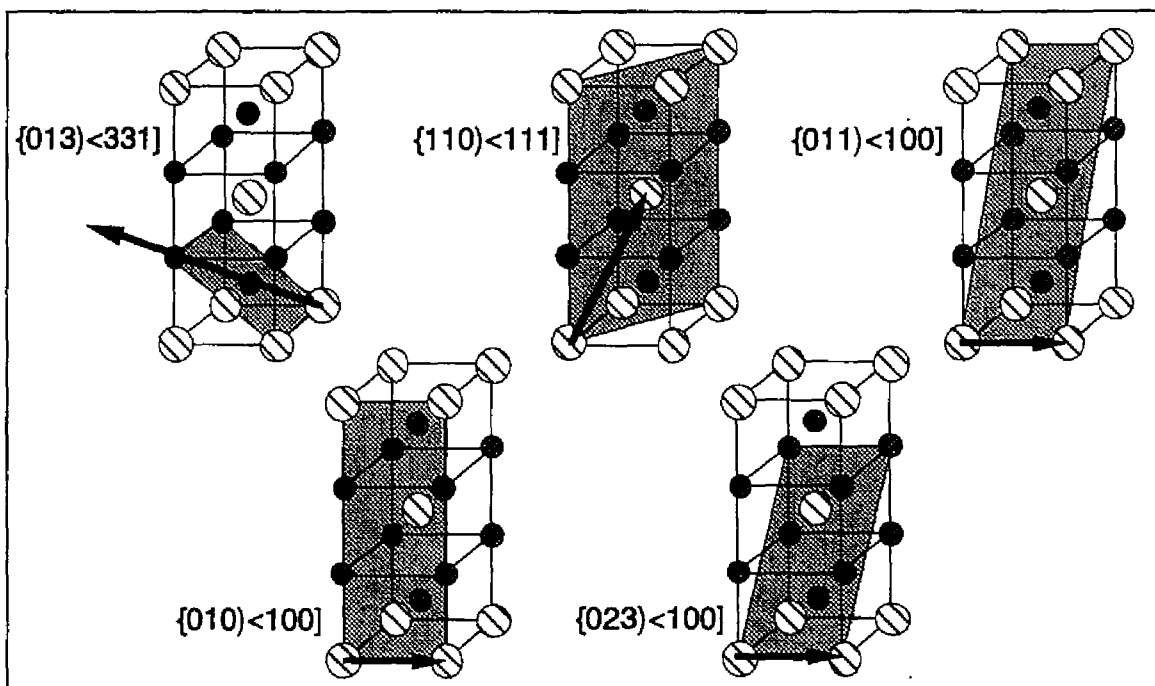


図3-3-10 MoSi_2 単結晶で観察されたすべり系の模式図

他の3つのすべり系は Mitchell and Maloy (1993) と Maloy et al. (1994) による報告と一致するが、Umakoshi et al. (1990) と Kimura et al. (1990) による報告とは異なる。各々のすべり系の活動温度域を $[0151]$ 、 $[110]$ 、 $[221]$ の3方位について図3-3-11にまとめて示す。 $[001]$ 方位では $\{013\}\langle 331 \rangle$ すべりのみが観察された。図3-3-11にも見られるように、MoSi₂単結晶において1000°C以上の温度でしか活動しないと考えられていた $\{110\}\langle 111 \rangle$ 、 $\{011\}\langle 100 \rangle$ 、 $\{013\}\langle 331 \rangle$ の3すべり系ともはるかに低い室温付近から活動可能である事が初めて明らかとなった。

図3-3-11を基にそれぞれの方位での各すべり系のシュミット因子を用いてCRSSを計算し、各すべり系のCRSSの温度依存性を得た。その結果を図3-3-12に示す。二面解析が不可能であった1400°C以上で活動するすべり系は各々の方位の1300°Cで活動していたすべり系と等しいと考え、1400°Cと1500°CのCRSSを計算した。

$\{011\}\langle 100 \rangle$ すべりはMoSi₂単結晶の中で最も低い-100°Cから活動可能である。そのCRSSは-100~600°Cと900~1500°Cの温度域では温度の増加に従い減少する。一方、600~900°Cの中間温

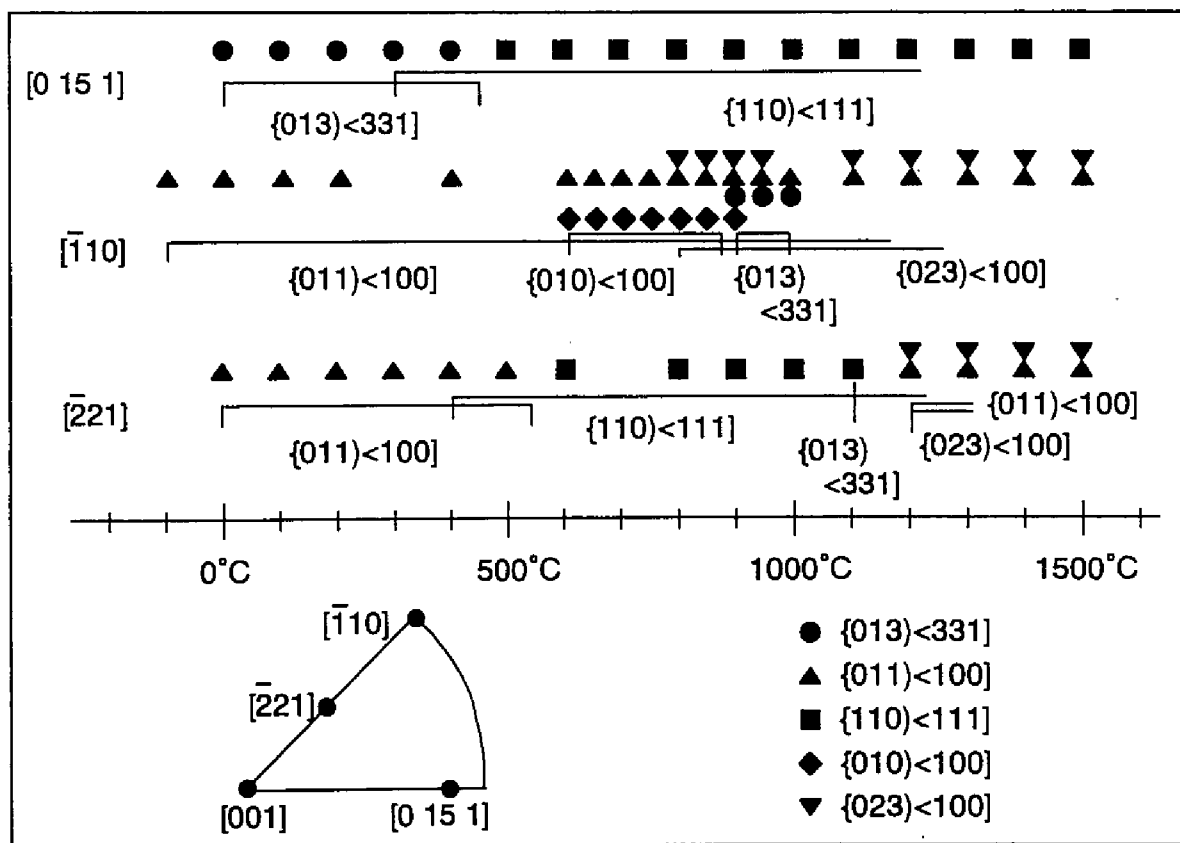


図3-3-11 MoSi₂単結晶を $[0151]$ 、 $[110]$ 、 $[221]$ の3方位に沿って $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の歪速度で変形した時に同定されたすべり系のまとめ

度域では温度とともにCRSSが増加する異常な正の温度依存性が見られる。主に $[\bar{1}10]$ 方位から得られたCRSSが $[\bar{2}21]$ 方位の 500°C 以下と 1200°C 以上から得られた値とほぼ等しいことから、シュミットの法則がこれら2つの温度域で成立していると考えられる。

$\{010\}\langle 100\rangle$ すべりの活動は $[\bar{1}10]$ 方位($\{010\}\langle 100\rangle$ すべりのシュミット因子最大)、 $600\text{--}900^{\circ}\text{C}$ の狭い温度域で観察された。CRSSは $\{011\}\langle 100\rangle$ すべりのCRSSと同様に温度増加に従い増加するが、その機構は明らかではない。 $\{023\}$ 面は稠密面ではないが MoSi_2 の中で最も短い変位ベクトル $\langle 100\rangle$ を含む面である。 $\{023\}\langle 100\rangle$ すべりが活動する時常に $\{023\}$ 面に対応したすべり線が観察され、 $\{011\}$ 面間の交差すべりにより生じたすべり線ではないと考えられる。その $\{023\}\langle 100\rangle$ すべりは 800°C 以上で活動可能であり、CRSSは温度上昇に伴い減少する。 $[\bar{1}10]$ 、 $[\bar{2}21]$ 方位で得られたCRSSは類似した値であるのでシュミットの法則が成立していると考えられる。

$\{110\}\langle 111\rangle$ すべりの活動は 300°C 以上で観察された。CRSSは $500\text{--}800^{\circ}\text{C}$ と $1100\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ の温度

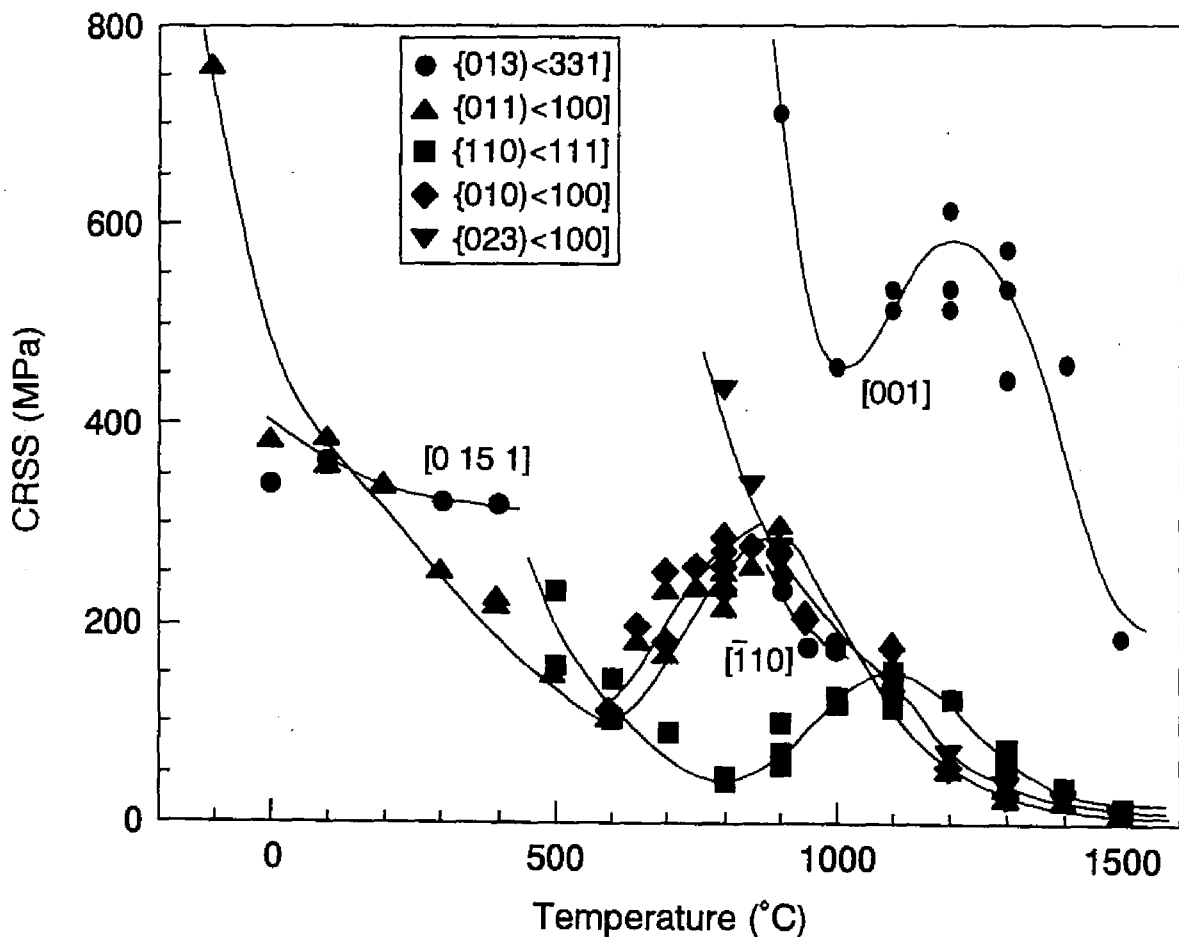


図3-3-12 MoSi_2 単結晶で観察されたすべり系のCRSSの温度依存性

域では負の温度依存性を示す一方、800~1100°Cの中間温度域では異常な正の温度依存性を示す。この中間温度域でのCRSSの増加分は{011}<100>、{010}<100>すべりのそれと比較してはるかに小さい。このCRSSの正の温度依存性の原因については、3-4章で考察する。[0 15 1]、 $\bar{[221]}$ 方位から得られたCRSSはほぼ等しく、特に異常なCRSSの増加を示す800~1100°Cの中間温度域を含む500~1200°Cの温度範囲でシュミットの法則が成り立っている。

{013}<331>すべりは400°C以下の[0 15 1]方位、900~1000°Cの温度域の $\bar{[110]}$ 方位及び900°C以上の[001]方位において観察された。[001]方位を除いた他の2方位では主に{110}<111>か{011}<100>すべりのどちらかが活動するため、このような限られた温度域でしか{013}<331>すべりを観察できなかった。[001]方位より得たCRSSは1000~1200°Cの温度域で正の温度依存性を示すが、他の2方位より得たCRSSは温度の増加に従い減少する。Mitchell and Maloy (1993)とMaloy et al. (1994)等も[001]方位の1000~1300°Cの温度域でCRSSの異常な増加(歪速度 $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)を観察している。Umakoshi et al. (1990)が900~1100°Cの温度域で観察したCRSSの異常な増加([001]方位から5~10°変位した方位、歪速度 $1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)は観察されなかった。これは上述した{110}<111>すべりの異常なCRSSの増加を観察したものと推測される。事実、後述するが[001]方位から5°変位した方位において1000°C以下では{110}<111>すべりが活動し、降伏応力の正の温度依存性が観察された。この{013}<331>すべりに関しては、我々以外の研究者が他のすべり系と比較してCRSSの高いhardタイプであると報告しているが必ずしもそうとは言えない。[0 15 1]、 $\bar{[110]}$ 方位で得られたCRSSは[001]方位で得られたCRSSと比較してはるかに低く、{110}<111>と{011}<100>すべりのCRSSとほぼ等しいかあるいは温度によっては低い。これは{013}<331>すべりのCRSSが大きく方位に依存する事を示唆しており、以下の実験事実によっても裏づけられる。(1) [0 15 1]、 $\bar{[110]}$ 方位で得られたCRSSの温度依存性がスムーズに連結されない。(2) 馬越等が1000°Cで得たCRSS([001]方位から5~10°変位した方位、歪速度 $1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)も $\bar{[110]}$ 方位のその約2倍と大きい。(3) [001]方位の試験片は歪速度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ では1400MPaまで降伏現象を示さない(Mitchell and Maloy 1993, Maloy et al. 1994)。故に、{013}<331>すべりのCRSSは[001]方位に近づくとつれ増加し、[001]方位で最大となると考えられる。この機構については3-5章で述べる。

3-3-4-2. 多結晶の変形の可能性

今までMoSi₂は1000°C以下では脆性的な挙動しか示さないと信じられていたが、この研究を通して我々は種々のすべり系が室温付近の低温から活動することを明らかにした。従って、多結

晶の変形の可能性について今一度考察する。Aikin (1992)とSrinivasan, Schwarz and Embury (1993)はMoSi₂の脆性-延性遷移温度が粒界のシリカ相に依存すると指摘しているが、我々は粒界にシリカ相が存在しない場合に限定して考える。Maloy et al. (1992)が報告するように、{011}×100と{110}×111すべりが同時に活動したとしても独立なすべり系はせいぜい4つである。また、{011}×100、{010}×100、{023}×100、{110}×111すべりの全てが活動しても独立なすべり系の数は変わらない。独立なすべり系の数が5つになるためには{013}×331(あるいは{011}×111) : Mitchell and Maloy (1993)が[001]方位、1300°C以上で観察すべりの活動が必要不可欠である。故に、すべり変形だけを考慮した時、{013}×331すべりの活動が多結晶の変形を可能にする。しかしながら、この{013}×331すべりのCRSSに大きな方位依存性が存在するため多結晶の低温での変形が困難であったと推測される。従って、多結晶の変形は[001]方位で{013}×331すべりが活動を開始する900°C以上と予測される。この温度は、Aikin (1992)、Srinivasan et al. (1993)が粒界のシリカ相を減少させた時、脆性-延性遷移温度が1400°Cまで増加するという報告と大きく異なる。これは、[001]方位において{013}×331すべりが900°Cから活動するものの約1400°Cの高温までそのCRSSが他の方位({013}×331すべり)や他のすべり系のCRSSの約2~3倍とはるかに大きいと考えられる。故に、5つの独立なすべり系、そしてそのCRSSレベルがほぼ等しい事が多結晶変形の条件であり、MoSi₂多結晶の低温での変形能や破壊靱性値を向上させるには{013}×331すべりのCRSSとその方位依存性を減少させることが必要である。そのための合金化等の手法はまだ明らかではない。

3-4. {013}×331すべり

このすべり系は[0 15 1]方位において室温から活動可能であり、そのCRSSの値は他のすべり系のCRSSとほぼ等しい。しかし、[001]方位では900°C以上の温度でしか活動せず、その値も他の方位のCRSSと比較してはるかに大きい。これは{013}×331すべりのCRSSに大きな方位依存性が存在する事を示唆する。このCRSSの方位依存性のため低温での

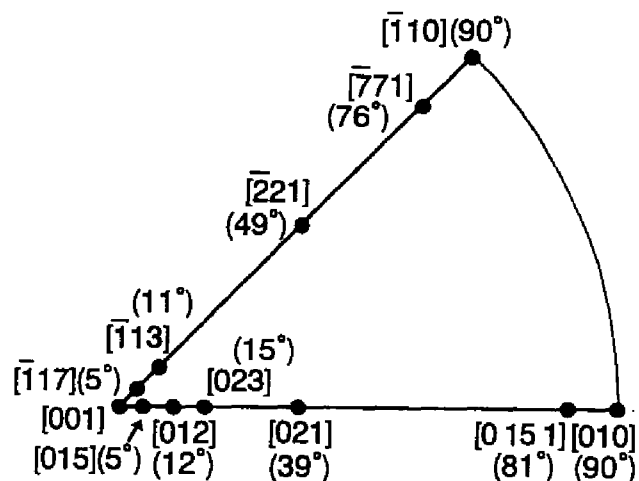


図3-4-1 MoSi₂単結晶を用いて圧縮を行った[100]と[110]晶帯上の方位

多結晶の変形は困難であると考えられる。そこでこのすべり系のCRSSおよびその方位依存性を減少させる事が肝要であり、そのために、この機構を明らかにする事が重要である。また、MoSi₂単結晶の降伏応力も方位に大きく依存するが、これはhardタイプの{013}<331>すべりから他のeasyタイプのすべり系の活動へと変化するために生じていると我々以外の研究者は指摘しているが、我々は降伏応力の方位依存性はそのまま{013}<331>すべりのCRSSの方位依存性を反映していると考え。そこで、図3-4-1に示す[100]、[110]晶帯上の12の方位に沿って圧縮試験を行い、降伏応力の方位依存性及び、{013}<331>すべりのCRSSの方位依存性についてその起因を調べた。

3-4-1. {013}<331>すべりのCRSSと応力-歪曲線並びにすべり線

図3-4-1に示す[100]、[110]晶帯上の12の方位に沿って圧縮試験を行った結果観察されたすべり系を図3-4-2にまとめて示す。{013}<331>すべりは[001]方位の900°C以上の温度域、 $[\bar{1}17]$ と[015]

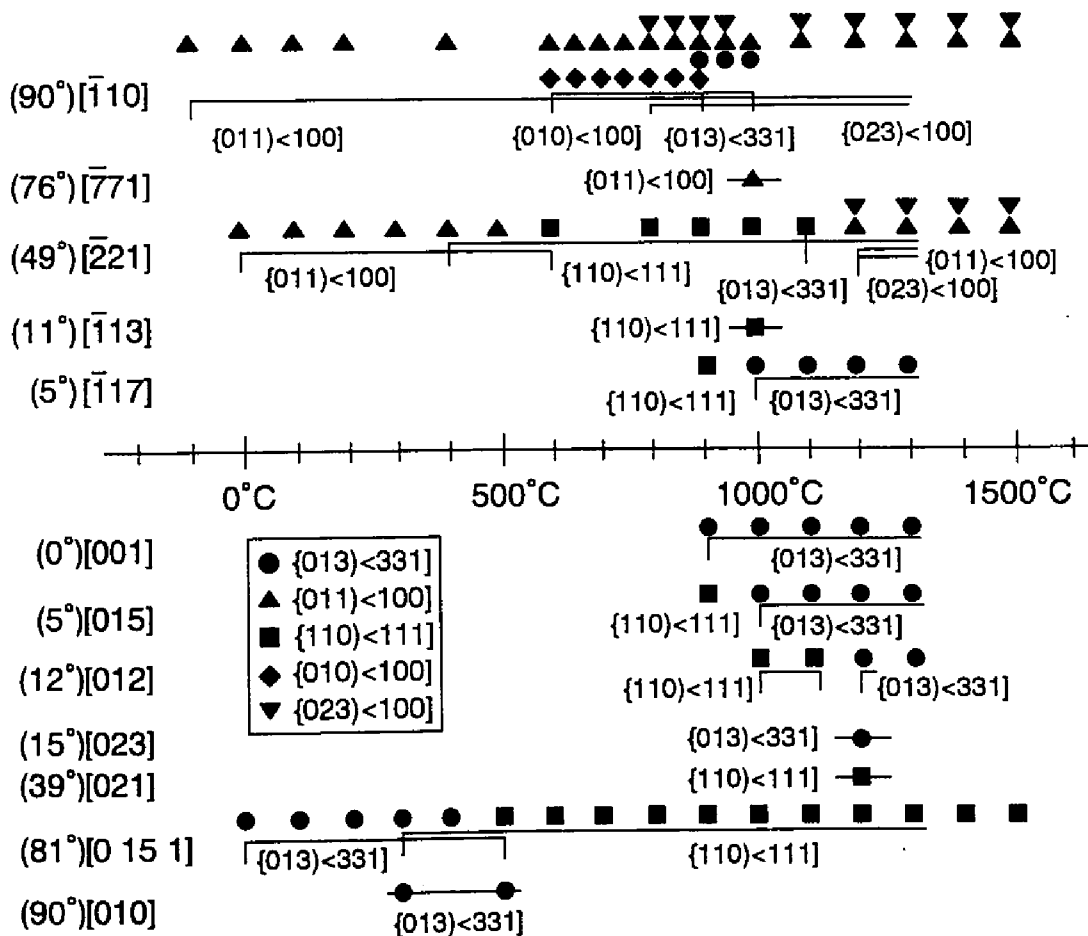


図3-4-2 [100]と[110]晶帯上の方位で観察されるすべり系の温度変化

方位の1000°C以上の温度域、[012]と[023]方位では1200°C以上の温度域、 $\bar{1}10$ 方位の900~1000°Cの温度域、[015 1]と[010]方位の約500°C以下の温度域という限られた範囲で観察された。

最もCRSSの高いと考えられる[001]方位近傍での{013}<331>すべりの活動を考慮して、広い範囲で{013}<331>すべりの活動が期待される1000°Cと1200°Cの2つの温度、歪速度 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で圧

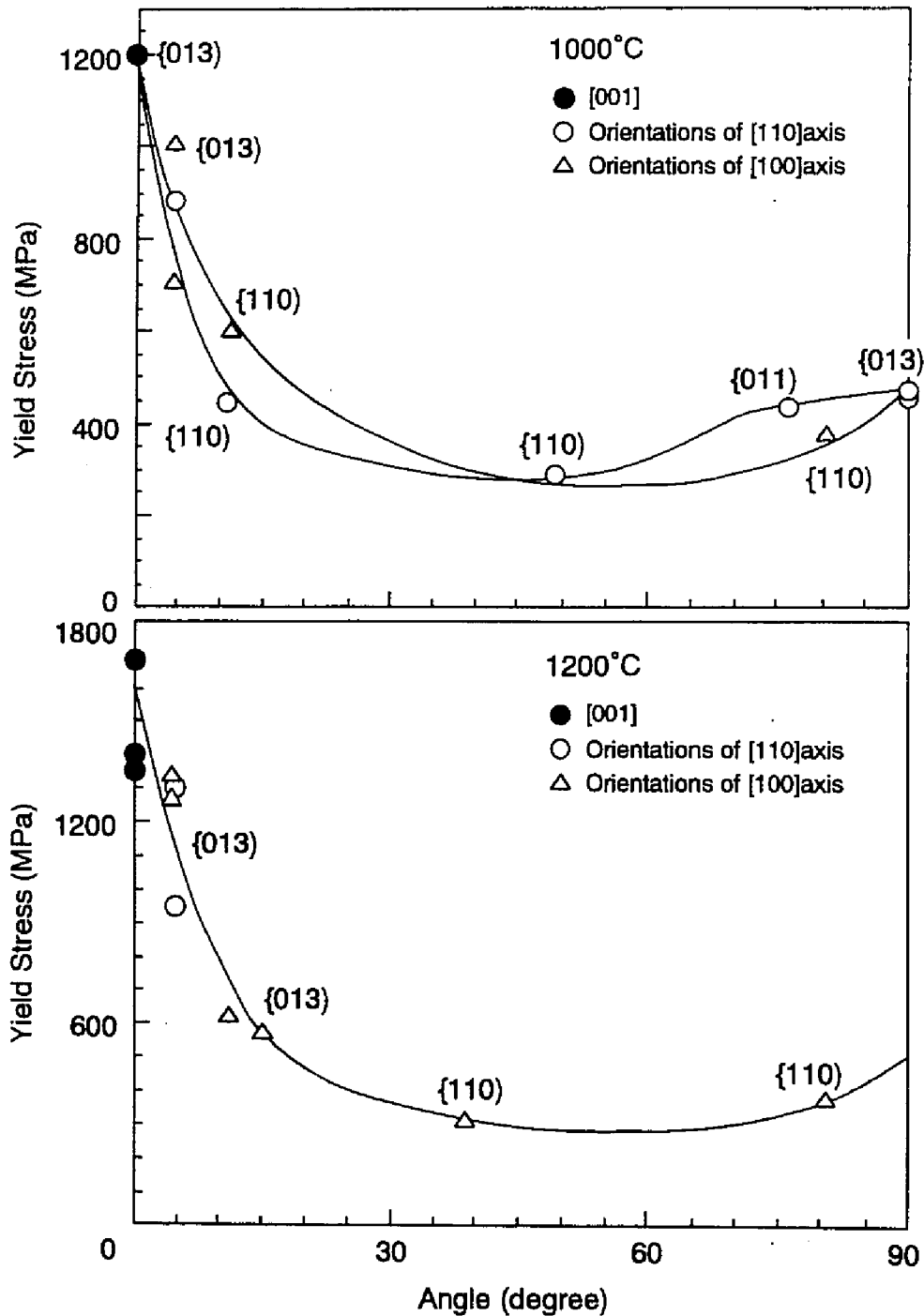


図3-4-3 1000°Cと1200°Cにおける降伏応力の方位依存性

縮試験を行った結果得られた降伏応力並びに活動しているすべり面の方位依存性を図3-4-3に示す。両温度及び[100]と[110]どちらの晶帯上の方位に沿って変形した時も、[001]方位は最も硬い方位であり、[001]方位から離れるに従って急激に降伏応力は減少する。[100]と[110]両晶帯上の方位と[001]方位との角度を θ とした時、降伏応力は[001]方位から約 $\theta=45^\circ$ 離れた方位で最小値を取り、 θ が増加するに従って徐々に増加する。[001]方位での降伏応力は1000°Cにおいて最小値($\bar{1}10$)方位($\theta=50^\circ$)の約4倍、1200°Cで最小値([021]方位($\theta=40^\circ$))の約5倍と大きく方位に依存していた。すべり線の二面解析により活動しているすべり面を図中に併せ示した。1000°Cでは[001]方位と[001]方位近傍(θ =約 5°)、そして $\theta=90^\circ$ の $\bar{1}10$ の方位で、1200°Cでは[001]方位と $\theta=5-15^\circ$ の角度を有する方位で{013}面上のすべりが観察された。上記以外の方位ではeasyタイプの{110}か{011}面上のすべりが観察された。従って、[001]方位近傍での降伏応力の急激な減少は{013}面上のすべりに依存し、[001]方位から大きく遠ざかると{013}、{110}、{011}面上のどのすべりが起ころうともその降伏応力の値は変化しない。図中の{013}面上のすべり以外が活動する方位での曲線は1000°Cの{110} \times {111}、{011} \times {100}すべりの各々のCRSS 120、215MPaと1200°Cの{110} \times {111}すべりのCRSS 125MPaを基にそれぞれ求められたものである。

{013}面上の転位のバーガース・ベクトルはコントラスト解析を行った結果、 $\mathbf{b}=\langle 331 \rangle$ とそれぞれ方位、温度で確かめられているので、{013} \times $\langle 331 \rangle$ すべりによる降伏応力を基に対応したシュミット因子を用いてCRSSを計算した。その結果、{013} \times $\langle 331 \rangle$ すべりが活動する種々の方位(図3-4-2)で得られたCRSSの温度依存性を図3-4-4にまとめる。[001]方位では900°C以上の高温でしかこのすべり系が活動しないが、全温度域でそのCRSSは最も大きい。[001]方位から離れるとCRSSは減少するが、約 5° 離れた $\bar{1}17$ 、[015]方位では $\bar{1}10$ 方位($\theta=90^\circ$)の値と比較してまだCRSSは大きい。これら[001]、 $\bar{1}17$ 、[015]の3方位では1000~1200°Cの温度域で温度の増加に伴ってCRSSが増加する異常な正の温度依存性が観察された。一方、[001]方位から約 90° 離れた方位($\bar{1}10$ 、[0 15 1]、[010])ではCRSSははるかに小さくなり、温度上昇に伴ってCRSSが単調に減少する温度依存性を示した。[0 15 1]、[010]方位で得られるCRSSに変化はなく、故に{013} \times $\langle 331 \rangle$ すべりのCRSSは[001]方位近傍では大きく方位に依存するが、[001]方位より遠く離れるとほとんど方位には依存しない事が示唆される。

このようなCRSSの方位依存性を有する{013} \times $\langle 331 \rangle$ すべりの応力-歪曲線とすべり線の方位による差異を図3-4-5と3-4-6にそれぞれ示す。CRSSの大きい[001]方位近傍、900~1200°Cの温度域では図3-4-5に示される[001]、 $\bar{1}17$ 方位の応力-歪曲線のように明確な降伏点を表わさず、ヤング率

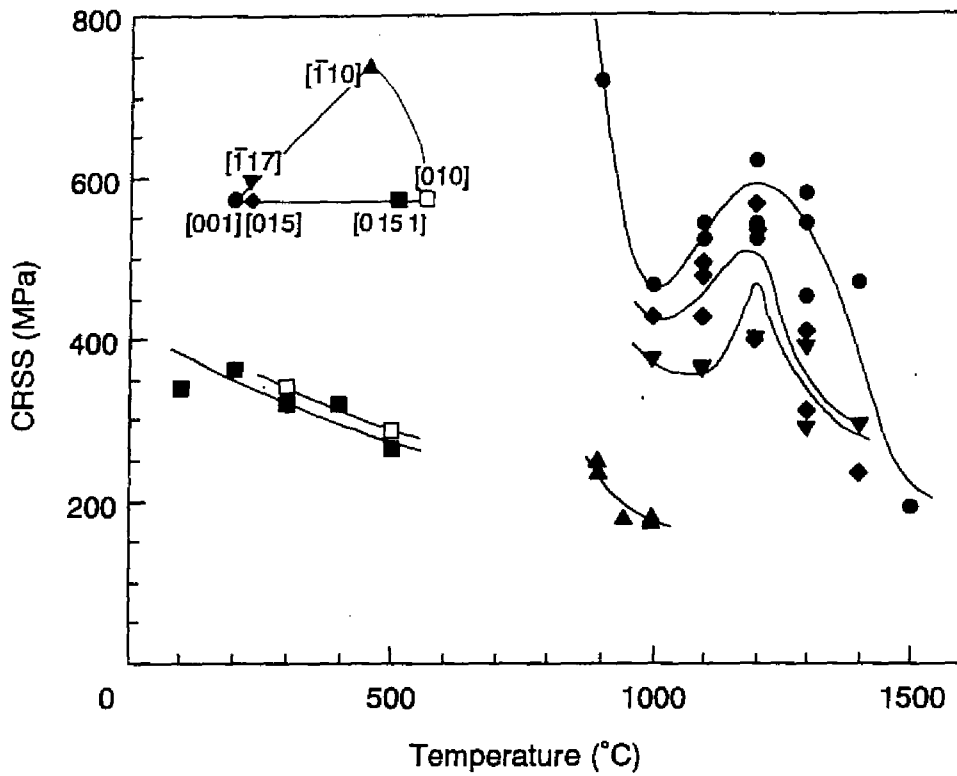


図3-4-4 {013}<331>すべりのCRSSの温度依存性

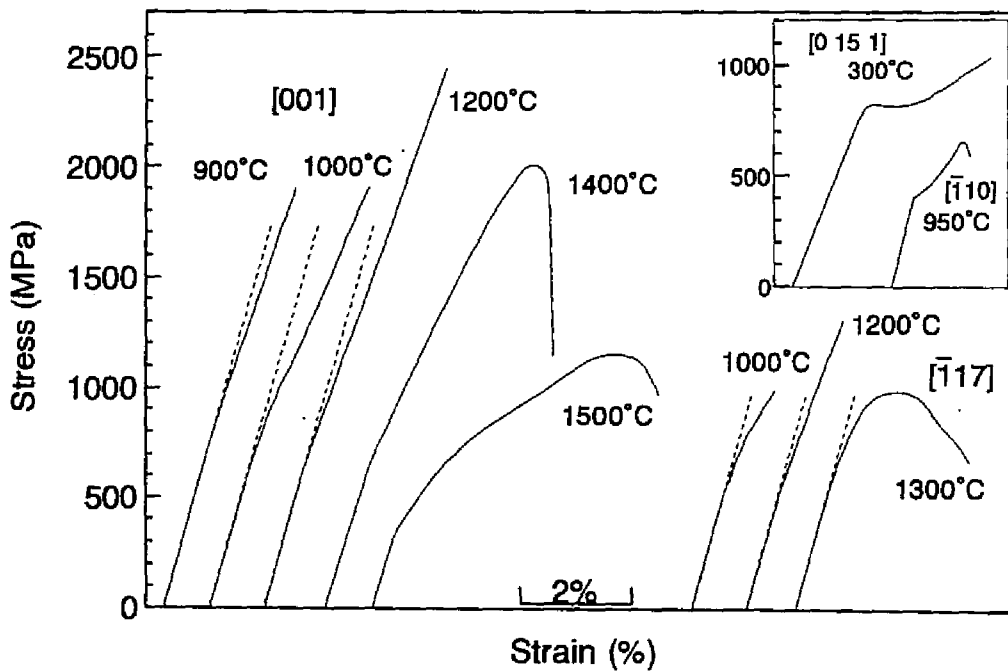


図3-4-5 [001]、 $\bar{1}17$ 、 $[015\ 1]$ 、 $\bar{1}10$ 方位で観察された{013}<331>すべりの応力-歪曲線

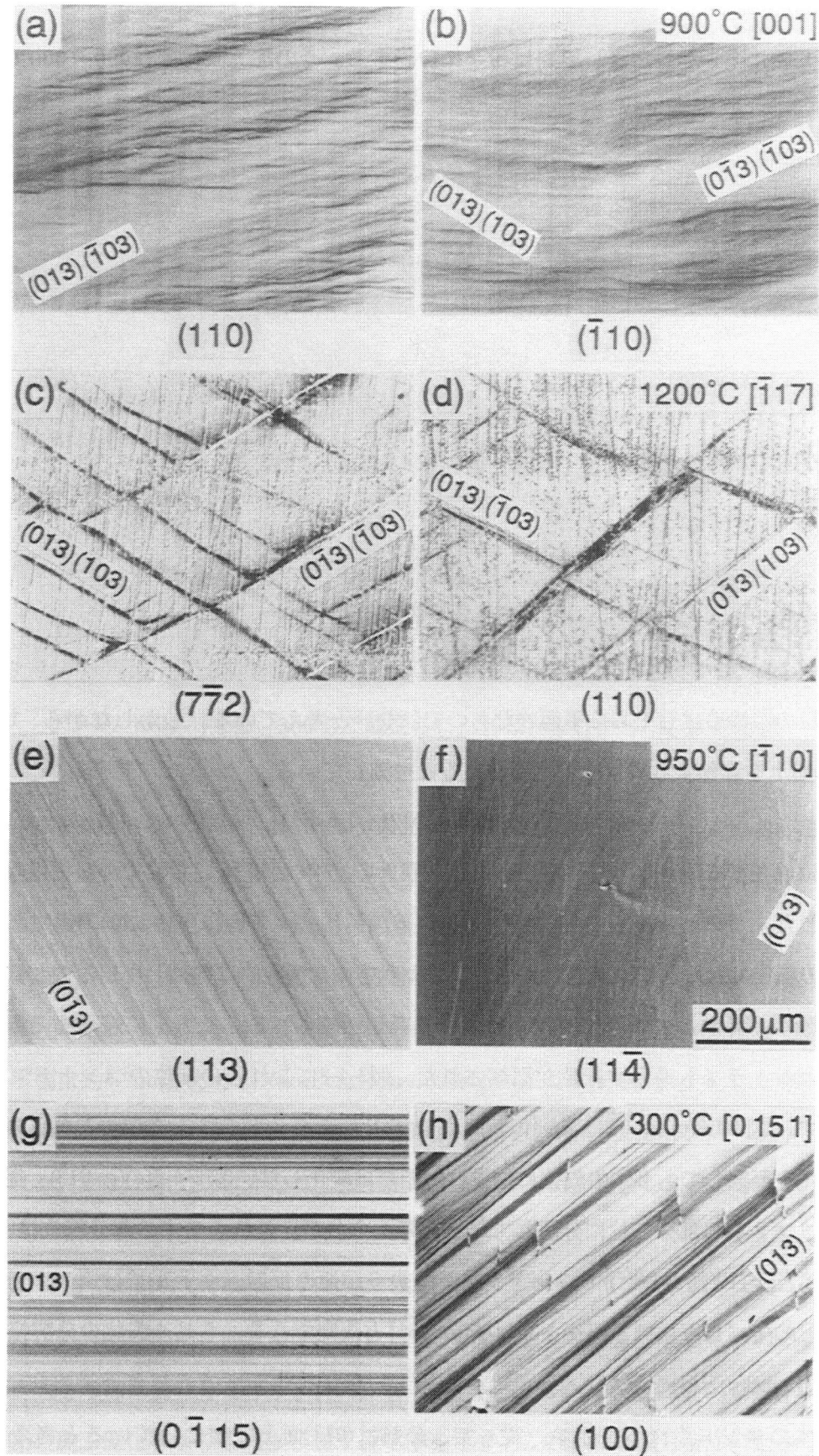


図3-4-6 [001]、 $\bar{1}17$ 、[0151]、 $\bar{1}10$ 方位で観察された{013}<331>すべり線

に近い加工硬化率を示した後、試料は粉々に粉砕する。その加工硬化率は900~1000°Cでは温度の増加に従い減少するが、1000~1200°Cでは逆に温度の増加と共に増加する。図3-4-6(a),(b) ([001], 900°C)で観察されたすべり線は非常に微細で断片的のものであり、このようなすべり線が[001]方位近傍、900~1200°Cの温度域で観察された。1200°C以上になると応力-歪曲線は低温域とほぼ変化しないが、図3-4-6(c),(d) ($\bar{1}17$, 1200°C)に示すようにすべり線は明確で粗大なものに変化する。一方、CRSSが小さく[001]方位から遠く離れた方位では、図3-4-5の挿入図に見られるように応力-歪曲線は明確な降伏を示す。[001]方位と比較して、その加工硬化率は小さく、塑性歪は大きい。 $\bar{1}10$ 方位では微細な(図3-4-6(e),(f), 950°C)、[0 15 1]方位(図3-4-6(g),(h), 300°C)では粗大で直線的なすべり線が観察される。

3-4-2. 転位組織

3-4-2-1. {013}面上の $1/2\langle 331 \rangle$ 転位

Umakoshi et al.やMaloy et al.は{013} $\langle 331 \rangle$ すべりのCRSSは他のすべり系のCRSSよりもはるかに高く、転位の芯構造はおそらく平面的なものではないと考えている。しかしながら、 $1/2\langle 331 \rangle$ 転位が{013}面上を運動する時は次の形態をとると推測している。

$$1/2\langle 331 \rangle \rightarrow 1/6\langle 331 \rangle + \text{APB} + 1/6\langle 331 \rangle + \text{APB} + 1/6\langle 331 \rangle。 \quad (3-4-1)$$

この分解は現在まで観察されていなかったが、我々の300°C、[0 15 1]方位での転位組織中において観察された。その結果を図3-4-7に示す。試料薄膜面はすべり面に平行な(013)面である。図中の大多数の転位はおおよそ $\bar{3}31$ 方向に、そして[100]方向に直線的に整列しているのが観察され、転位の運動がパイエルス機構に支配されている事が示唆される。2方向に整列する転位の中には2本のコントラストを示す転位が観察された。図3-4-8にこれらの転位のコントラスト解析の結果を示す。図3-4-8(c) ($g=0\bar{1}3$, ZA-[031])において2本のコントラストを示すこれらの転位は反射ベクトルを反転しても2本の転位に挟まれた距離は変化しない(図3-4-8(d) ($g=0\bar{1}3$))。従って、これらの転位は2本の部分転位に分解していると考えられる。これら2本の部分転位は共に $g=\bar{1}0\bar{3}$ (図3-4-8(b))と $g=\bar{1}10$ (図3-4-8(f))でコントラストを失うが他の反射ベクトルではコントラストを失わなかったのでバーガース・ベクトルは $\mathbf{b}=1/n\langle \bar{3}31 \rangle$ と決定できる。らせん転位の分解幅は(013)面に平行な図3-4-8(c)と(d)で最も広く、(013)面を図3-4-8(a)と(e)に示すように各々逆方向に傾斜すると太い1本のコントラストを示す。従って、分解は(013)面上で起こっていると考えられる。{013}面上で $1/n\langle 331 \rangle$ 変位ベクトルにより形成可能な面欠陥は $1/6\langle 331 \rangle$ APBと $1/3\langle 331 \rangle$ APBであり、

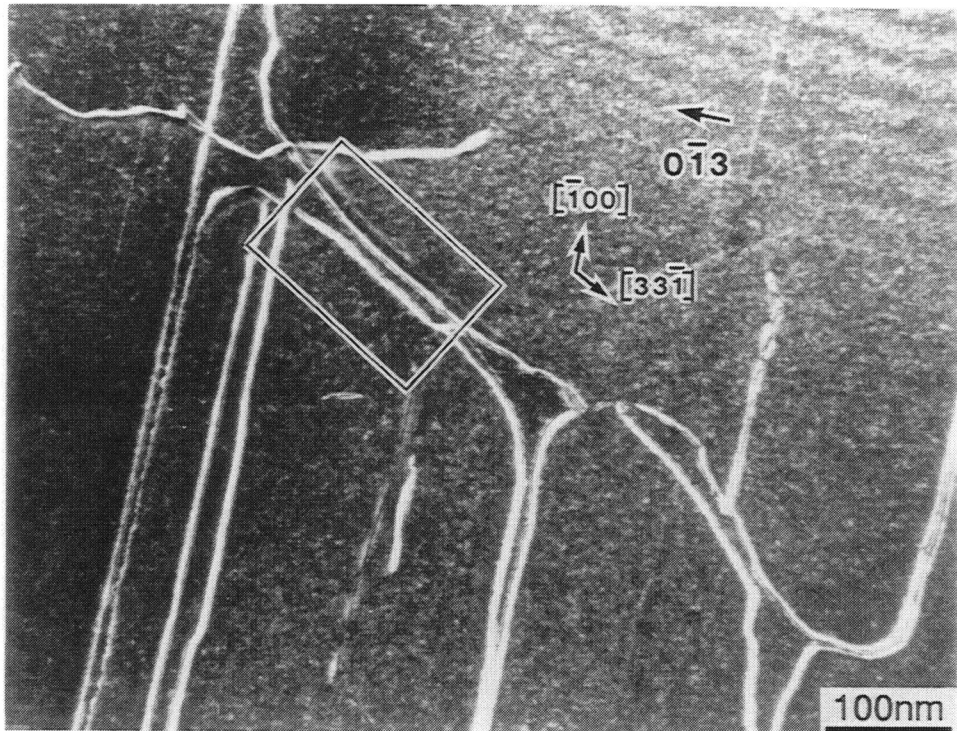
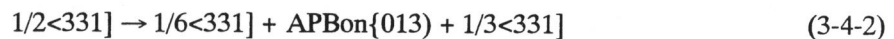


図3-4-7 [0 15 1]方位、300°Cで観察された{013}<331>すべりの転位組織

そのエネルギーの大小は $E_{1/6<331>APB} < E_{1/3<331>APB}$ (Rao et al. 1993)と報告されている。故に、我々は次の反応、



を観察していると考えられ、(013)面上の $1/2<331>$ 転位は3-4-2式に従って分解し<331>-screwと[100]-mixed方向のパイエルス・バレーに支配されながら運動していることを示唆する。らせん方向の分解幅は約4.9nmであり、Nakamura, Matsumoto and Hirano (1990)が測定した弾性定数を基にRao et al. (1993)が計算した異方弾性係数 $K=183\text{MPa}$ を用いるとそのエネルギーは約 824mJ/m^2 と見積もられる。 $1/4<111>\{110\}$ SISFのエネルギー 365mJ/m^2 (3-5章)と比較してはるかに大きい。

3-4-2-2. 3方位に沿って不動化される $1/2<331>$ 転位

{013}<331>すべりの応力-歪曲線は[001]方位近傍、900~1200°Cの温度域で見られるようにヤング率に近い大きな加工硬化率を示す。 $[\bar{1}10]$ 、[0 15 1]方位においても他のすべり系($\{110\}<111>$ 、 $\{011\}<100\}$)の加工硬化率よりも大きい加工硬化率を示す。これは $1/2<331>$ 転位の動きを妨げる機構が存在することを示唆している。我々は{013}<331>すべりの転位組織を観察した結果、3つの

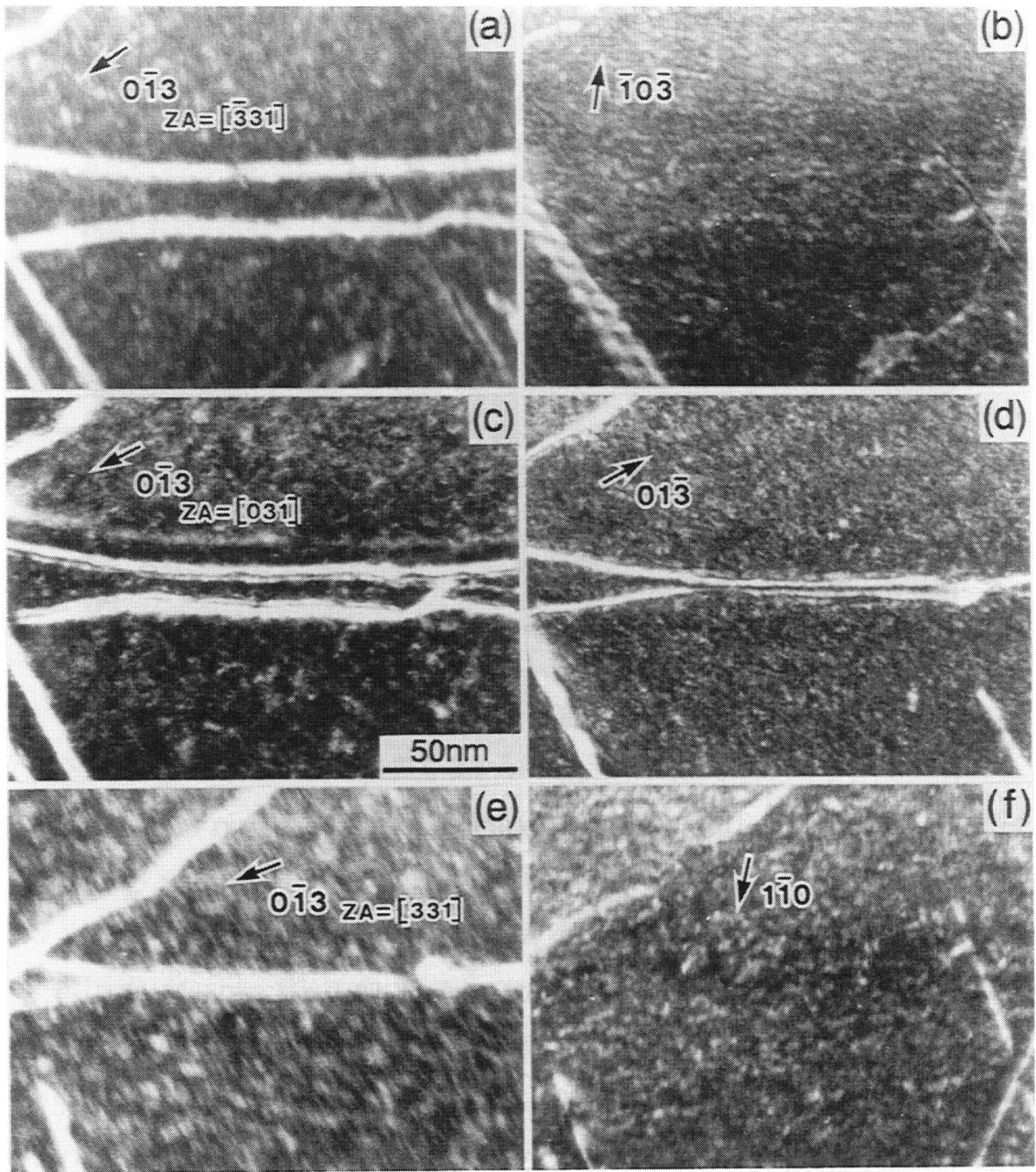


図3-4-8 (013)面上の $1/2[331]$ 転位の分解

特定の方向に転位が整列しそれらの方向での転位の不動化を観察した。

図3-4-7に示したように{013}面上の $1/2<331>$ 転位は低温で主に $<100>$ -mixed方向と $<331>$ -screw方向に整列する。同様に高温でも図3-4-9(a)(900°C、[001])に見られるように $1/2<331>$ 転位は主に $<100>$ -mixed方向に直線的に整列する。また、図3-4-9(b)(1000°C、 $[\bar{1}17]$)では主に $<100>$ -mixed方向と $<331>$ -screw方向に $1/2<331>$ 転位は整列し、この2方向に加えて $<331>$ -mixed方向に整列する若干

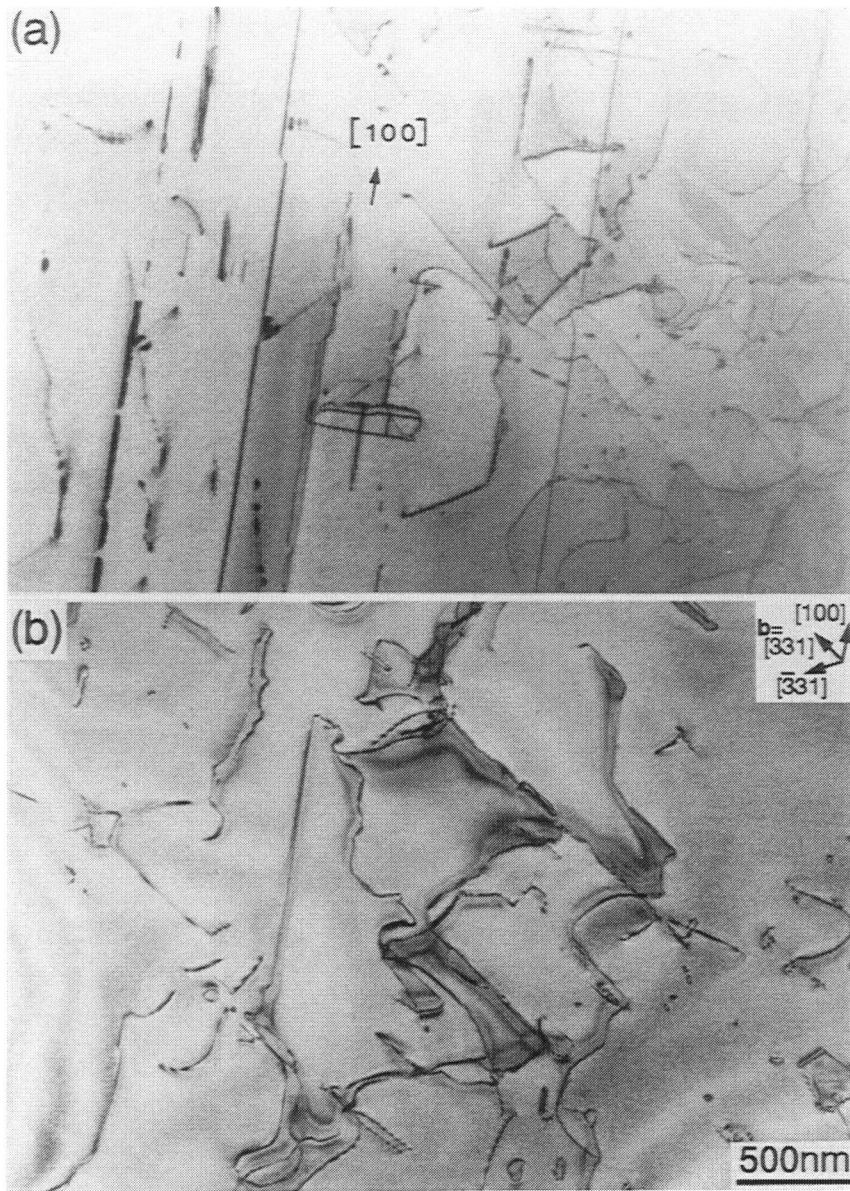
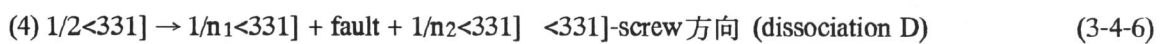
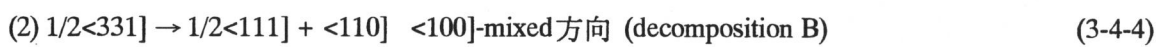
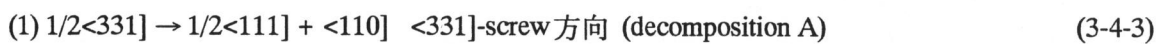


図3-4-9 $1/2\langle 331 \rangle$ 転位の整列する方向；(a) $[001]$, 900°C 、(b) $[\bar{1}17]$, 1000°C

の部分観察される。以下にまとめるように、これら3方向に沿って $1/2\langle 331 \rangle$ 転位がエネルギー的に有利な反応により2つの完全転位に分解するdecompositionと、同一方向の部分転位に分解するdissociationが生じていた。



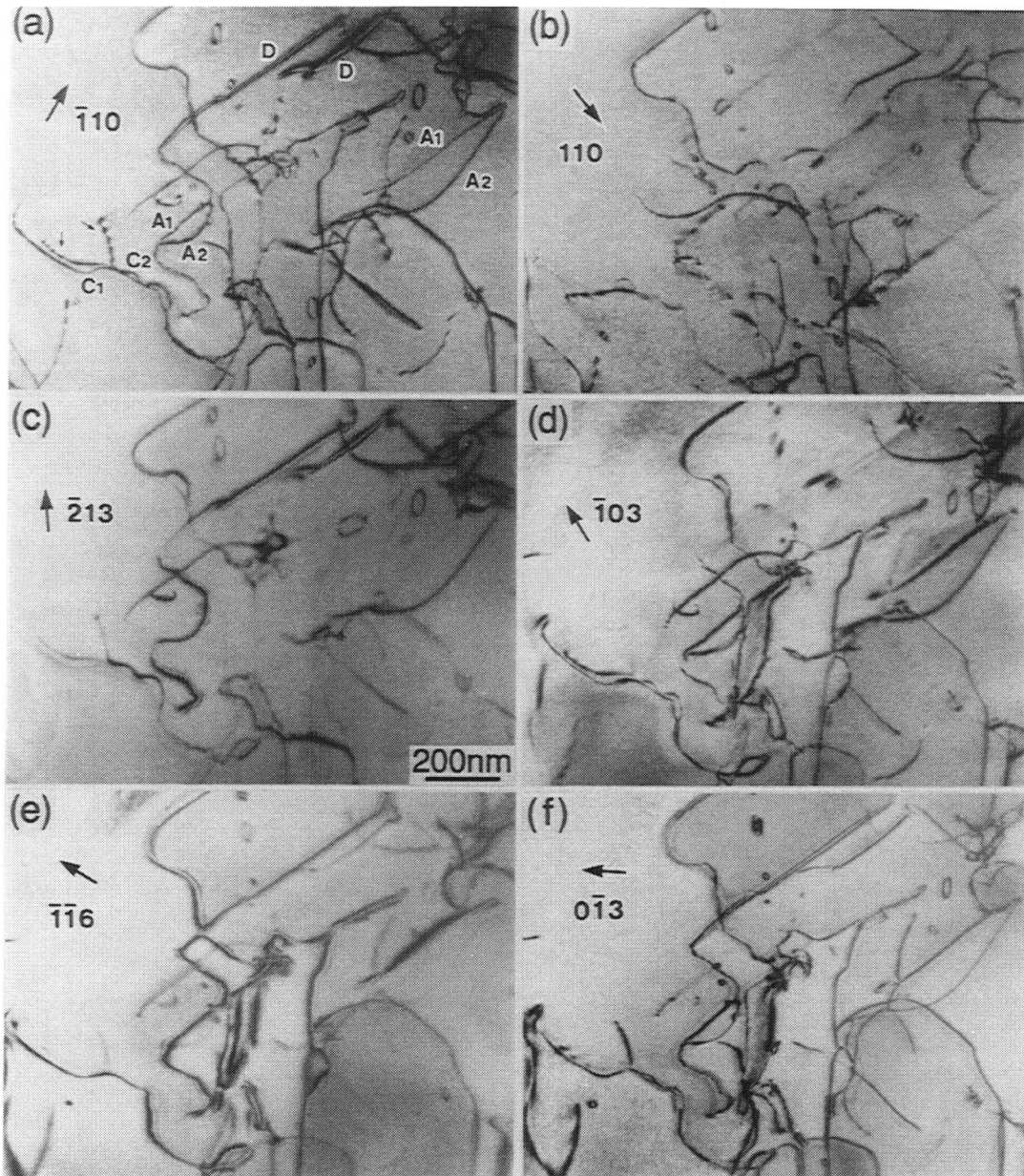


図3-4-10 [001]方位, 1000°Cで観察されたdecomposition A, Cとdissociation D

前者2つの特定な方向に沿った分解 decomposition AとBは Maloy et al. (1993)と Mitchell et al. (1993)によっても報告されているが、後者2つのdecomposition Cとdissociation Dはこの研究で初めて見いだされた。

まず、decomposition A, Cとdissociation Dを1000°Cで変形した[001]方位の転位組織(図3-4-10)を用いて示す。TEM用試料薄膜はすべり面に平行な(013)面に平行に切り出したものである。図3-4

10(a)の $g=\bar{1}10$ でコントラストが生じている A_1 、 A_2 で示された $[\bar{3}\bar{3}1]$ -screw方向に平行な2つの転位とその前後の転位は、 $g=110$ (図3-4-10(b))でコントラストを失う。その前後の転位は $g=\bar{1}03$ (図3-4-10(d))でコントラストを失うのでバーガス・ベクトルは $b=1/2[\bar{3}\bar{3}1]$ である。また、 A_1 で示された転位は $g=\bar{2}13$ (図3-4-10(c))で、 A_2 で示された転位は $g=\bar{1}\bar{1}6$ (図3-4-10(e))でそれぞれコントラストを失い、その前後の転位のバーガス・ベクトルを考慮すると、2つの転位のバーガス・ベクトルを各々 $b=1/2[1\bar{1}1]$ 、 $b=[1\bar{1}0]$ と決定できる。 $[\bar{3}\bar{3}1]$ -mixed方向に平行な C_1 、 C_2 で示された2つの転位のバーガス・ベクトルは、同様なコントラスト解析の結果それぞれ $b=1/2[1\bar{1}1]$ 、 $b=[1\bar{1}0]$ と決定できる。 $[\bar{3}\bar{3}1]$ -mixed方向に平行な $[1\bar{1}0]$ 転位は C_{21} 、 C_{22} で示されるように $[010]$ と $[100]$ の2つの完全転位に更に分解している。この更なる分解は必ずしも起こるものではない。 D で示された $[\bar{3}\bar{3}1]$ -screw方向に平行な転位は $g=\bar{1}03$ (図3-4-10(d))と $g=110$ (図3-4-10(b))でコントラストを失い、他の反射ベクトルではコントラストを失わないので、転位のバーガス・ベクトルを $b=1/n[\bar{3}\bar{3}1]$ と決定できる。 n の値はWeak-beam法での観察によって決定する。故に、図3-4-10は A_1, A_2 、 C_1, C_2 、 D で示された転位がそれぞれdecomposition AとC、dissociation Dによって生じた転位である事を示唆している。

decomposition Aとdissociation D後の転位の拡張

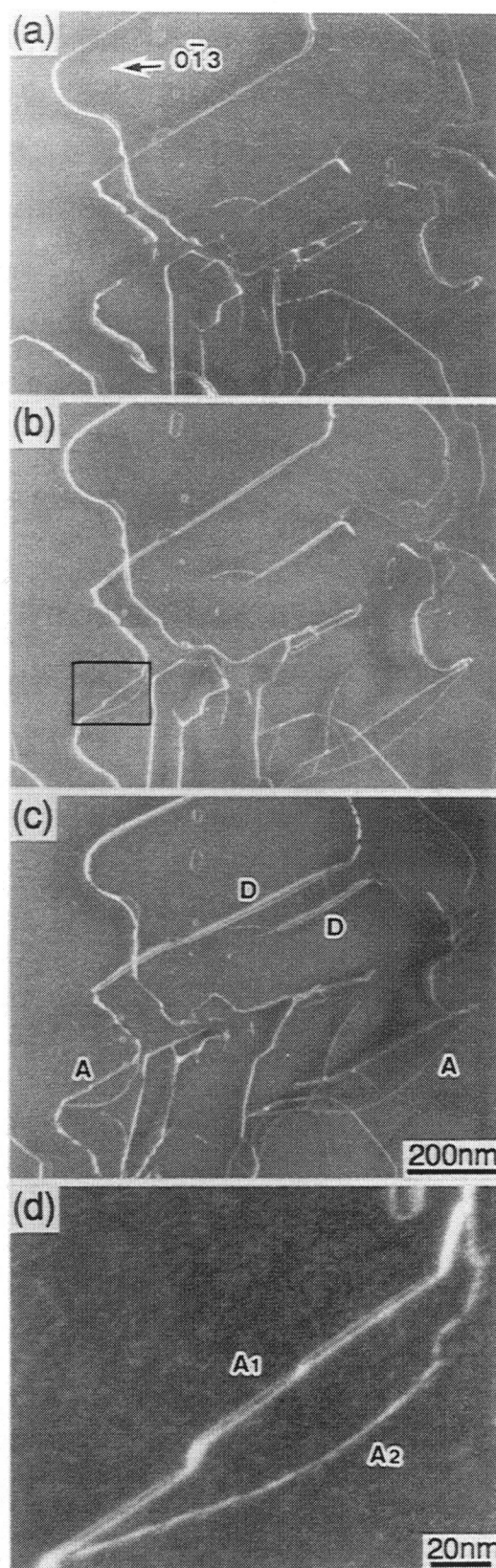
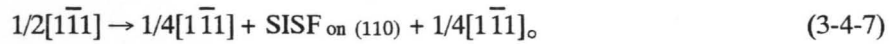


図3-4-11 decomposition Aとdissociation D後の転位の拡張

している面を図3-4-11に示す傾斜実験より決定した。図3-4-11は図3-4-10と等しく[001]方位、1000°Cで観察された転位組織である。(110)面に垂直な $ZA=[\bar{3}31]$ で得られた図3-4-11(a)では decomposition A後の2つの転位は一直線に整列し、dissociation Dにより生じた部分転位も重なり一直線である。 $[0\bar{2}1]$ 方向((013)面の法線方向)を軸に試料を傾斜すると、つまり(110)面を傾けていくと($ZA=[\bar{3}31] \rightarrow ZA=[031] \rightarrow ZA=[331]$) decomposition A後の $[1\bar{1}0]$ 転位は湾曲し、その度合は(110)面の傾斜と共に増加する。dissociation Dによって生じた部分転位間の分解幅も(110)面の傾斜と共に増加する。故に、decomposition A後の $[1\bar{1}0]$ 転位とdissociation Dによって生じた部分転位は(110)面上に拡張していると考えられる。この拡張は常に観察された。一方、 $1/2[1\bar{1}1]$ 転位は一直線のままである。この $1/2[1\bar{1}1]$ 転位(図3-4-11(b)の枠内)は、図3-4-11(d)に示すように、更に次の反応によって分解する。



(110)面上での分解幅は約5.7nmと見積もられ、Rao et al. (1993)により計算された異方弾性定数

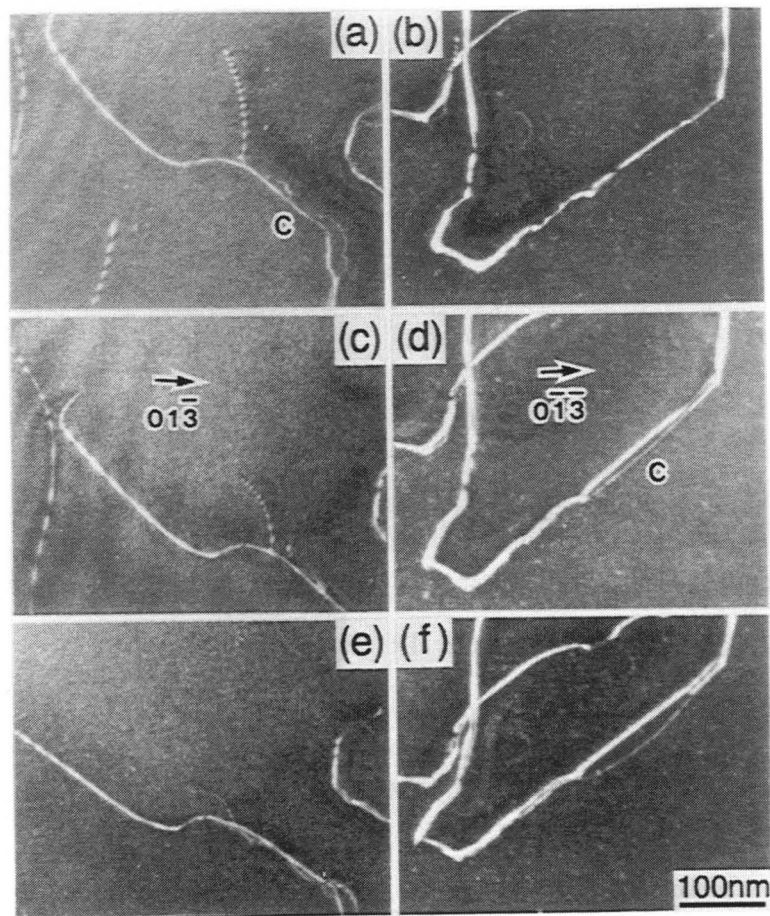


図3-4-12 decomposition Cにより生じた転位の拡張
(a), (c), (e) [001], 1000°C、(b), (d), (f) $[\bar{1}17]$, 1000°C

$K=205\text{MPa}$ ($(110)[\bar{1}\bar{1}]$)における $[3\bar{3}1]$ 方向の値を用いて $(110)1/4[\bar{1}\bar{1}]$ SISFエネルギーを計算した。その値は $294\text{mJ}/\text{m}^2$ であり、 $[0\ 15\ 1]$ 方位の 1100°C で観察された $\{110\}\langle 111\rangle$ すべりの等しい分解から求めた $\{110\}1/4\langle 111\rangle$ screwSISFエネルギー $365\text{mJ}/\text{m}^2$ よりやや小さかった。この原因については明らかではない。decomposition C後の転位拡張については図3-4-12に示す。図3-4-12(a),(c),(e)は図3-4-10で観察されたdecomposition Cであり、図の配置は図3-4-11と同じである。 $1/2[\bar{1}\bar{1}]$ 転位はいずれの晶帯軸でも一直線のままである。一方、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 転位は湾曲し図3-4-12(a)と図3-4-12(c),(e)では湾曲の方向が逆転している。しかし、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 転位が拡張している面は決定できていない。他方、図3-4-12(b),(d),(f)は $[\bar{1}\bar{1}7]$ 、 1000°C で観察されたdecomposition C($1/2[3\bar{3}1] \rightarrow 1/2[111] + [110]$)である。 (110) 面に垂直な $ZA=[3\bar{3}1]$ で得られた図3-4-12(a)で2本の転位は一直線である。 (110) 面を傾けていくとdecomposition C後の一方の転位は湾曲し、その度合は (110) 面の傾斜と共に増加する。従って、その転位は上昇運動により (110) 面に拡張していると考えられる。湾曲している転位が $1/2[111]$ か $[110]$ であるかは明らかではない。これは、どちらかの転位がコントラストを失う反射ベクトルを有する $ZA=[3\bar{3}1]$ で2本の転位が重なり一直線になるためである。上記の2つの結果よりdecomposition Cにより生じた転位は必ずしも決まった面に拡張しないこと、つまり拡張する面は上昇運動に依存することを示唆している。

図3-4-10で観察されたdissociation Dにより生じた $1/n[3\bar{3}1]$ 部分転位のWeak-beam法による観察を図3-4-13に示す。図3-4-13はdissociation Dが多数観察された $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方位、 950°C の試料の観察結果である。全ての部分転位は $g=110$ (図3-4-13(d))と $g=\bar{1}03$ (図3-4-13(g))でコントラストを失うので $b=1/n[3\bar{3}1]$ と決定できる。 (110) 面に垂直な $ZA=[3\bar{3}1]$ 晶帯近傍では2本の像が観察され、その転位間の距離は反射ベクトルを反転しても変化しない(図3-4-13(a),(b))。 (110) 面を傾斜していくと($ZA=[3\bar{3}1] \rightarrow ZA=[031] \rightarrow ZA=[331]$)、転位は3本の像となり、転位間の距離は等間隔ではなく、狭い距離と広い距離に分類できる。2つの距離とも (110) 面の傾きの増加に従って増加する一方、これらの距離は反射ベクトルを反転することにより狭い距離と広い距離が逆転する。従って、 $1/2[3\bar{3}1]$ 転位は2本の同一方向の部分転位に分解し、 (110) 面に拡張していると推測される。つまり、図3-4-13(c),(e),(f)で見られた3本の像は2本の部分転位と面欠陥の位置の差異によって生じたものであると考える。また、 (110) 面に垂直な $ZA=[3\bar{3}1]$ 晶帯近傍では2本の像が観察されたにも関わらず、 (110) 面上で拡張しているとしたのは、Weak-beam法のため $ZA=[3\bar{3}1]$ 晶帯よりかなり離れた位置で像を撮影したためであると思われる。事実分解幅は他の晶帯での分解幅よりはるかに狭い。

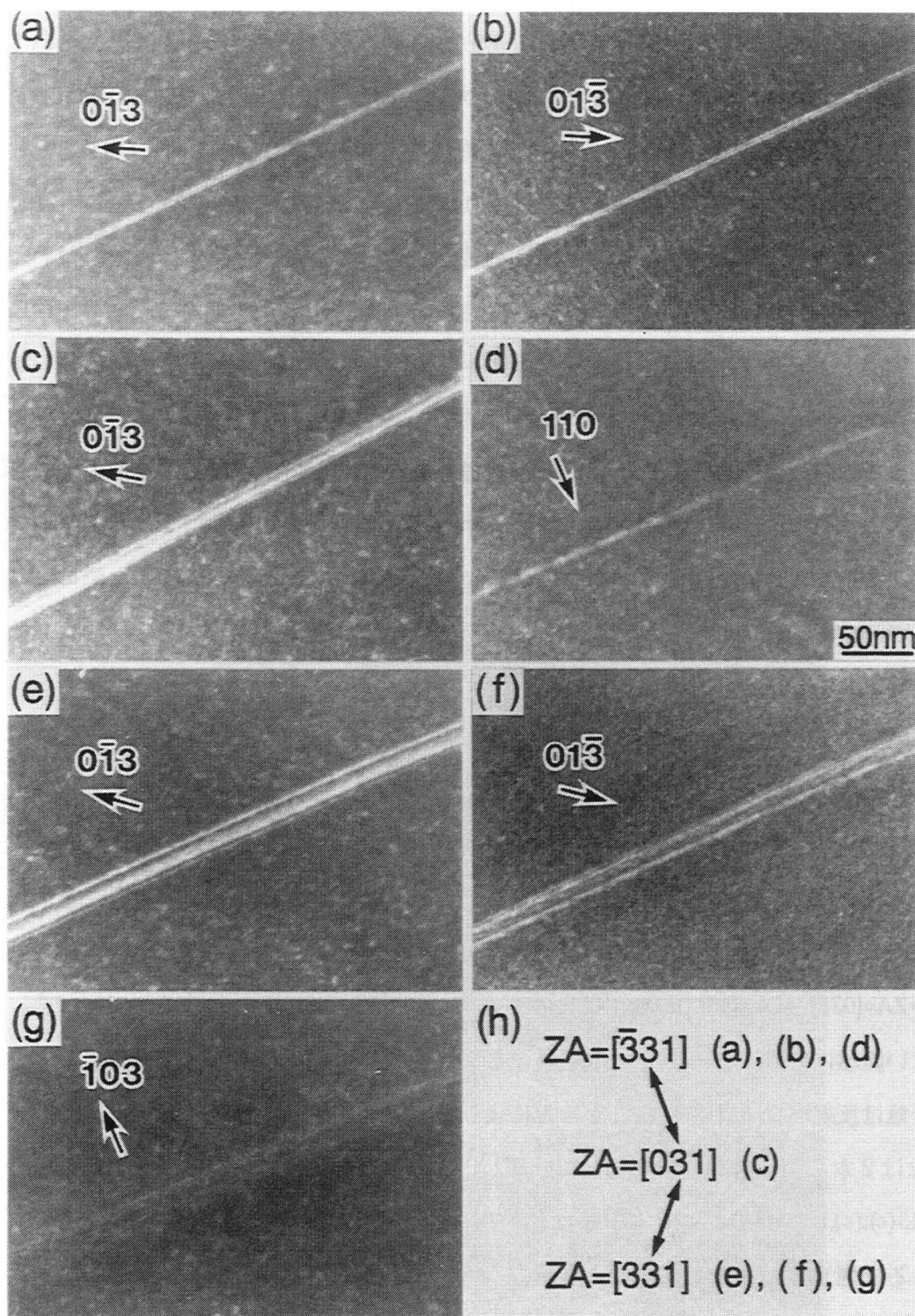


図3-4-13 dissociation Dにより生じた部分転位のコントラスト解析

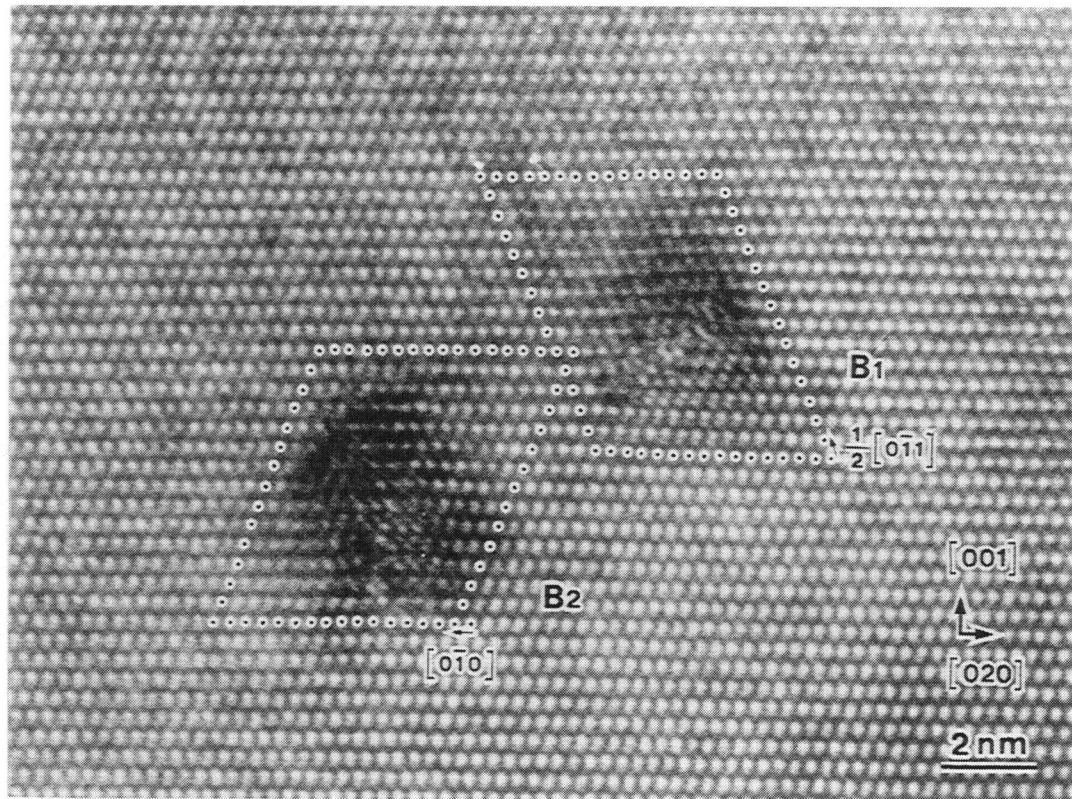


図3-4-14 [100]方向に整列した転位の高分解能像([0 15 1]、300°C)

<100>-mixed方向に整列した転位は、Weak-beam法において $g=110$ か $\bar{1}10$ で薄いコントラストを示すが、他の反射ベクトルではコントラストを失わない。従って、バーガース・ベクトルを決定できないので、高分解能電子顕微鏡観察によりこれらの転位を観察した。図3-4-14にその結果の一例([0 15 1]、300°C)を示す。試料薄膜として転位線方向に垂直な(100)面に平行に切り出したものを用いた。それぞれの歪コントラストの周りにSF/RH基準でバーガース・サーキットを描くことにより、それぞれの転位のバーガース・ベクトルの刃状成分は $b_e=1/2[0\bar{1}1]$ と $b_e=[0\bar{1}0]$ (b_e : b の刃状成分)と決定した。 $g=110$ か $\bar{1}10$ でコントラストを失うバーガース・ベクトルのタイプとしては $\langle 331 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ のいずれかが考えられる。従って、 $b_e=1/2[0\bar{1}1]$ を有する転位は $b_s=1/2[100]$ (b_s : b のらせん成分)をもつ $b_e=1/2[1\bar{1}1]$ 転位、 $b_e=[0\bar{1}0]$ を有する転位は $b_s=[100]$ をもつ $b_e=[1\bar{1}0]$ 転位であると推測される。これらは(013)面上に存在しないバーガース・ベクトルであるためdecomposition Bによって生じたと思われる。[001]、900°Cでも同様の結果が得られ、decomposition Bが起きていると考えられる。

3-4-2-3. 転位組織の方位依存性と温度依存性

CRSSが最も高く、1000~1200°Cの温度域でCRSSが異常な正の温度依存性を示した[001]方位で観察された転位組織の温度変化を図3-4-15に示す。試料薄膜として全てすべり面に平行な(013)面を切り出したものを用いた。900°Cでは[100]方向に長く直線的に整列した多数の転位を観察した。この方向では、3-4-2-1章で示したようにdecomposition Bが起きている。図3-4-16(a), (b)にこれらの転位のWeak-beam法による傾斜実験の結果を示す。[100]方向に整列した転位は2本の像を表わし、その距離は反射ベクトルを反転しても変わらない。分解幅は $ZA=[001]$ で最も広く、分解が(001)面上で起きている事を示唆している。HREM観察結果([001]、900°C)と併せ考えると、 $1/2\bar{3}31$ 転位の分解により生じた $[\bar{1}10]$ 転位が更に分解し、(001)面上に拡張しているのを観察したと考えられる。この $[\bar{1}10]$ 転位の(001)面上での拡張はこの温度、方位でのみ観察された。こ

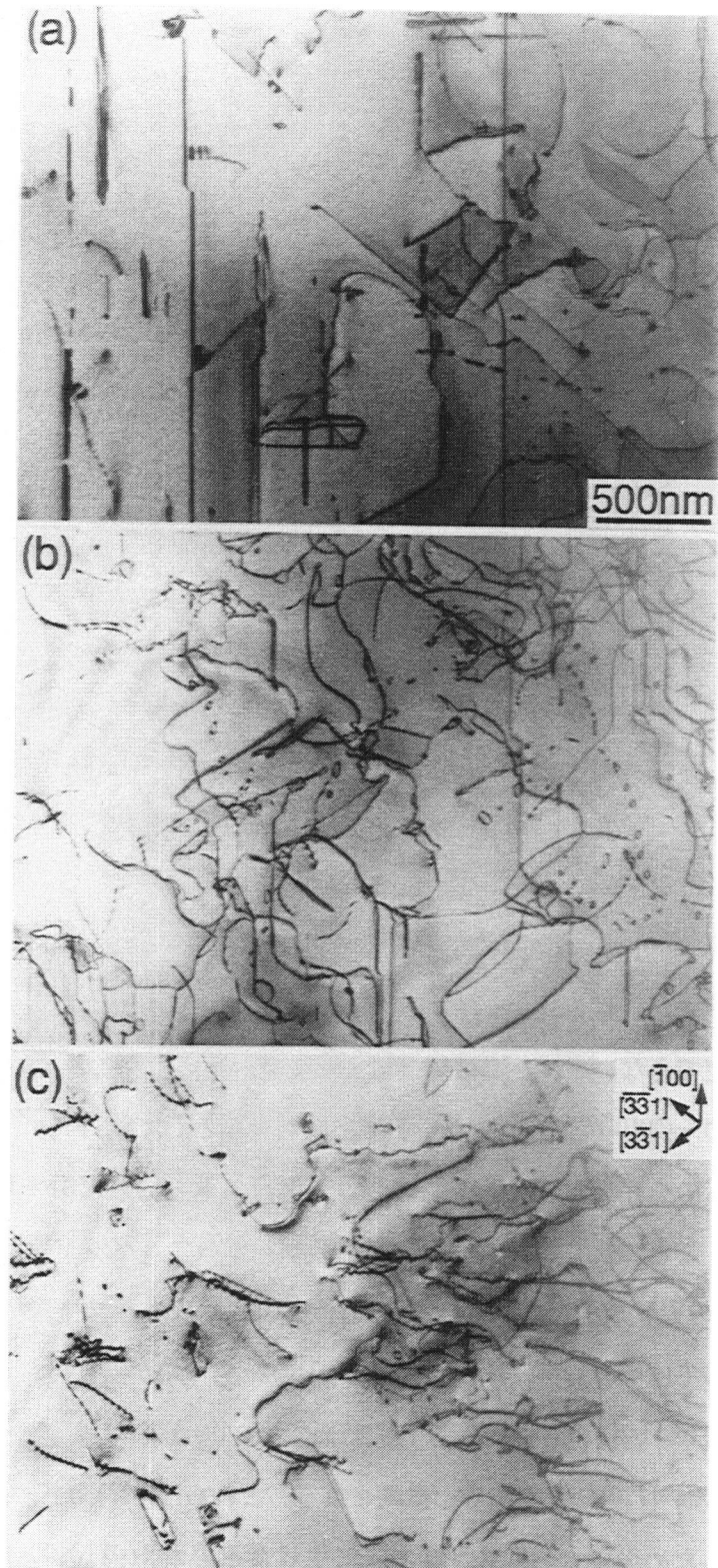


図3-4-15 [001]方位で観察された転位組織の温度変化

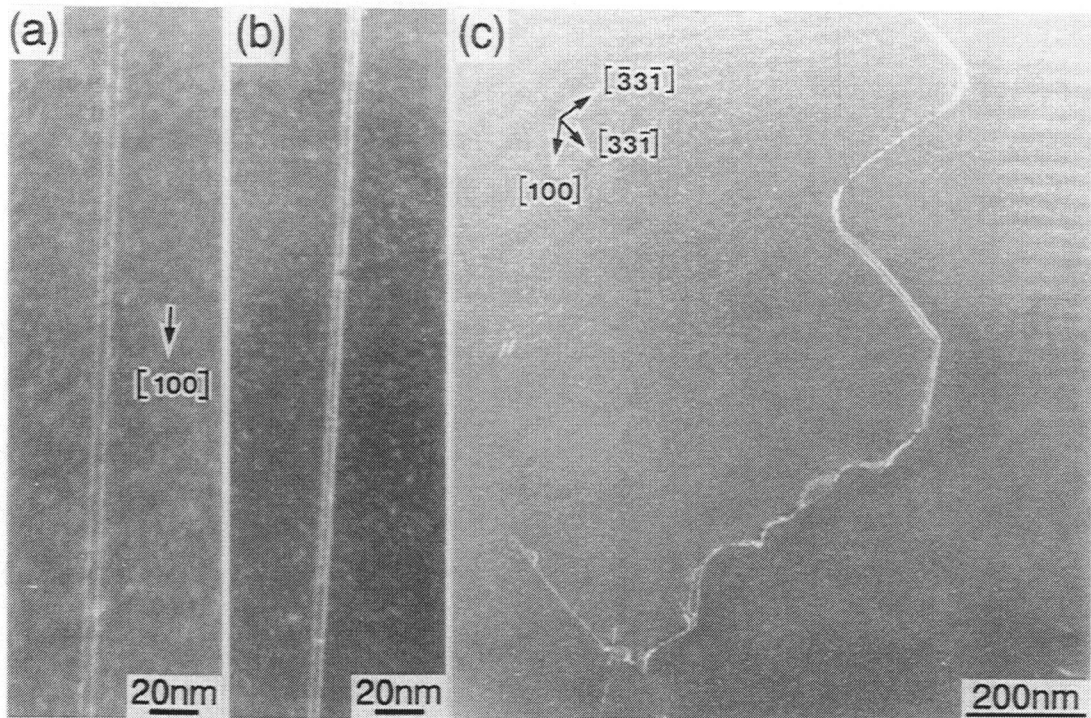


図3-4-16 [001]方位、900°Cで観察された転位組織のWeak-beam像

これらの転位に加えて $\overline{[331]}$ -screw方向に平行な部分を有する転位も観察された。図3-4-16(c)では主に $\overline{[331]}$ -screwと $[100]$ -mixed方向に平行な部分を有するジグザグした $1/2\overline{[331]}$ 転位のWeak-beam法による観察結果を示す。 $\overline{[331]}$ -screw方向ではdissociation Dが、 $[100]$ -mixed方向では(001)面上に、他の方向では $(\overline{110})$ 面に上昇運動に助けられた分解(dissociation E)により積層欠陥が生じているのが観察された。このように $1/2\langle 331 \rangle$ 転位は決まった2方向でdecomposition Bとdissociation D、この2つの機構に加えて上昇運動によるdissociation Eが $\langle 331 \rangle$ -screw以外のいくつかの方向で起こるため不動化する。故に、不動化する確率が非常に高いためヤング率に近い加工硬化係数を示すと説明できる。一方、 $[100]$ 方向に整列した $[010]$ 転位の双極子も観察されたが、これはMitchell and Maloy (1993) が報告しているように、decomposition Bにより生じた $[110]$ 転位が更に $[100]$ 、 $[010]$ 転位に分解し、刃状成分を有する $[010]$ 転位が残された結果生じたものであると推測される。900°Cから1000°C以上に温度が増加すると転位の直線性が失われ、湾曲する傾向が増してくる。1000°Cでは曲がった転位以外になお $\overline{[331]}$ -screw、 $[100]$ -mixed、 $\overline{[331]}$ -mixed方向に平行な部分を有する転位を観察した。 $\overline{[331]}$ -screwと-mixed方向ではdecomposition A, Cとdissociation Dが観察される(図3-4-17(a); 図3-4-10と同じ場所)。図3-4-17(a)及び3-4-10中に見られる $[100]$ -mixed方向の多

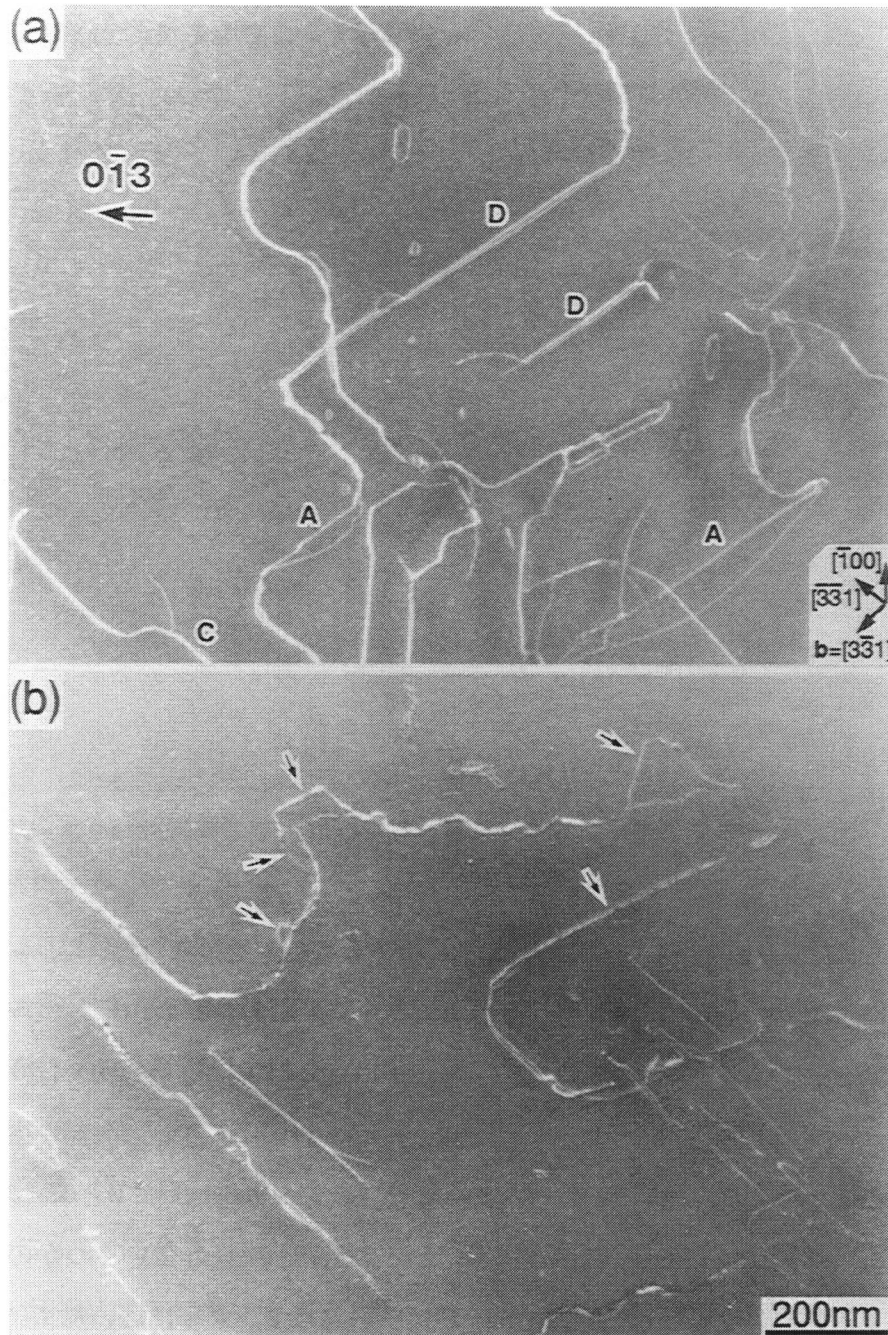


図3-4-17 [001]方位で観察された転位組織のWeak-beam像；(a) 1000°C、(b) 1100°C

数の転位は900°C程直線的ではなく曲がっている。これらの転位はdecomposition Bにより生じた $b=1/2\langle 111 \rangle$ を有する転位と考えられ、 $\langle 110 \rangle$ 転位は2つの $\langle 100 \rangle$ 転位に分解し上昇運動も手伝ってもはや1000°Cでは図中にはないと推測される。これら $1/2\langle 111 \rangle$ 転位は次の反応



によって $\langle 100 \rangle$ 転位を生じ、エネルギーを減少させる。1000°Cでは900°Cと比較して転位が不動

化される方向は変わらず、decomposition Bとdissociation Dに加えてdecomposition A,Cが起こる。dissociation E等はほとんど見られず、不動化した部分以外に湾曲した転位も多く見られ900°C程転位の直線性は良くない。従って、不動化される機構は変化したもののその確率は若干減少したため、加工硬化係数も減少したと考えられる。900°Cと1000°Cでは上記の転位に加えて膜面に平行でない $1/2[\bar{3}31]$ らせん転位の断片が多数見られdissociation Dが起こっていた。1100°Cになると、もはやある特定の方向に転位が整列することなく、大多数の転位は湾曲する。湾曲した $1/2[\bar{3}31]$ 転位は図3-4-17(b)に示すWeak-beam法による観察から多くの部分で $1/2[\bar{1}11]$ と $[\bar{1}10]$ 転位に分解しているのが観察された。温度の増加に伴って、この分解が起こる方向は不特定になり、その頻度は増加する。従って、再び加工硬化係数が増加すると推測される。

[001]方位から遠ざかるとCRSSは急激に減少する。しかし、そのCRSSが急激に減少した $[\bar{1}17]$ 方位では図3-4-18に示すように、 $[331]$ -screw、 $[100]$ -mixed、 $[\bar{3}31]$ -mixedの3方向に沿ってそれぞれdecomposition A,B,Cとdissociation Dが起こっているのが観察された。dissociation Dが生じている膜面に平行でない $1/2[\bar{3}31]$ らせん転位の断片も観察され、[001]方位、1000°Cで観察された転位組織と同様である。従って、CRSSの大きな減少を転位の不動化の機構によって説明することはできないようである。1200°C以上の温度になるとdecompositionが起こる頻度が増加するため $\{013\}<331\}$ すべりはもはや起こらず、代わって $\{011\}<111\}$ や $\{123\}<111\}$ すべりが起こるのであろう

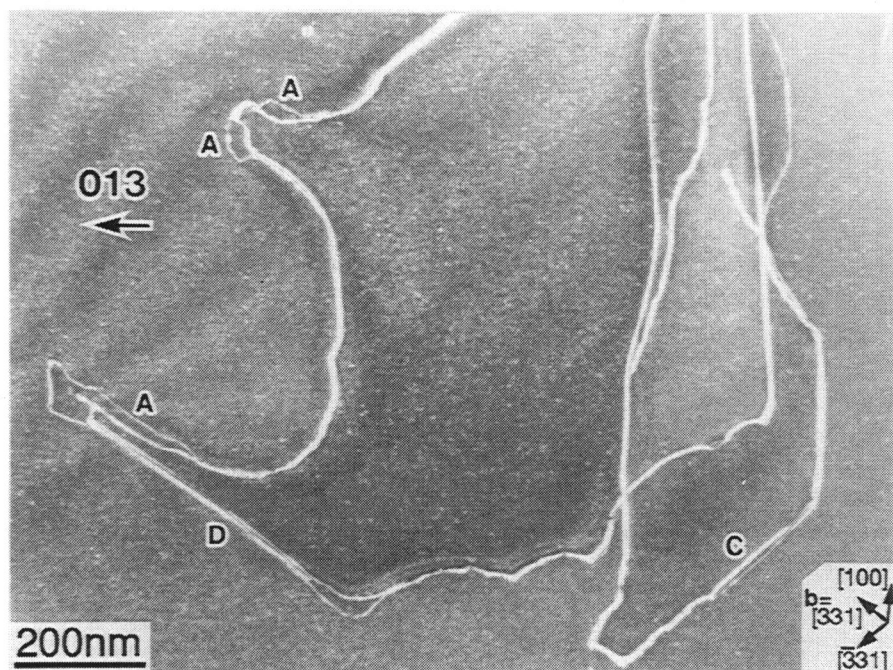


図3-4-18 $[\bar{1}17]$ 方位、1000°Cで観察された転位組織のWeak-beam像

<031>の3タイプなので、 $1/2\langle 331 \rangle$ 転位が分解した $1/2\langle 111 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 転位を我々は観察したと推測される。これらの転位に加えて、 $\mathbf{b}=1/n_1[001]$ と $\mathbf{b}=1/n_2\langle 331 \rangle$ 部分転位(n_1, n_2 は定数)が観察された。

これら2つの部分転位に挟まれた積層欠陥は部分転位の転位線方向が $\mathbf{l}=[\bar{1}10]$ と $[\bar{1}30]$ であるため(001)面上に拡張していると考えられる。これらの部分転位はおそらく $1/2[111]$ 転位が分解した $1/3[001]$ と $1/6[331]$ 部分転位と推測される。

CRSSが[001]近傍の方位と比較してはるかに低い $[0\ 15\ 1]$ と $[\bar{1}10]$ 方位で観察された転位組織を図3-4-20に示す。 $[0\ 15\ 1]$ 方位では図3-4-20(a)(300°C)に示すように $[100]$ 方向には長く直線的に、また $[\bar{3}31]$ 方向にも転位が整列する。 $[100]$ 方向ではdecomposition Bが起こっているが、 $[\bar{3}31]$ 方向ではdecomposition Aやdissociation Dが起こらず図3-4-7と3-4-8に示したように同一方向の $1/6[\bar{3}31]$ と $1/3[\bar{3}31]$ 部分転位に分解していた。 $[\bar{1}10]$ 方位、950°Cで観察された転位組織を図3-4-20(b)に示す。大多数の転位は $[\bar{3}31]$ -screw方向に長く直線的に整

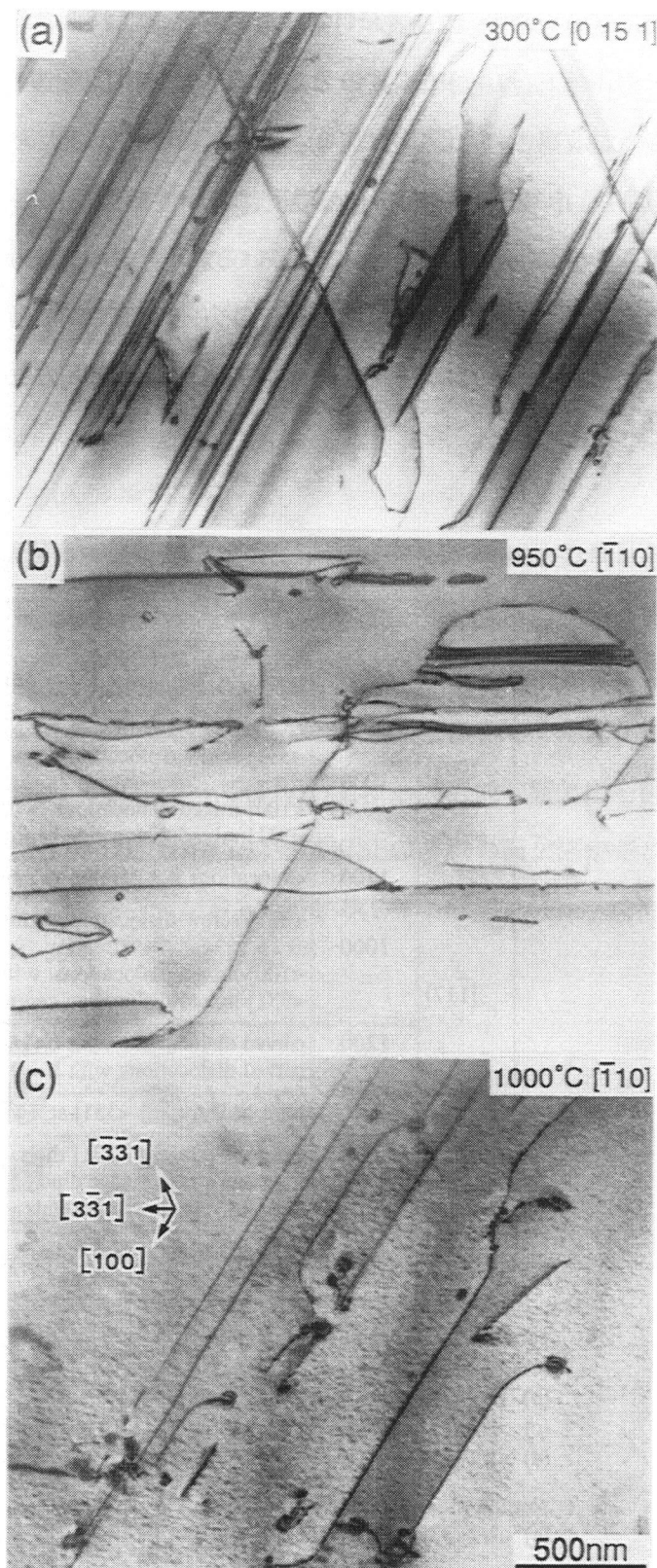


図3-4-20 {013}<331>転位組織

列し、dissociation Dのみが起こっているのが観察された。これらの転位に加えて、[100]-mixed方向に整列した少数の $1/2[3\bar{3}1]$ 転位も見られ、これらの転位は(001)面上に拡張しているのが観察された。一方、1000°Cになると大多数の転位は[100]方向に整列し、decomposition Bが起こっているのが観察された(図3-4-20(c))。また、その結果生じたと推測される[010]刃状転位の双極子も見られた。 $[\bar{1}10]$ 方位のどちらの温度においても膜面に平行でない $1/2[3\bar{3}1]$ らせん転位の断片が多数見られ、dissociation Dが起こっている。以上のように、[001]方位から遠く離れた方位では転位が整列する方向が減少し、当然その方向で転位が不動化する機構も減少した。従って、これらの方位で見られた応力-歪曲線の加工硬化率は[001]方位近傍のそれと比較してはるかに小さかったと考えられる。

表3-4-1. $\{013\}\langle 331\rangle$ すべり系の転位組織の方位と温度依存性

方位	温度(°C)	転位組織	
[001]	900	long and straight dislocations parallel to $\langle 100\rangle$ long and straight edge dipoles with $b=\langle 010\rangle$ $\langle 331\rangle$ -screw dislocation segments	(e) (c)
	1000	$\langle 331\rangle$ -screw dislocation segments $\langle 100\rangle$ -mixed dislocations. with $b=1/2\langle 111\rangle$ $\langle 331\rangle$ -mixed dislocation segments	(c) (a), (b), (h) (f) (g), (h)
	1100	dislocations not parallel to any directions	(a), (e), (g)
$[\bar{1}17]$	1000	$\langle 331\rangle$ -screw dislocation segments $\langle 100\rangle$ -mixed dislocations. with $b=1/2\langle 111\rangle$ $\langle 331\rangle$ -mixed dislocation segments	(a), (b), (h) (c) (f) (g), (h)
	1200	curved dislocations with $b=1/2\langle 111\rangle$, $\langle 110\rangle$ curved dislocations with $b=\langle 100\rangle$	(h), (i)
$[\bar{1}10]$	950	long and straight $\langle 331\rangle$ -screw dislocations	(c), (a), (b)
	1000	long and straight $\langle 331\rangle$ disls. parallel to $\langle 100\rangle$ long and straight edge dipoles with $b=\langle 010\rangle$ long $\langle 331\rangle$ -screw segments	(e) (c)
[0 15 1]	300	long and straight dislocations parallel to $\langle 100\rangle$ $\langle 331\rangle$ -screw dislocations	(e) (d)

parallel to $\langle 331\rangle$ -screw orientation

- (a) $1/2\langle 331\rangle \rightarrow 1/2\langle 111\rangle + \langle 110\rangle$ on {110}
- (b) $1/2\langle 111\rangle \rightarrow 1/4\langle 111\rangle + \text{SISF on } \{110\} + 1/4\langle 111\rangle$
- (c) $1/2\langle 331\rangle \rightarrow 1/n_1\langle 331\rangle + \text{fault on } \{110\} + 1/n_2\langle 331\rangle$
- (d) $1/2\langle 331\rangle \rightarrow 1/6\langle 331\rangle + \text{APB on } \{013\} + 1/3\langle 331\rangle$

parallel to $\langle 100\rangle$ -mixed orientation

- (e) $1/2\langle 331\rangle \rightarrow 1/2\langle 111\rangle + \langle 110\rangle$

parallel to $\langle 331\rangle$ -mixed orientation

- (f) $1/2\langle 331\rangle \rightarrow 1/2\langle 111\rangle + \langle 110\rangle$

parallel not to any orientations

- (g) $1/2\langle 331\rangle \rightarrow 1/2\langle 111\rangle + \langle 110\rangle$

- (h) $\langle 110\rangle \rightarrow [100] + [010]$

- (i) $1/2\langle 111\rangle + 1/2\langle 1\bar{1}\bar{1}\rangle \rightarrow \langle 100\rangle$

[001]、 $[\bar{1}17]$ 、 $[\bar{1}10]$ 、 $[0\ 15\ 1]$ の4方位について、様々な温度で観察された転位組織中の転位が整列する方向、その方向で生じている反応を表3-4-1にまとめて示す。[001]方位近傍では3方向に沿って転位が整列するのに対して、[001]から遠く離れた方位ではその方向が減少する。不動化する機構も方位によって変化する。decomposition Bはどの方位でも、また低温でさえ起こる。一方、decomposition AとCは1000°C以上の高温で、かつ[001]方位近傍でしか観察されない。dissociation Dは全ての方位において900~1000°Cの温度域でのみ起こっている。これら転位の不動化の機構の温度と方位依存性については以下で考察する。

3-4-3. 考察

3-4-3-1. Dissociation Dにより生じた面欠陥(APB or SISF)

{013}面上の $1/2\langle 331 \rangle$ 転位の不動化機構の一つであるdissociation Dでは、Weak-beam法のコントラスト解析(図3-4-13)に示したように $1/2\langle 331 \rangle$ 転位が2本の同一方向のバーガス・ベクトルを有する部分転位に分解し、{110}面上に拡張しているのを観察した。しかし、その面欠陥の種類と2本の部分転位の大きさを同定するには至っていない。そこで、それらを推測し、不動化機構の形成過程を考察する。ここで $1/n\langle 331 \rangle$ 部分転位によって{110}面上に形成可能な面欠陥を図3-4-21に示す。{110}面上では $1/4\langle 331 \rangle$ SISFと $1/6\langle 331 \rangle$ APBと $1/12\langle 331 \rangle$ CSFの3種の面欠陥が形成可能であり、EAM法によれば $1/4\langle 331 \rangle$ SISFのエネルギーが最も低く、次いで $1/6\langle 331 \rangle$ APBのエネ

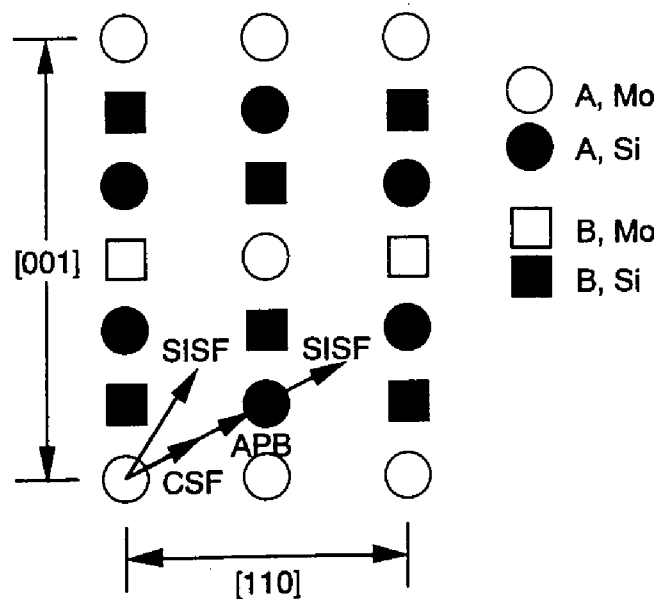


図3-4-21 {110}面の原子配置

ルギーが低いようである。従って、以下の2つの分解のいずれかを観察していると考えられる。

$$1/2\langle 331 \rangle \rightarrow 1/4\langle 331 \rangle + \text{SISF on } \{110\} + 1/4\langle 331 \rangle \quad (3-4-9)$$

$$1/2\langle 331 \rangle \rightarrow 1/6\langle 331 \rangle + \text{APB on } \{110\} + 1/3\langle 331 \rangle \quad (3-4-10)$$

EAM法では{110}面上の $1/4\langle 331 \rangle$ SISFエネルギーは同じ{110}面上の $1/4\langle 111 \rangle$ SISFエネルギーと等しいので、dissociation Dにより生じた分解幅より見積もったエネルギーと $1/4\langle 111 \rangle$ {110}SISFエネルギーを比較し3-4-9式の妥当性を検討する。{110}面上の $1/4\langle 111 \rangle$ SISFの観察結果よりそのエネルギーは $\langle 111 \rangle$ -screw方向で約 365 mJ/m^2 と見積られている。他方、dissociation Dにより生じた{110}面上での分解幅は約 14 nm であり、3-4-9式を仮定するとそのエネルギーは約 31 mJ/m^2 と見積られる($\langle 331 \rangle$ -screw方向の異方弾性定数 $K=183 \text{ GPa}$)。以上の結果、 $1/4\langle 331 \rangle$ SISFのエネルギーが $1/4\langle 111 \rangle$ SISFのそれと比較して約 50 mJ/m^2 低く、その差を説明できない。また、積層欠陥であればフリッジコントラストを示すはずであるが、試料を傾斜した時に移動可能な晶帯上のどの反射ベクトルを取ってもフリッジコントラストを観察できなかった。次に、{013}面上の $1/2\langle 331 \rangle$ 転位の運動を考えた時、3-4-2式に示したように{013}面上のAPBを挟んで $1/6\langle 331 \rangle$ と $1/3\langle 331 \rangle$ の2本の部分転位に分解して運動していると考えられる。もし、dissociation Dにより3-4-9式の分解が生じるとすれば、まず{013}面上のAPBを消去し分解を閉じる。そして、{110}面上に交差すべりをし、SISFを挟んで2本の $1/4\langle 331 \rangle$ 部分転位に分解する過程を経なければならない。この過程を経ることは多くの仕事をなす必要があり、エネルギー的に有効な転位の動きではない。この過程により{110}面上の転位の拡張と{013}面上の転位の拡張との間に節あるいは拡張していない部分が生じるであろうが、転位組織中では観察できなかった。

他方、3-4-2式に示す形態で{013}面上を運動しているどちらか先導の部分転位が{110}面上に交差すべりすると3-5-10式の分解が形成可能であり、先の3-4-9式の分解を形成する過程と比較してエネルギー的に有利である。では何故、APBのフリッジコントラストを観察できなかったのか。APBのフリッジコントラストを生じるには $2\pi g \cdot R = \pi$ となる条件を満たす必要があるが、試料を傾斜した時に移動可能な晶帯上のどの超格子反射ベクトルを取ってもこの条件を満足しない。従って、どの超格子反射においてもAPBのフリッジコントラストを観察できなかったと考えられる。故に、dissociation Dにより3-4-10式の分解が起こっていたと推測される。{013}面から{110}面への交差すべりは各々の面上でのAPBのエネルギーの差により生じると考えられる。転位に作用する応力のない状態で交差すべりが起こるためのAPBのエネルギー比は2.23以上であるが(Paidar, Pope and Vitek 1984)、{013}面と{110}面での原子の種類の変化は等しくEAM法により見積

もったAPBエネルギー(第一近接だけ)を比較すればその比($E_{APB(013)}/E_{APB(110)}$)は0.87と交差すべりの駆動力としては全然不十分である。しかし、観察された{110}面上の分解幅は約14nmと広く、APBのエネルギーは約285mJ/m²と見積もられる。一方、{013}面上のAPBのエネルギーは約824 mJ/m²と見積もられていて、その比は2.89と交差すべりを起こすに十分な差である。EAM法から推測されたAPBエネルギーと観察結果より得たものの違いは、MoSi₂に見られる結合の方位依存性をEAM法では考慮できないためと考えられる。

3-4-3-2. 不動化機構の温度と方位依存性

本研究で観察された4つの不動化機構の中でdecomposition A,B,Cは同じ分解を生じるが、その転位線方向が異なるので区別している。そのdecomposition A,B,Cが起こる温度および方位の範囲はそれぞれ異なる。decomposition Bが低温からどの圧縮方位でも観察されるのに対し、decomposition A,Cは1000°C以上の温度域でかつ[001]方位近傍でしか観察されない。何故、このような温度と方位依存性が生じるのか考察する。

まず、MoSi₂が有する弾性異方性に起因する分解後の転位の弾性エネルギーの差が原因ではないかと考え、分解によるエネルギーの得(E_A)、つまり $E_A = E_{1/2<331>} - (E_{1/2<111>} + E_{<110>})$ を計算した。異方性弾性論を考慮した弾性エネルギー E は

$$E = (Kb^2/4\pi)\ln(R/r_0), \quad (3-4-11)$$

で定義され、 b はバーガス・ベクトルの大きさ、 R は中心に転位線を有する円柱状結晶の半径であり、弾性エネルギーは $(a^2/4\pi)\ln(R/r_0)$ の値($a=0.3204\text{nm}$)で規格化した。decomposition Aでは $1/2<331>$ 、 $1/2<111>$ 、 $<110>$ 転位の異方弾性係数が各々183、207、186MPaであり、弾性エネルギーの得は $E_{Aa}=312\text{GPa}$ となる。同様に、decomposition BとCでは $E_{Ab}=412\text{G}$ 、 $E_{Ac}=466\text{GPa}$ となる。用いた異方弾性係数は $1/2<331>$ 、 $1/2<111>$ 、 $<110>$ 転位の順にdecomposition BとCでそれぞれ210、228、196MPaと224、229、210MPaであった。以上の結果、 $E_{Ac} > E_{Ab} > E_{Aa}$ の関係が得られたがdecomposition Bのdecomposition A,Cに対する優位性はこの異方性弾性論からは説明できない。

そこで、この優位性は分解により生じた $1/2<111>$ と $<110>$ 完全転位のすべり面に依存するのではないか。つまり、CRSSの低いすべり系を有する分解が起こりやすいと推測される。decomposition Aが起こる方向は $<\bar{3}31>$ -screw方向であるため、すべりのみを考えた場合バーガスベクトルと転位線方向より $1/2<\bar{1}\bar{1}1>$ と $<\bar{1}\bar{1}0>$ 完全転位のすべり面は共に{110}面と決定できる。同様に、decomposition B($<100>$ -mixed方向)後の $1/2<\bar{1}\bar{1}1>$ と $<\bar{1}\bar{1}0>$ 完全転位のすべり面はそれぞれ

{011}と{001}面、decomposition C($\langle 3\bar{3}1 \rangle$ -mixed方向)後の $1/2\langle \bar{1}11 \rangle$ と $\langle \bar{1}10 \rangle$ 完全転位のすべり面はそれぞれ{123}と $\{\bar{1}16\}$ 面である。以上の6つのすべり系の中で、{110} $\langle 111 \rangle$ すべりのみ実際にその活動が観察されているので、最も小さいCRSSを有していると考えられる。一方、decomposition C後の完全転位が運動するであろうすべり面は高次でその面間隔は狭く、CRSSは非常に大きいと考えられる。従って、分解の優位性はdecomposition A、B、Cの順であると推測される。しかし、この $1/2\langle \bar{3}31 \rangle$ 転位の $1/2\langle \bar{1}11 \rangle$ と $\langle \bar{1}10 \rangle$ 完全転位への分解は転位芯付近の原子の最配列を伴うため、点欠陥等の移動度の関与が大きいと考えられる。decomposition Bでは $1/2\langle 331 \rangle$ 転位が刃状成分を有するため、decomposition A後の $1/2\langle 331 \rangle$ らせん転位と比較して転位芯周辺の点欠陥の影響を受けやすいと考えられる。従って、総合するとdecomposition Bが最も起こりやすく、decomposition A、Cは点欠陥の動きが十分大きくなる高温でしか起こらないと推測される。一方、decomposition A、Cで見られる方位依存性については、点欠陥の動きに特定の方向性があるためと推測される。Kad et al. (1995)はMoSi₂ではSiの空孔が{001}面に縮合し、Si 1原子層が抜けた{001}面上の積層欠陥を形成すると報告している。我々はこの積層欠陥がSi 2原子層を取り除く事により形成されたと考えているが、どちらであってもMoSi₂では{001}面がSi空孔の移動し易い面であり、[001]方向の一軸圧縮では歪 $1/6[001]$ を生じる応力が作用し、この欠陥を形成するためにSi空孔の易動度が増加する。一方、[001]方向と90°離れた方向の一軸圧縮では歪 $1/n[001]$ を生じる応力は働かないのでSi空孔の易動度が[001]方位圧縮と比較して減少すると推測される。従って、decomposition A、CはSi空孔の易動度の大きい[001]方位近傍で起こり、[001]方位と90°離れた方位では起こりにくいと考えられる。

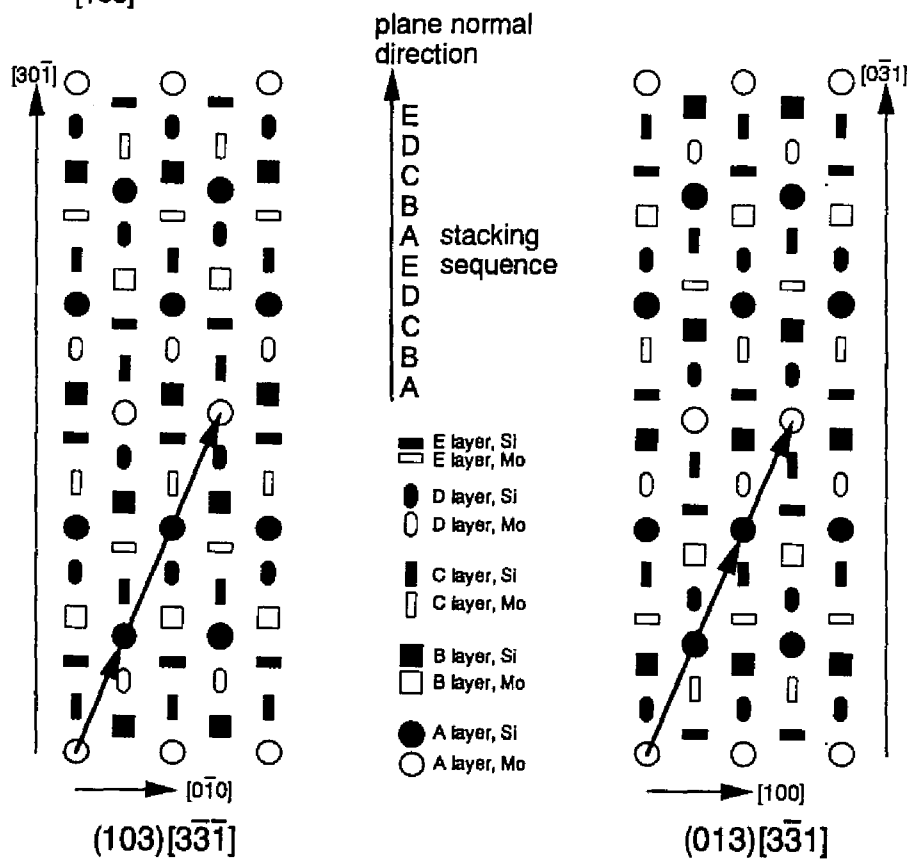
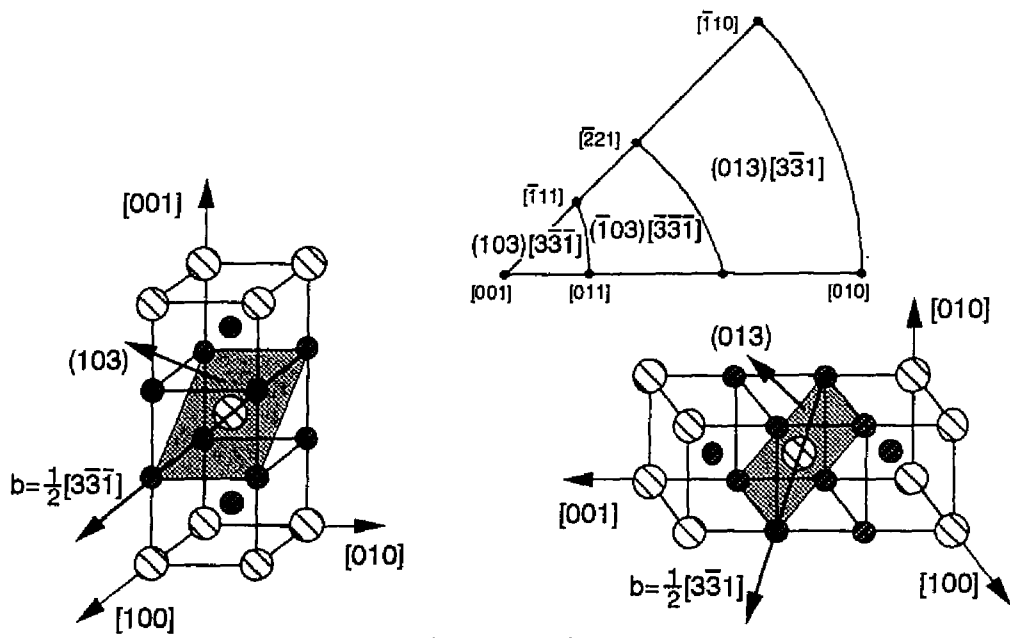
3-4-3-3. {013} $\langle 331 \rangle$ すべりのCRSSの異常な方位及び温度依存性

図3-4-4に見られるように、いくつかの方位で得られた{013} $\langle 331 \rangle$ すべりのCRSSの温度依存性曲線は方位に大きく依存している。[001]方位近傍ではその値は観察された全温度範囲で大きく、[001]から遠くはなれた方位でははるかに小さくなる。この原因は{013} $\langle 331 \rangle$ すべりに見られた多数の不働化機構とは関係ない。つまり、CRSSの最も高い[001]から約5°離れた $[\bar{1}17]$ 方位では大きくCRSSが減少する。しかし、[001]で観察された転位の不働化機構と $[\bar{1}17]$ 方位で観察された不働化の機構とは等しく、不働化機構によってCRSSの方位依存性を説明できない。故に、bcc金属と同様に複雑な転位芯構造によりCRSSの方位依存性が生じているのではないかと考えられる。事実、{013}すべり面と $\langle 331 \rangle$ 方向を交線方向とする結晶面は多数あり、転位芯レベルで{013}す

べり面以外の多数の結晶面に拡張した構造を形成して $1/2\langle 331 \rangle$ 転位が運動するためと思われる。

この転位芯レベルの複雑な分解に加えて、 $\{013\}$ 面上の $1/2\langle 331 \rangle$ 転位はAPBを挟んで $1/6\langle 331 \rangle$ と $1/3\langle 331 \rangle$ の2本の部分転位に分解して運動していると3-4-2-1章で述べた。従って、圧縮方位により先導転位が異なるため転位の運動に方位依存性が生じるのではないかと考えられる。そこで、主すべり系が $[001]-[\bar{1}10]-[010]$ ステレオ三角形内の圧縮方位にどのように依存し、 $[001]$ 方位近傍と $[001]$ 方位から遠く離れた方位で先導転位が $1/6\langle 331 \rangle$ か $1/3\langle 331 \rangle$ のどちらであるかを調べた。まず、すべり面より下側の結晶を固定し上側の結晶を動かす時、圧縮応力が正となるように主すべり系を決定すると、図3-4-22の $[001]-[\bar{1}10]-[010]$ ステレオ三角形内に示すように $[001]$ 方位近傍では $(103)[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]$ すべり、 $[010]$ や $[\bar{1}10]$ 方位近傍では $(013)[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]$ すべりが主すべり系であった。ではまず、 $[001]$ 方位近傍で圧縮した時の $(103)[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]$ すべりについて考える。 (103) 面は $[201]$ 方線ベクトルを有し、その方向の積層を...ABCDE,ABCDE...とした時の (103) 面原子配置を図3-4-22の左側に示す。すべり面より下側の結晶を固定し上側の結晶を $1/6[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]$ と $1/3[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]$ 変位させた時に形成されるAPBのエネルギーを (103) 原子配置の下側に示す。その結果 $E_{APB(103)1/6[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]} < E_{APB(103)1/3[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]}$ であるので、 $[001]$ 方位近傍での圧縮では $1/6[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]$ 部分転位が先導転位となる。同様にして $[010]$ 方位近傍で圧縮した時の $(013)[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]$ すべりについて考えると、 $E_{APB(013)1/6[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]} > E_{APB(013)1/3[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]}$ であるので $1/3[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]$ 部分転位が先導となり、 $[001]$ と $[010]$ 方位近傍では先導転位が異なる。 $1/6\langle 331 \rangle$ と $1/3\langle 331 \rangle$ 部分転位ではそのバーガス・ベクトルの大きさからも明らかなように $1/6\langle 331 \rangle$ 部分転位の運動が容易であると考えられる。従って、 $1/6\langle 331 \rangle$ 部分転位が先導となる場合、その運動能力の差異により $1/6\langle 331 \rangle$ と $1/3\langle 331 \rangle$ 部分転位間のAPBの幅を広げる傾向が強くなる。これは全体のエネルギーを平衡状態より増加させる事を示唆し、転位の運動は困難となることが推測される。一方、 $1/3\langle 331 \rangle$ 部分転位が先導となる場合、逆に両部分転位間のAPBの幅は狭まる傾向にあるので、転位の運動は容易になると推測される。以上の結果より、 $[001]$ 方位近傍では $1/2\langle 331 \rangle$ 転位の運動は困難であり $\{013\}\langle 331 \rangle$ すべりのCRSSが高くなるが、 $[001]$ 方位から大きく遠ざかると転位の運動が容易となり $\{013\}\langle 331 \rangle$ すべりのCRSSが低くなる方位依存性が観察されたと考えられる。この傾向は引張応力が正の条件では逆となり、bcc金属で見られたようにCRSSの方位依存性が引張と圧縮で逆になる事を予測させる。

次に、 $[001]$ 方位近傍の約 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で観察された $\{013\}\langle 331 \rangle$ すべりのCRSSの正の温度依存性について考察する。この方位と温度域では多くの転位の不動化機構が生じ、応力-歪曲線の加工硬化率はヤング率と等しい程大きかった。その加工硬化率は $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度



$$\frac{1}{2}[3\bar{3}\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{6}[3\bar{3}\bar{1}] + \text{APB} + \frac{1}{3}[3\bar{3}\bar{1}]$$

$$E_{\text{APB}(103)1/6[3\bar{3}\bar{1}]} = 2(\delta V_1 - \delta V_2 + 4\delta V_3 - 8\delta V_4) / 11.619a^2$$

$$E_{\text{APB}(103)1/3[3\bar{3}\bar{1}]} = 2(2\delta V_1 - \delta V_2 - 8\delta V_4) / 11.619a^2$$

$$\frac{1}{2}[3\bar{3}\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{3}[3\bar{3}\bar{1}] + \text{APB} + \frac{1}{6}[3\bar{3}\bar{1}]$$

$$E_{\text{APB}(013)1/6[3\bar{3}\bar{1}]} = 2(2\delta V_1 - \delta V_2 - 8\delta V_4) / 11.619a^2$$

$$E_{\text{APB}(013)1/3[3\bar{3}\bar{1}]} = 2(\delta V_1 - \delta V_2 + 4\delta V_3 - 8\delta V_4) / 11.619a^2$$

図3-4-22 {013}面の原子配置とAPBエネルギー

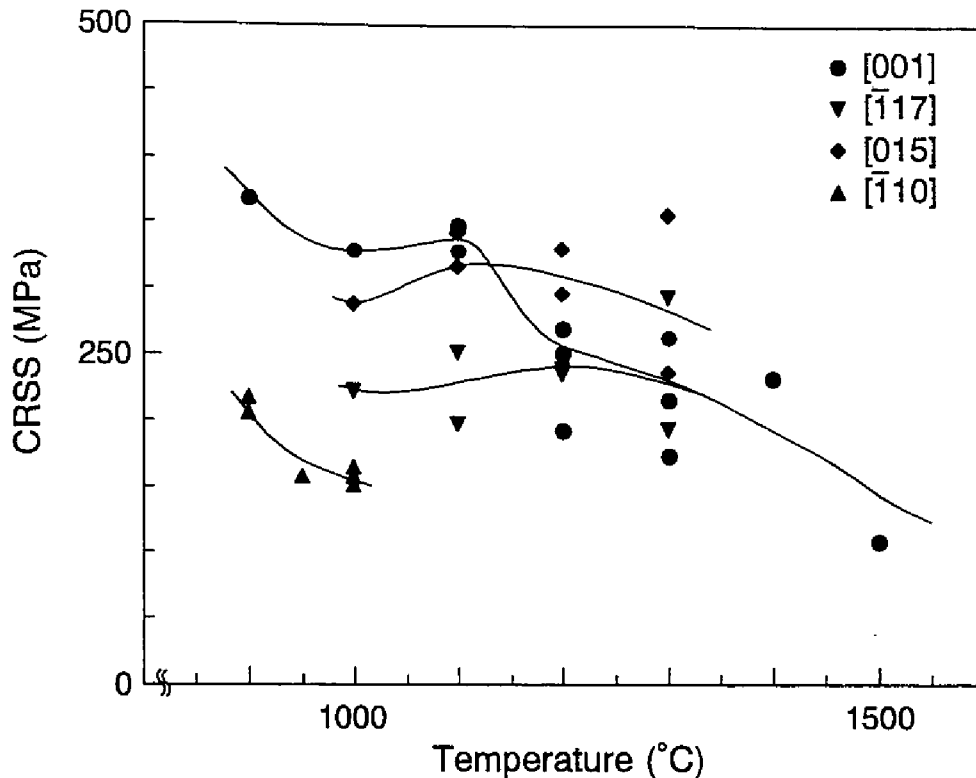


図3-4-23 降伏応力が応力-歪曲線の折れ曲がりの応力とした時のCRSSの温度依存性

域では温度の増加に従って減少するが、1000~1200°Cの温度範囲では温度と共に増加する。加工硬化率とCRSSの正の温度依存性が観察された温度域は一致し、これらが転位の不動化機構と密接な関係にあると推測される。加工硬化率の影響を除外するために、応力歪曲線の0.2%歪での応力を降伏応力としていたのに対し、その折れ曲がりの応力を降伏応力として取りCRSSを計算すると、図3-4-23に示すように1100~1200°Cで観察されていたCRSSの大きな方位依存性は消滅する。しかし、1000~1100°Cの温度域で見られる[001]方位のCRSS一定の温度依存性や他の方位で得られた若干の正の温度依存性の原因は明らかではない。観察された転位の不動化機構は900°Cでは decomposition Bと dissociation D、この2つの機構に加えて上昇運動による dissociation Eが<331>-screw以外のいくつかの方向で起こる。1000°Cになると decomposition A,B,Cと dissociation Dであり、1100°C以上になると decompositionのみがどの方向に沿っても起こる。温度が増加するに連れて、900~1000°Cでは転位の不動化機構のタイプは増加し、1000~1200°Cでは減少する。しかし、実際に転位がいずれかの機構で不動化される確率は900~1000°Cで減少し、1000~1200°Cでは増加する。故に、CRSSの正の温度依存性は主に decompositionの起こる方位と確率が温度の増加と共に増加するために生じたと推測される。

3-5. {110}<111>すべり

3-5-1. 転位組織

{110}<111>すべりの転位組織の温度依存性を図3-5-1に示す。図3-5-1(a)-(d)はそれぞれ600、800、900、1100°Cの変形組織である。全て[0 15 1]方位の試験片からすべり面に平行な(110)面を切り出し、TEM用試料薄膜とした。図中の大多数の転位のバーガス・ベクトルは $b=1/2[\bar{1}11]$ である。600°Cでは $1/2[\bar{1}11]$ 転位が $[1\bar{1}1]$ と $[3\bar{3}1]$ 方向(各々バーガス・ベクトルと60°、30°方向)に整列している(図3-5-1(a))。CRSSの異常な増加が見られる温度域(800~1100°C)の800°Cになると $[1\bar{1}1]$ 方向に加えて $[1\bar{1}0]$ 方向に平行な転位が観察される(図3-5-1(b))。900°Cでは大多数の $1/2[\bar{1}11]$ 転位が $[1\bar{1}0]$ 方向に直線的に整列しその長さは非常に長い。約5-15本の転位が集まり束状の転位群を形成し、その分布は不均一である(図3-5-1(c))。 $[1\bar{1}0]$ 方向に長く整列した転位はMoS₂多結晶の600~900°Cでの圧痕による変形(Maloy et al. 1992)で観察されている。1100°Cになると特定の方向に整列することなく転位は均一に分布するようになる(図3-5-1(d))。 $b=1/2[\bar{1}11]$ の転位のみならず、 $b=<100>$ と $<110>$ を有する転位も観察された。これらの転位は $b=1/2[\bar{1}11]$ 転位間の反応により生じたと考えられる(Unal, Petrovic Carter and Mitchell 1990)。

これら $1/2[\bar{1}11]$ 転位の分解を明らかにするためにWeak-beam法による電子顕微鏡観察を行った。図3-5-2に1100°Cでのこの分解の一例を示す(図3-5-1(d)と等しい)。 $1/2<111>$ 転位が{110}面上で超格子積層欠陥(SISF)を挟んで同一方向の2本の $1/4<111>$ 部分転位に分解している。つまり

$$1/2<111> \rightarrow 1/4<111> + \text{SISF on } \{110\} + 1/4<111>. \quad (3-5-1)$$

これはEvans, Court, Hazzledine and Fraser (1993)が同定した分解と等しい。この像は試料薄膜を $[3\bar{3}1]$ zoneに傾斜した後、 $g=103$ を用いて得た像である。分解は全ての方向に沿って生じている。図3-5-2(b)、(c)は各々図3-5-2(a)上の四角で囲まれたらせん方向、70°方向での分解の拡大図である。それぞれの分解幅は約4.4nm、6.8nmで、これらに対応するSISFエネルギーは約365mJ/m²と275mJ/m²である。SISFエネルギーの計算にはNakamura et al. (1990)が求めた弾性定数を基にRao et al. (1993)が計算した異方弾性定数Kを用いた。らせん方向での分解幅は(110)面で必ず最も広く、分解幅の測定分布は狭く 4.4 ± 0.1 nmである。一方、刃状成分を有する方向での分解は必ずしも(110)面で分解幅が最も広くはならず、測定値の分布も広い。これは上昇運動の影響を受けているためであると考えられる。故に、{110}面上のSISFエネルギーはらせん方向の分解幅より得た 365 ± 8 mJ/m²と見積られる。CRSSの異常な増加を示す温度域を含めた全温度域で同様の分解が観察された。

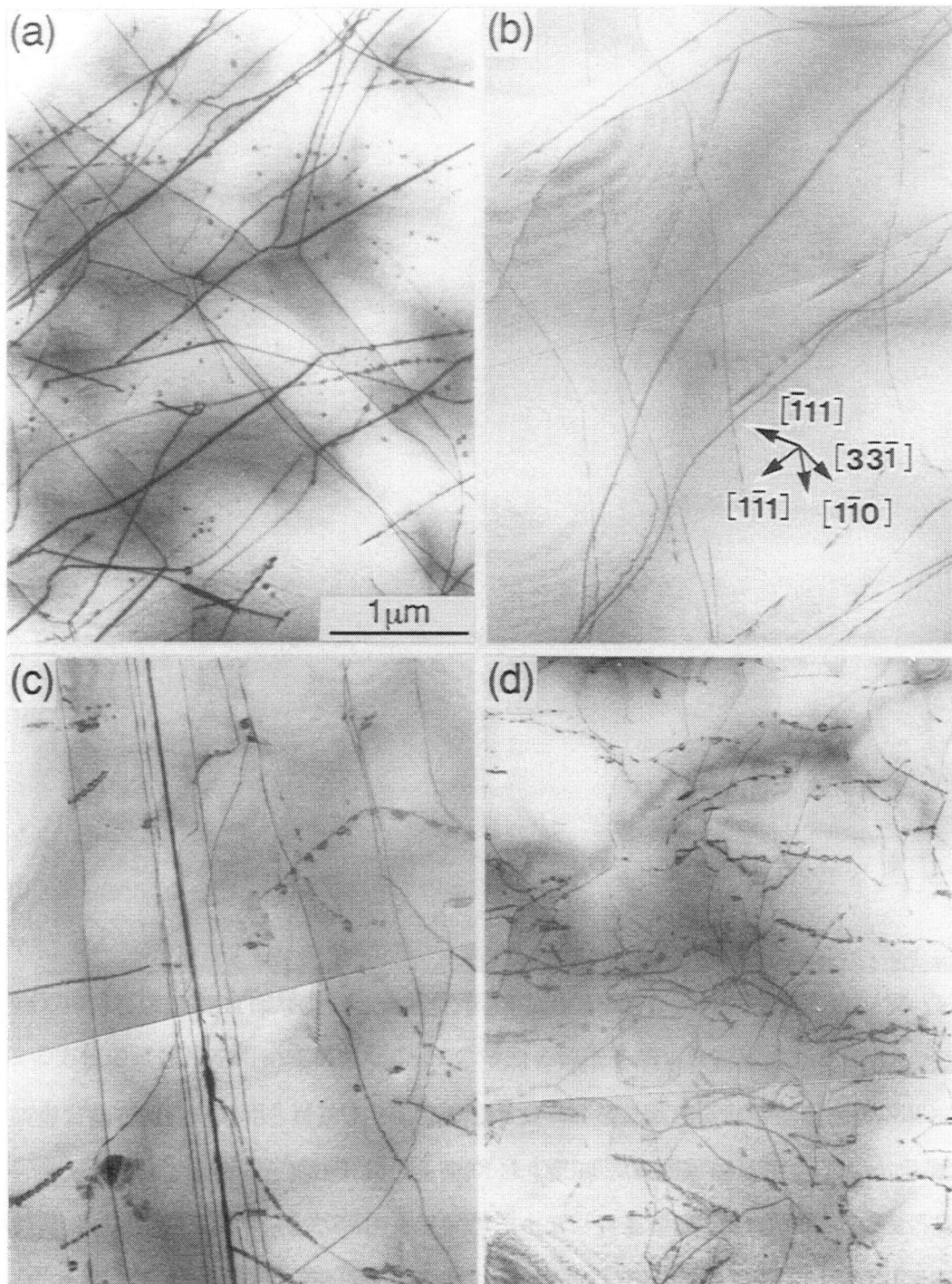


図3-5-1 [0 15 1]方位で観察された転位組織の温度変化;
 (a) 600°C、(b) 800°C、(c) 900°C、(d) 1100°C

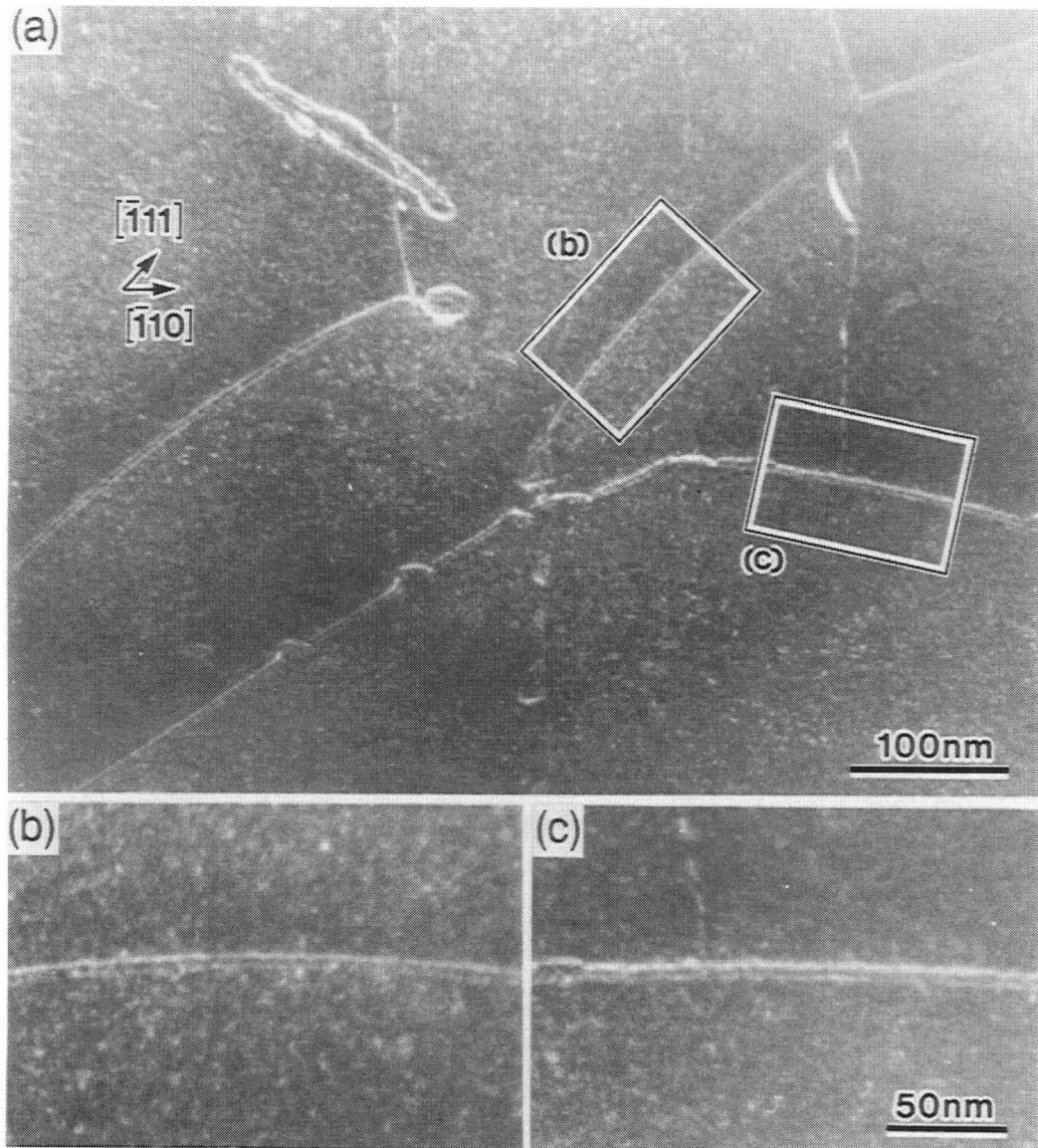


図3-5-2 [0 15 1]方位、1100°Cで観察された(110)面上の $1/2[\bar{1}11]$ 転位の分解

異常なCRSSの増加を示す温度域で、 $1/2\langle 111 \rangle$ 転位はらせん転位と 60° の $\langle 110 \rangle$ 方向に整列する傾向が見られた。そこで、 60° 転位の芯構造、 $\{110\}$ 面上のSISFの構造の詳細を得るために、高分解能電子顕微鏡(HREM)による観察を行った。その結果を図3-5-3に示す。HREM用試料薄膜には 900°C で変形した $[0151]$ 方位の試験片から転位線方向に垂直な $(\bar{1}10)$ 面で切り出したものを用いた。 $[\bar{1}10]$ 方向に整列した $1/2[\bar{1}11]$ 転位は(110)面上で2本の $1/4[\bar{1}11]$ 部分転位に分解している。その分解幅は $4.6\sim 4.9\text{nm}$ で、リボン状のSISFのところでは $1/4[001]$ 変位を確認した。 $1/4[\bar{1}11]$ 部分転位芯の周辺では、すべり面である(110)面に平行ではなく、 $\{110\}$ 、 $\{001\}$ や $\{331\}$ 等の他の低次の結晶面に転位芯が拡張しているのを観察した。故に、 $1/2\langle 111 \rangle$ 転位は高いパイエルス応力のために

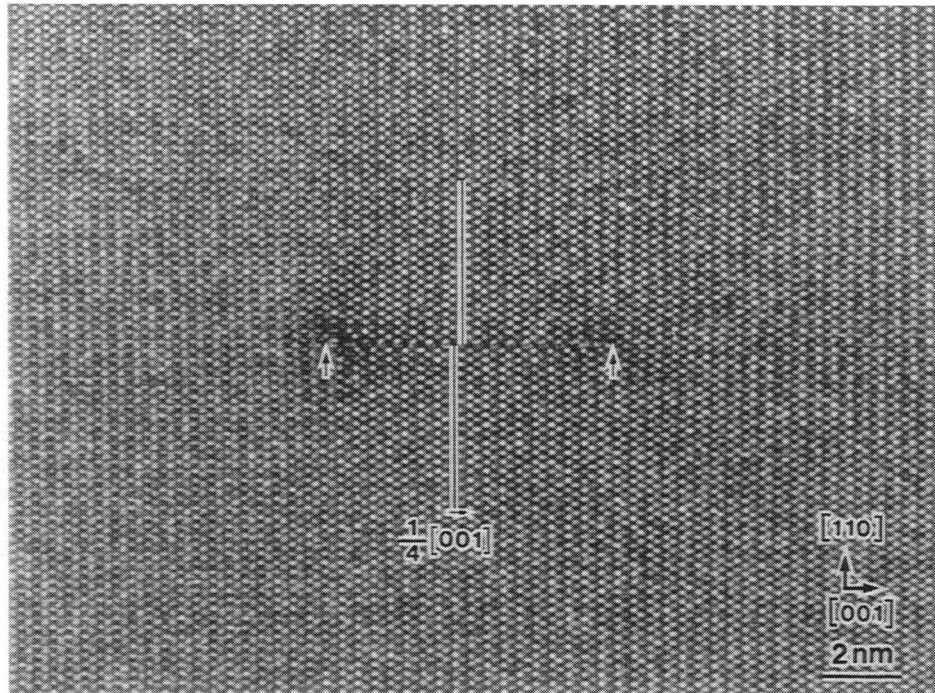


図3-5-3 (110)面上で分解している $1/2[\bar{1}11]$ 転位の高分解能像

<110>方向に整列していると考えられる。

3-5-2. CRSSの異常な正の温度依存性

{110}<111>すべりのCRSSは、800~1100°Cの中間温度域では温度と共に増加し、800°C以下と1100°C以上では温度上昇に従い減少する温度依存性を示した。[0 15 1]方位では500°C以上の全温度で{110}<111>すべりが観察され、異常なCRSSの増加を示す温度域を全て含んでいることから、この方位の試験片を用いて異常なCRSSの増加の機構を明らかにするためCRSSの歪速度依存性を調べた。図3-5-4は[0 15 1]方位の試験片を2つの異なる歪速度 1×10^{-4} と $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で変形した時に得られたCRSSの温度依存性を示す。どちらの歪速度で変形した時も{110}<111>すべりが活動しているのを確認した。800°C以下と1100°C以上では歪速度の増加に従いCRSSが増加する。一方、異常なCRSSの増加を示す800~1100°Cの中間温度域でCRSSは歪速度に依存していない。従って、この異常なCRSSの増加を示す温度域は歪速度の増加に伴って高温側に若干移動する。変形途中で歪速度を $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ から $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ に急激に増加させ、変形応力の歪速度感受性も調べた。800~1100°Cの中間温度域では応力-歪曲線上にセレーションが見られるためその平均値を対応する歪速度での変形応力としたが、この温度域での変化量は非常に小さく歪速度感受性はほ

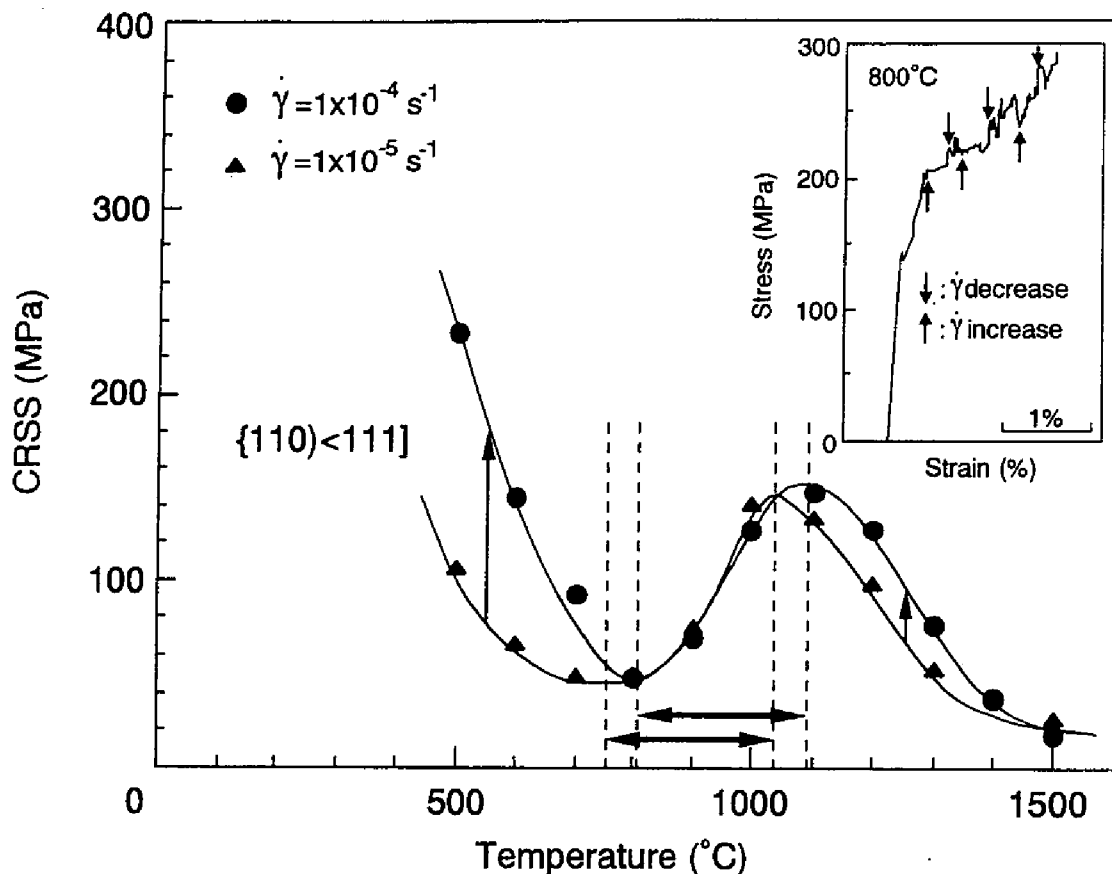


図3-5-4 {110}<111]すべりのCRSSの温度変化の歪速度依存性

とんど見られない。また、この温度域では図3-5-4に挿入された図(800°C)に見られるように歪速度の増加によりセレーションの振幅が減少する。

ここで、{110}<111]すべりで見られた異常なCRSSの増加の機構について考察するため、これに関して得られた実験結果を以下にまとめる。

- (1) 異常なCRSSの増加は800~1100°Cの中間温度域で起こる。{110}<111]すべりはこの温度域を含む広い温度範囲で活動する。
- (2) シュミットの法則はこの中間温度域でさえ成り立っている。
- (3) この中間温度域は狭く、歪速度の増加に伴ってわずかに高温側へ移動する。
- (4) すべり線はこの温度域でのみ粗大で狭い範囲に集中し大きなステップを生じる。
- (5) 変形応力の歪速度感受性は非常に小さい。
- (6) 応力歪曲線上にセレーションが観察される。セレーションの振幅は歪速度の増加に従って減少する。

(7) $1/2\langle 111 \rangle$ 転位は5~15本集まって束状の転位群を形成する。その束状転位はバーガース・ベクトルと 60° の角度をなす $\langle 110 \rangle$ 方向に整列する。

CRSSの異常な増加は多くのL1₂化合物(Paider et al. 1984, Hirsch 1992)で観察されているが、上述した特徴の中で(2)、(4)、(6)の特徴をその機構で説明することは困難である。また、L1₂化合物に見られるCRSSの異常な増加の特徴的な事象の一つは長く直線的ならせん転位であるが、MoSi₂で見られる長く直線的な $1/2\langle 111 \rangle$ 転位はらせん転位ではなく、バーガース・ベクトルと 60° の角度をなす $\langle 110 \rangle$ 方向に平行な転位である。 $\langle 110 \rangle$ 方向は $\{110\}$ 、 $\{001\}$ 、 $\{331\}$ 面のような低指数の面との交線方向であるため、 60° 転位の転位芯が多くの面上に広がり、高いパイアレス応力が予測される。Maloy et al. (1994)は $1/2\langle 111 \rangle$ 転位が $\{110\}$ 面上に広がった平面的な芯構造を有すると高分解能電子顕微鏡観察の結果を基に報告しているが、図3-5-3に示したように平面的でない芯構造のため $\langle 110 \rangle$ 方向に $1/2\langle 111 \rangle$ 転位が整列すると考えられる。

一方、(7)を除いた全ての特徴をポルトバン・ルシャトリエ効果(一例、Friedel 1964)によって説明することができる。これは、Rao et al. (1993)によっても示唆されている。我々の用いた単結晶中の不純物濃度は格子間型のもので40wtppmと低く、置換型のものでもせいぜい300wtppm(主にFeとW)であった。170wtppmCと40wtppmOを含んだVにおいてこの効果が観察されているが(Yoshinaga, Toma, Abe and Morozumi 1971)、我々の格子間型不純物濃度40wtppmがこの効果を生じるに十分な量であるのか否かは明らかでない。 $\{011\}\times\{100\}$ 、 $\{010\}\times\{100\}$ すべりにおいても異常なCRSSの増加が中間温度域で観察された。しかし、応力-歪曲線上のセレーションや粗大なすべり線、狭い範囲に集中した大きなステップ等は観察されず、 $\{110\}\langle 111 \rangle$ すべりで観察されたものとは異なった機構で生じていると考えられる。この機構についてはまだ明らかではなく、更なる実験が必要である。

3-6. 結言

1. $[001]$ 方位の試験片は 900°C 以上の温度でしか変形しない。一方、 $[001]$ 方位から遠く離れた方位では室温付近という低温でさえ変形可能であった。これはこの研究以前まで、信じられていたMoSi₂の塑性変形開始温度よりはるかに低い。
2. 我々は次の5つのすべり系、 $\{110\}\langle 111 \rangle$ 、 $\{011\}\times\{100\}$ 、 $\{010\}\times\{100\}$ 、 $\{023\}\times\{100\}$ 、 $\{013\}\times\{331\}$ を同定した。 $\{010\}\times\{100\}$ すべりは $600\text{--}900^\circ\text{C}$ の狭い温度域で、 $\{023\}\times\{100\}$ すべりは 800°C 以上の温度域で活動しているのを観察した。一方、他の3つのすべり系は室温という低温でさえ

活動可能であった。但し、 $\{013\}\langle 331 \rangle$ すべりは $[001]$ 方位から遠く離れた方位に限って低温でも活動可能であった。

3. $\{110\}\langle 111 \rangle$ 、 $\{011\}\langle 100 \rangle$ 、 $\{010\}\langle 100 \rangle$ 、 $\{013\}\langle 331 \rangle$ の4つのすべり系では中間温度域で温度の増加に従ってCRSSが増加する異常な正の温度依存性を観察した。異常なCRSSの増加を示す中間温度域及びその増加の程度はすべり系に依存している。
4. $\{110\}\langle 111 \rangle$ 、 $\{011\}\langle 100 \rangle$ 、 $\{023\}\langle 100 \rangle$ の3つのすべり系はシュミットの法則を満足していた。 $\{110\}\langle 111 \rangle$ すべりに関しては、異常なCRSSの増加を示す中間温度域でさえこの法則が成り立っていた。一方、 $\{013\}\langle 331 \rangle$ すべりのCRSSは大きく方位に依存していた。 $[001]$ 方位でCRSSは最も大きく、 $[001]$ 方位から離れるにつれ急激に減少する。 $[001]$ 方位から遠く離れた方位では方位が少し変化してももはやCRSSは変わらない。この $\{013\}\langle 331 \rangle$ すべりのCRSSの大きな方位依存性は転位の不動化機構ではなく、bcc金属で見られるような転位の複雑な芯構造に由来する典型的なパイエルス機構に類似した機構によって生じていると考えられる。
5. $\{013\}$ 面上の $1/2\langle 331 \rangle$ 転位は $\langle 331 \rangle$ -screw、 $\langle 100 \rangle$ -mixed、 $\langle 331 \rangle$ -mixedの3方向に沿って $1/2\langle 111 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ の2つの完全転位に分解し不動化する。 $\langle 331 \rangle$ -screw方向では更に、同一方向の部分転位への分解により転位が不動化する機構が観察された。

参考文献

- Aikin, Jr., R.M., 1992, *Scripta metall. mater.*, 26, 1025.
- Boettinger, W.J., Perepezko, J.H., and Frankwicz, P.S., 1992, *Mater. Sci. Eng. A*, 155, 33.
- Evans, D.J., Court, S.A., Hazzledine, P.M., and Fraser, H.L., 1993, *Phil. Mag. Lett.*, 67, 331.
- Friedel, J., 1964, *Dislocations* (Oxford, Pergamon), p.411.
- Hirsch, P.B., 1992, *Phil. Mag. A*, 65, 569.
- Kad, B.K., Vecchio, K.S., Asaro, R.J., and Bewlay, B.P., 1995, *Phil. Mag. A*, 72, 1.
- Kimura, K., Nakamura, M., and Hirano, T., 1990, *J. Mater. Sci.*, 25, 2487.
- Ito K., Inui H., Shirai Y. and Yamaguchi M., *Phil. Mag. A*, in press.
- Maloy, S.A., 1994, Ph. D. Dissertation, Case Western Reserve University.
- Maloy, S.A., Heuer, A.H., Lewandowski, J.J., and Petrovic, J.J., 1991, *J Am. Ceram. Soc.*, 74, 2704.
- Maloy, S.A., Heuer, A.H., Lewandowski, J.J., and Mitchell, T.E., 1992, *Acta metall. mater.*, 40,

3159.

- Maloy, S.A., Mitchell, T.E., Lewandowski, J.J., and Heuer, A.H., 1993, *Phil. Mag. Lett.*, 67, 313.
- Maloy, S.A., Mitchell, T.E., Petrovic, J.J., Heuer, A.H., and Lewandowski, J.J., 1994, *High Temperature Silicides and Refractory Alloys*, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 322, edited by C.L. Briant, J.J. Petrovic, B.P. Bewlay, A.K. Vasudevan and H.A. Lipsitt (Pittsburgh, PA, Materials Research Society), p. 21.
- Meschter, P.J., and Schwartz, D.S., 1989, *JOM*, Nov., 52.
- Mitchell, T.E., and Maloy, S.A., 1993, *Critical Issues in the Development of High Temperature Structural Materials*, edited by N.S. Stoloff, D.J. Duquette and A.F. Giamei (Warrendale, PA, The Minerals, Metals & Materials Society), p. 279.
- Nakamura, M., Matsumoto, S., and Hirano, T., 1990, *J. Mater. Sci.*, 25, 3309.
- Paidar, V., Pope, D.P., and Vitek, V., 1984, *Acta metall.*, 32, 435.
- Petrovic, J.J., and Honnell, R.E., 1990, *J. Mater. Sci.*, 25, 4453.
- Petrovic, J.J., Honnell, R.E., Mitchell, T.E., Wade, R.K., and McClellan, K.J., 1991, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12, 1633.
- Petrovic, J.J., and Vasudevan, A.K., 1992, *Intermetallic Matrix Composites II*, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 273, edited by D.B. Miracle, D.L. Anton and J.A. Graves (Pittsburgh, PA, Materials Research Society), p. 229.
- Rao, S.I., Dimiduk, D.M., and Mendiratta, M.G., 1993, *Phil. Mag. A*, 68, 1295.
- Srinivasan, S.R., Schwarz, R.B., and Embury, J.D., 1993, *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys V*, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 288, edited by I. Baker, R. Darolia, J.D. Whittenberger and M.H. Yoo (Pittsburgh, PA, Materials Research Society), p. 1099.
- Umakoshi, Y., Sakagami, T., Hirano, T., and Yamane, T., 1990, *Acta metall. mater.*, 38, 909.
- Unal, O., Petrovic, J.J., Carter, D.H., and Mitchell, T.E., 1990, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 73, 1752.
- Vasudevan, A.K., and Petrovic, J.J., 1992, *Mater. Sci. Eng. A*, 155, 1.
- Yoshinaga, H., Toma, K., Abe, K., and Morozumi, S., 1971, *Phil. Mag.*, 23, 1387.

4. WSi₂単結晶の結晶塑性

4-1. 緒言

高融点金属ダイシリサイドは高い融点を有しかつ高温での耐酸化性に優れているため超高温構造材料の一候補として注目されている。この高融点金属ダイシリサイドの中でも、特にMoSi₂は最も耐酸化性に優れ、Ni基のスーパーアロイと比較して軽量であり、比較的高い熱伝導率、小さい熱膨張率、種々のセラミックス強化相との化学的安定性等の優れた性質を有している (Vasudevan and Petrovic 1992, Petrovic 1993)。その反面、低い室温靱性と高温での強度が不十分であるためセラミックスや他の遷移金属シリサイド等との複相化による機械的性質の改善は不可避である。機械的性質の改善の一手法として同じC11b型結晶構造を有するWSi₂等との合金化も考えられる。このWSi₂は融点が2160°CとMoSi₂より少し高く、格子定数(MoSi₂; a=3.202, c=7.851、WSi₂; a=3.211, c=7.868)、電子構造(Bhattacharyya, Bylander and Kleinman 1985)もMoSi₂と類似している。Kimura, Nakamura and Hirano (1990)とHirano, Nakamura, Kimura and Umakoshi (1991)はWSi₂の機械的性質に関して、1200°C以上の高温でのみ変形可能で、[001]近傍の方位で{013}<331>すべりが、[001]から大きく離れた方位では{110}<331>すべりが活動すると報告している。これらは酷似した物理的性質を有するMoSi₂で観察された機械的性質に類似している (Umakoshi, Sakagami, Hirano and Yamane 1990)。しか

し、MoSi₂において{013}<331>すべり (hard タイプ)のCRSSが{110}<331>すべり (easy タイプ)のCRSSと比較してはるかに大きかったのに対し、WSi₂ではそのCRSSの大小関係が逆転し、それは変形中にMoSi₂よりWSi₂においてより多く{110}面に形成された積層欠陥に起因すると彼らは報告している。

しかしながら最近、我々は1000°C以上の高温でしか変形しないと信じられていたMoSi₂単結晶が方位を選択すれば室温付近でも変形可能である事を見出し、活動するすべり系として{013}<331>、{110}<111>、{011}<100>、{010}<100>と{023}<100>の5つを同定した(Ito, Inui, Shirai and Yamaguchi 1995)。また、降伏応力の大きな方位依存性はすべり系の変化よりも{013}<331>すべりの

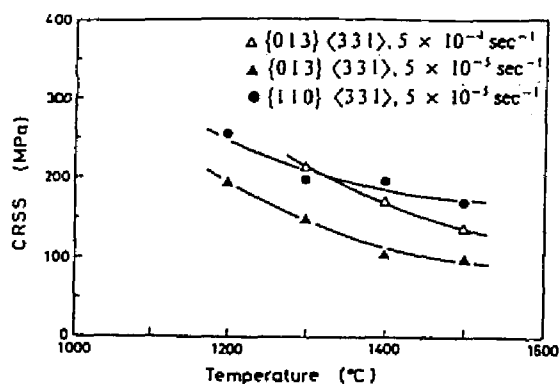


図4-1 WSi₂単結晶の{013}<331>と{110}<331>すべりのCRSSの温度依存性

べりのCRSSの方位依存性に主に起因すると推測している。これらは上述したWSi₂の機械的性質と大きく異なっている。MoSi₂とWSi₂単結晶の物理的性質は類似しているにも関わらず、このように機械的性質が大きく異なる結果は興味深い。なぜなら、同じ遷移金属ダイシリサイドのC40型結晶構造を有する一連の化合物において、機械的性質の差異を化合物の物理的性質の差異によって整理することができる結果が報告されているためである。つまり、NbSi₂とTaSi₂単結晶は底面すべりが活動することにより室温から変形可能であるのに対し、CrSi₂では同じ底面すべりが活動するにも関わらず800°C以上の温度域でしか変形できない(Umakoshi, Nakashima, Nakano and Yanagisawa 1993)。前者の2つのダイシリサイドの c/a は1.37で、それぞれの遷移金属の価数は+5であるのに対し、後者のダイシリサイドの c/a 及び価数はそれぞれ1.44と+6である。従って、 c/a や価数等の物理的性質が類似している化合物では同様な機械的性質が観察される一方、大きく物理的性質が異なる時にはやはり機械的性質も大きく異なるようである。また、MoSi₂とWSi₂での{013}×331]すべりと{110}×331]すべりのCRSS大小の逆転の原因と推測された{110}面上の積層欠陥は、詳細な傾斜実験の結果、MoSi₂では{110}面上ではなく(001)面上に存在し変形中ではなく結晶成長中に導入された面欠陥であるという報告がKad, Vecchio and Asaro (1995)によってなされた。従って、{110}面上ではなく、(001)面上の積層欠陥が何故WSi₂中で多く、この面欠陥がWSi₂の機械的性質にどのような影響を与えているか興味深い。

このように、WSi₂はMoSi₂と類似した物理的性質を有するにも関わらず大きく異なった機械的性質を示す。故に、どのような機構によってこの差異が生じているのか、また、WSi₂においてもMoSi₂で見られるような低温での変形や種々のすべり系が起こらないのかを明らかにするために、我々はWSi₂単結晶を用いて降伏応力、すべり系や変形組織等を方位及び温度の関数として調べた。

4-2. 実験方法

高純度WとSiを用いて所望のモル比に秤量後、アルゴン(Ar)雰囲気中でアーク溶解により直径約10mm長さ約80mmの棒状の母材WSi₂を作製し、アスカル光学式浮遊帯域熔融装置(FZ-SS35WV)を用いてAr雰囲気中、10mm/hの成長速度で単結晶の育成を行った。作製した単結晶から所望の方位をX線背面ラウエ法を用いて決定した後、1.7mm×1.7mm×5mmのサイズの圧縮試験片を切り出し、最終的にダイヤモンド研磨により試片表面を仕上げた。圧縮方位に関しては、MoSi₂単結晶の機械的性質との比較のため[001]、[0 15 1]、 $\bar{1}10$ と $\bar{2}21$ の4方位を、これらの方位に加えて

{013}×331]すべりの活動を確かめるために、そのすべり系のシュミット因子の高い[001]近傍の $[\bar{1}13]$ 、 $[\bar{1}12]$ 、[011]の3方位を選択した。上述の方位に沿って真空下、1000~1500°Cの温度域で圧縮試験を行った。圧縮試験後、すべり面を決定するために光学顕微鏡を用いて二面解析を行った。すべり面の観察は1300°Cまで可能であるが、それ以上の温度では変形中に生じる表面酸化のためすべり面を決定できなかった。転位組織の観察および転位のバーガス・ベクトル決定を電子顕微鏡(TEM)JEM 2000FXを用いて加速電圧200kVの条件で行った。TEM用の薄膜試料として、所望の方位を有する100 μm の薄片をディンプルグラインダーによって20 μm まで研磨した後、Arイオン研磨により作製したものをを用いた。Arイオン研磨の条件は電圧6kV、イオンビーム角度15°、10時間である。

4-3. 実験結果

4-3-1. 降伏応力の温度依存性

MoSi₂で圧縮試験を行った(Ito et al. 1995)[0 15 1]、 $[\bar{1}10]$ 、 $[\bar{2}21]$ 、[001]の4方位に加えて、{013}×331]すべりのシュミット因子が大きい $[\bar{1}13]$ 、 $[\bar{1}12]$ の2方位に沿って $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度で変形した時に得られた降伏応力を温度の関数として図4-3-1に示す。降伏応力の値は応力-歪曲線の0.2%耐力とする。これまでの報告(Kimura et al. 1990, Hirano et al. 1991)と同様に、どの方位でもMoSi₂で見られたような室温付近という低温からの変形は観察されない。一方、MoSi₂と同様に[001]方位の降伏応力は他の方位に比べてはるかに大きく、1400°C以上の高温でしか変形可能でない。[001]方位から遠ざかるに従って降伏応力は減少し、最も小さい値を示す $[\bar{1}10]$ 方位ではWSi₂単結晶の中で最も低い1100°Cから変形可能となる。また、どの方位の降伏応力も温度の増加に伴い単調に減少する温度依存性を示した。

4-3-2. 応力-歪曲線とすべり線

[0 15 1]、 $[\bar{1}12]$ 、 $[\bar{1}10]$ 、[001]の4方位に沿って $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度で変形した時に得られた代表的な応力-歪曲線をそれぞれ図4-3-2(a),(b),(c),(d)に示す。図に示された応力-歪曲線は必ずしも破壊まで変形したものではない。図4-3-3(a),(b),(c),(d)に示されるすべり線はそれぞれ[0 15 1]、 $[\bar{1}12]$ 、 $[\bar{2}21]$ 、 $[\bar{1}10]$ の4方位に沿って降伏後約1%変形した試験片表面で観察された。圧縮軸は図の垂直方向に平行で、各々の試験片表面での{013}、{110}、{011}、{023}、(001)面に対応する角度を有する直線を図3-5-2の中央に示す。

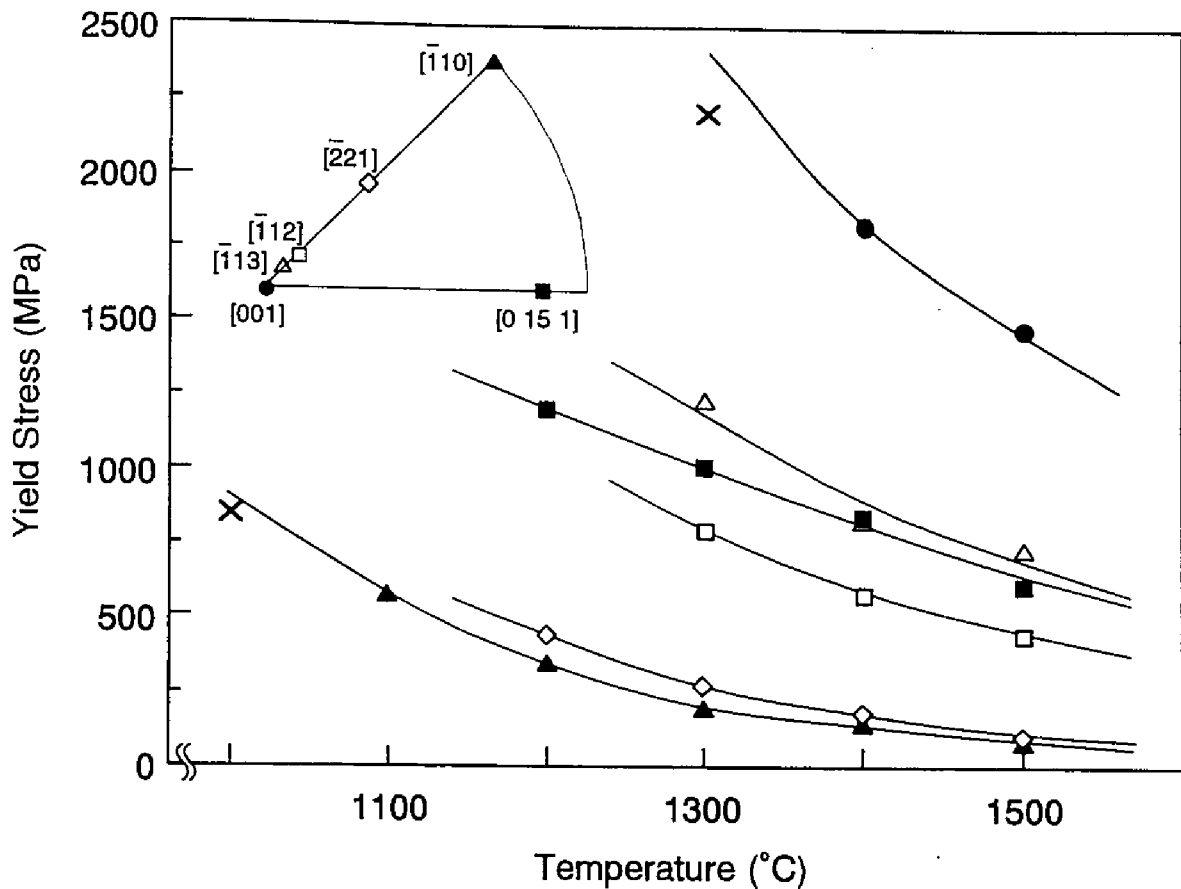


図4-3-1 WSi₂単結晶の降伏応力の温度依存性

図4-3-2(a)に見られるように、[0 15 1]方位では1200°C以上で変形可能となり、降伏後応力は徐々に減少する。1400°Cまでは約2%の塑性歪しか示さないが、1500°Cになると塑性歪は大幅に増加する。この方位ではすべり線観察可能な1200°Cと1300°Cにおいて、図4-3-3(a),(b) (1200°C)に示すように{110}面上のすべり線が観察され、直線的で明確なすべり線が均一に分布している。MoSi₂のこの方位でも同様に{110}面上のすべりが活動していた。 $\bar{[110]}$ 方位においてもMoSi₂と同様に、図4-3-3(c),(d) (1200°C)に示すように1100~1300°Cの温度域で{011}と{023}面上のすべり線が観察された。すべり線は粗大で、断片的なものであり、全体的に湾曲した様相を示す。この方位の試験片は1100°Cから変形可能であり(図4-3-2(b))、低温では降伏後急激な応力の低下を伴い、その後一定の応力で変形する。この応力の低下は温度の増加に従って減少する。塑性歪は[0 15 1]方位等と比較してこの方位のみ1200°Cから大幅に増加する。

一方、 $\bar{[112]}$ 方位ではMoSi₂で見られなかった(001)面上のすべり線が主に観察され、これに加えて{023}面上のすべり線も見られる(図4-3-3(e),(f)、1300°C)。期待された{013}面上のすべり線は

観察されなかった。(001)面上のすべり線は微細で非常に直線的である。この方位で観察された応力-歪曲線を図4-3-2(c)に示す。 $[\bar{1}10]$ 方位より小さな降伏後の応力の低下が見られ、その程度は温度の増加に従って減少する。他の $\{013\}\langle 331 \rangle$ すべりのシュミット因子が大きい $[\bar{1}13]$ 、 $[011]$ 方位においても同様に $\{013\}$ 面上のすべり線は見られず、(001)面上のすべり線が観察された。MoSi₂では $\{011\}$ 、 $\{023\}$ 、 $\{110\}$ 面上のすべり線が見られた $[\bar{2}21]$ 方位でも、 $\{011\}$ と $\{023\}$ 面に加えて(001)面上のすべり線が観察され(図4-3-3(g),(h))、その応力-歪曲線は $[\bar{1}10]$ と $[\bar{1}12]$ 方位と同様に降伏後の応力の低下を伴い、その程度は両方位で見られた応力の低下の中間であった。最も降伏応力の大きい $[001]$ 方位では 1400°C 以上の高温でしか変形せず、すべり面を確認することは不可能であった。図4-3-2(d)に示すその応力-歪曲線は降伏後急激に応力が減少し、 1500°C でさえ約2%変形

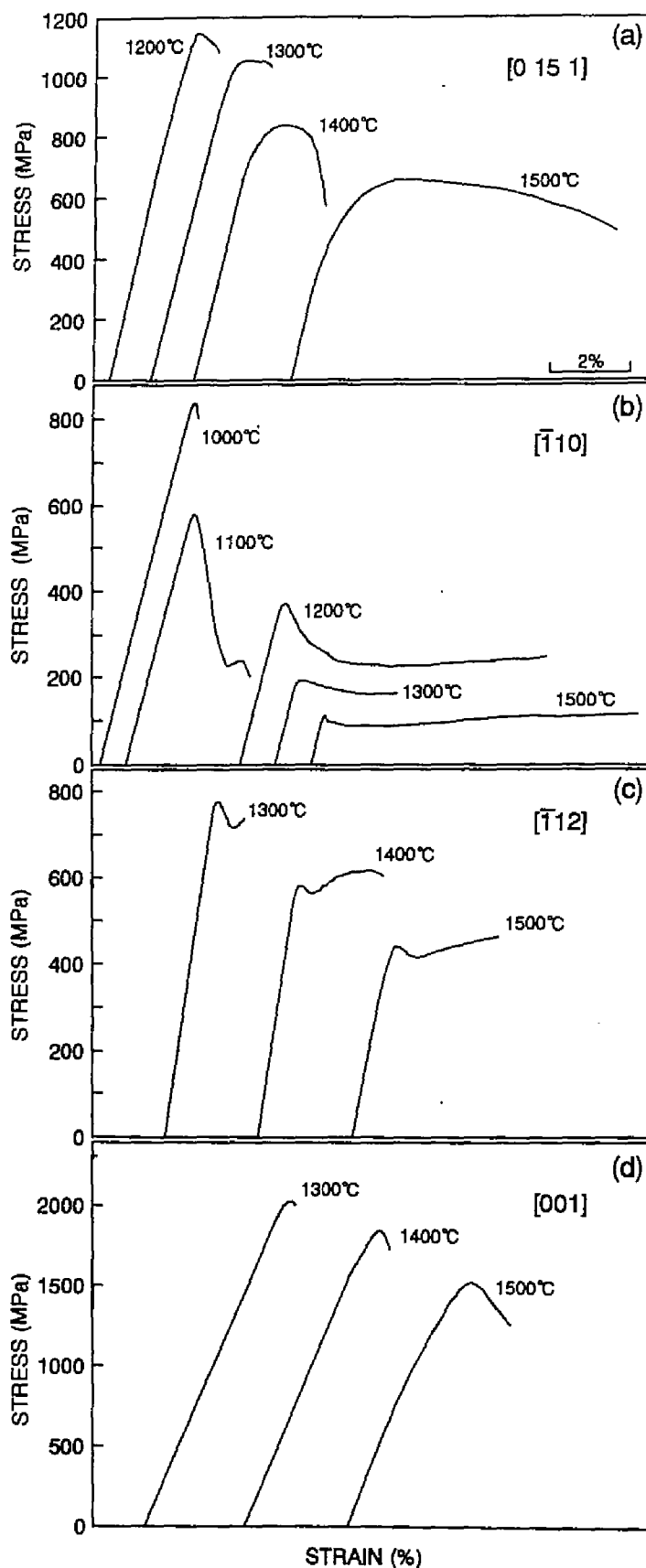


図4-3-2 WSi₂単結晶における応力-歪曲線；
(a) $[0\ 15\ 1]$, (b) $[\bar{1}\ 1\ 0]$, (c) $[\bar{1}\ 1\ 2]$, (d) $[0\ 0\ 1]$

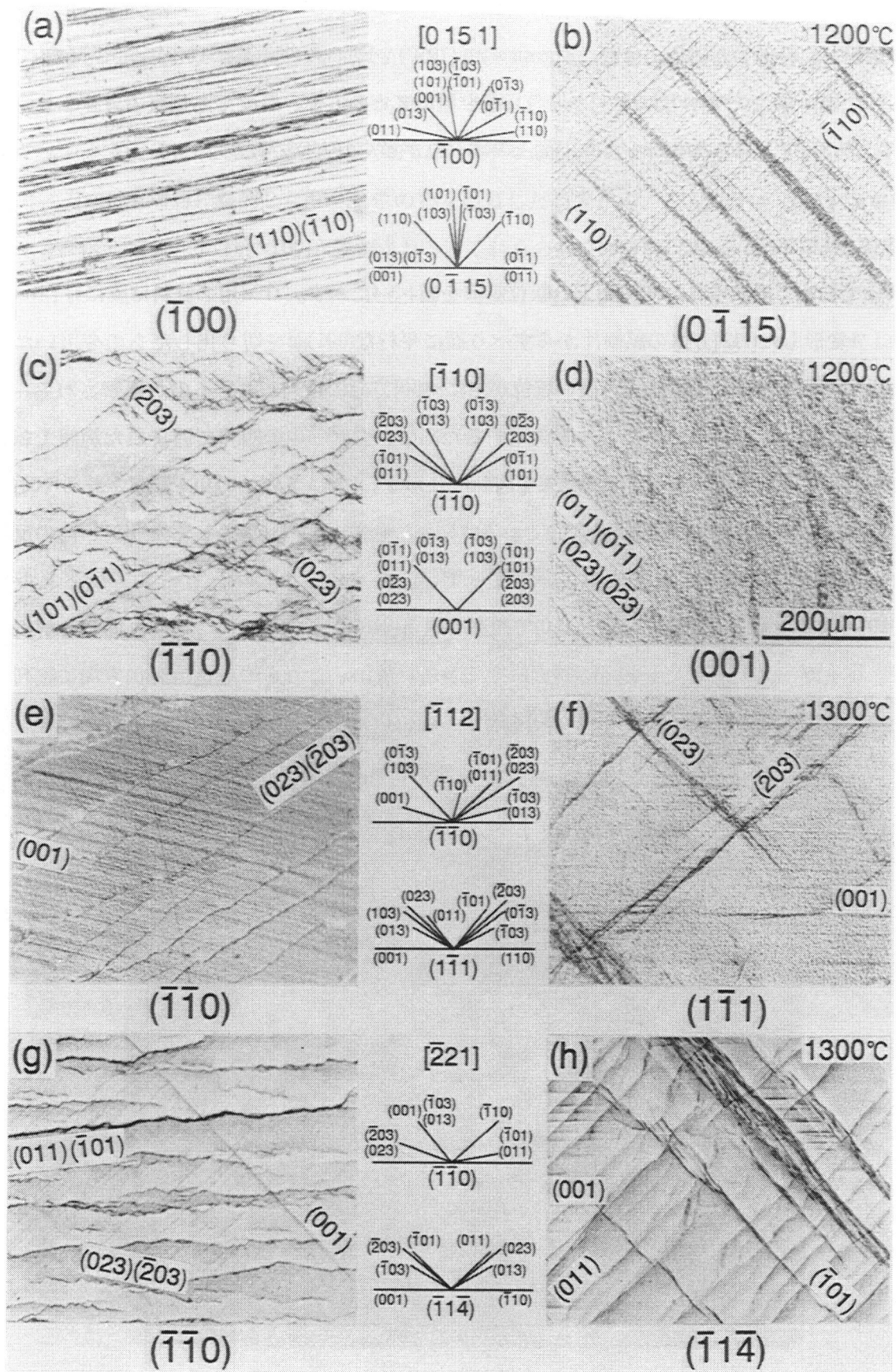


図4-3-3 WSi₂単結晶で観察されたすべり線

した後粉々に粉砕した。以上より、Kimura et al. (1990)やHirano et al. (1991)が同定し、 MoSi_2 で観察された $\{013\}$ 面上のすべりは $[001]$ 方位の高温を除いてどの方位、温度でも観察できず、今まで MoSi_2 、 WSi_2 でも見られなかった (001) 面上のすべりが多くの方角で観察された。

4-3-3. 転位組織

WSi_2 で初めて観察された (001) 面上の転位組織を図4-3-4に示す。TEM用の試料薄膜には 1300°C で約1%変形した $[\bar{1}12]$ 方位の試験片からすべり面に平行な (001) 面を切り出したものを用いた。 (001) 面上を運動しているであろう長い転位が主に $\langle 100 \rangle$ 方向に整列しているのが観察される。これらの転位のバーガース・ベクトルを決定するために、図4-3-4中の四角で囲まれた範囲で転位のコントラスト解析を行った。その結果を図4-3-5に示す。図4-3-5(a)($g=110$)で観察される $[100]$ 方向に整列した転位は、 $g=3\bar{0}3$ (図4-3-5(c))と $g=200$ (図4-3-5(e))でコントラストを失うが、他の反射ベクトルではコントラストを失わない。従って、これらの転位のバーガース・ベクトルを $b=[010]$ と決定できる。図4-3-5(a)($g=110$)で観察される $[010]$ 方向に整列した転位も同様な解析の結果、バーガース・ベクトルを $b=[100]$ と決定できる。故に、これらの転位は刃状方向に整列していることが示唆される。これら $b=\langle 100 \rangle$ を有する転位以外に $g=110$ か $g=\bar{1}10$ のどちらかでコント

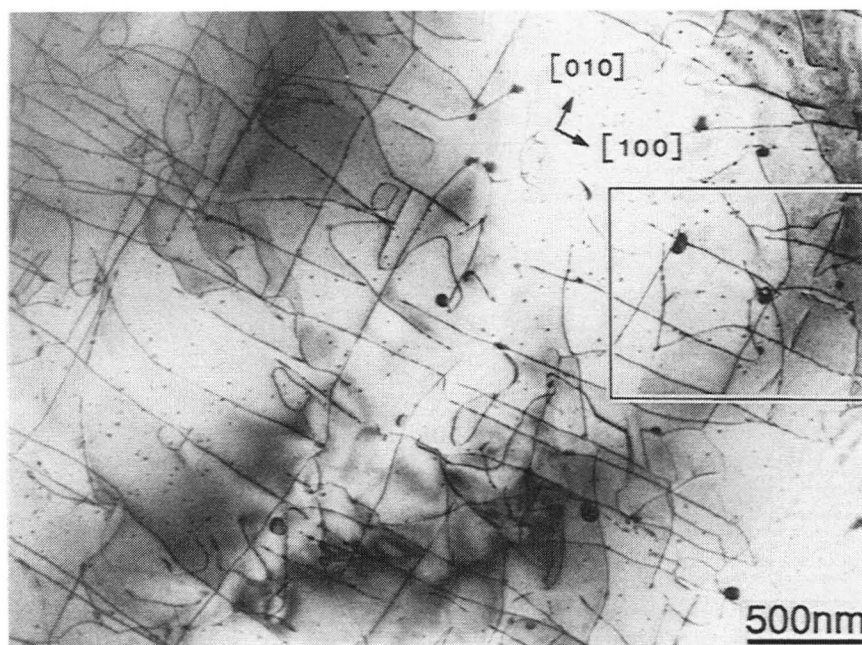


図4-3-4 $[\bar{1}12]$ 方位に沿って 1300°C で変形した WSi_2 単結晶で観察された転位組織

ラストを失う転位が少数観察され、常に[100]と[010]転位との間で節を形成している。従って、これらの転位のバーガース・ベクトルは $\mathbf{b}=\langle 110 \rangle$ と決定できる。この方位では(001)[110]すべりのシュミット因子はゼロであること、(001)[100]すべりのシュミット因子がゼロである[011]方位で刃状方向に直線的に整列した[010]転位のみを観察したことから、(001)面上を運動する転位のバーガース・ベクトルは $\mathbf{b}=\langle 100 \rangle$ と推測される。これらの転位の分解はWeak-beam法での観察で

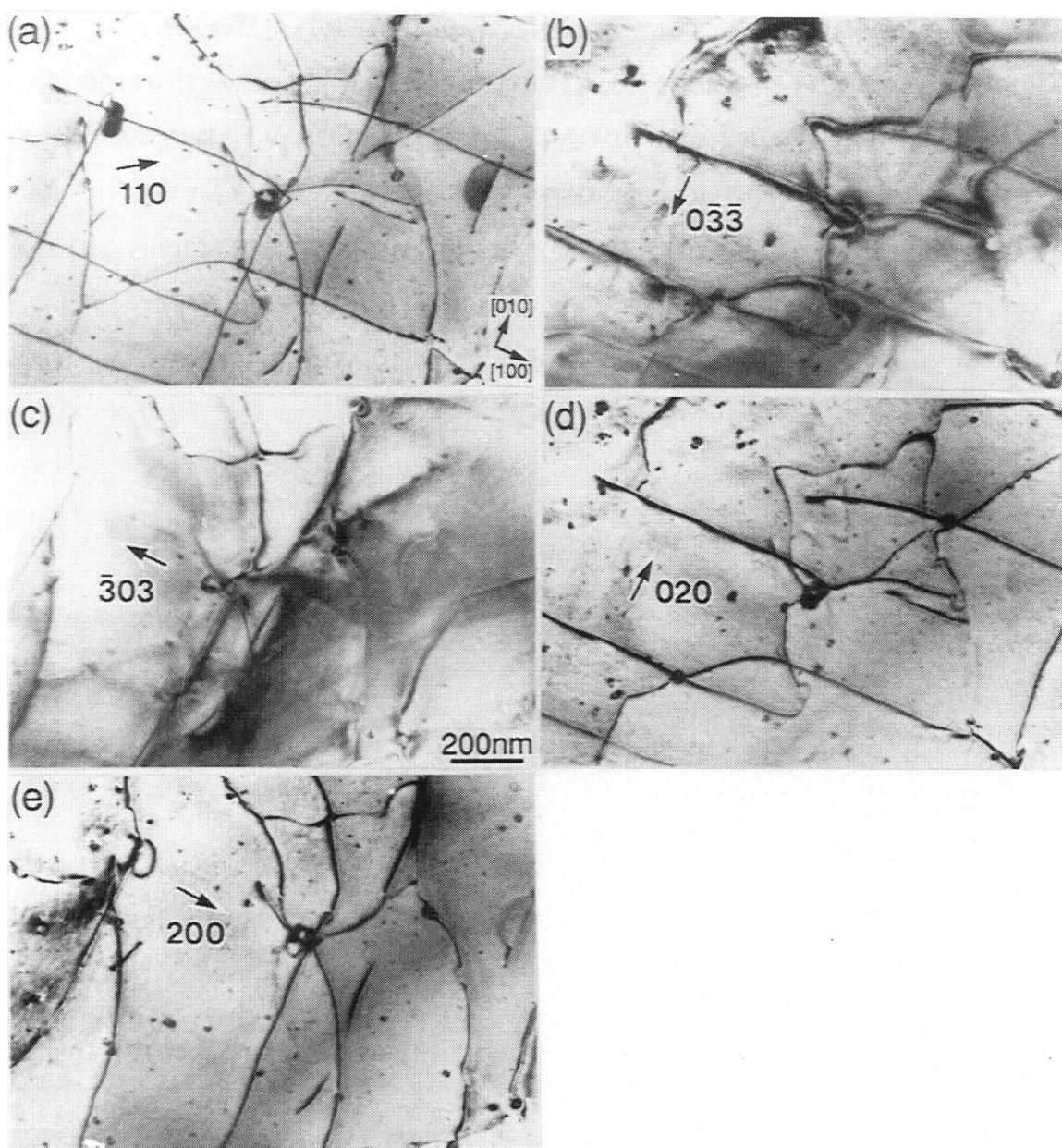


図4-3-5 $[\bar{1}12]$ 方位、1300°Cで変形した WSi_2 単結晶で観察された転位のコントラスト解析

さえ見出されなかった。

MoSi₂では観察されているが、WSi₂では本研究で初めて観察された{011}と{023}面上を運動する転位のバーガス・ベクトルを決定するために $[\bar{1}10]$ 方位の試験片を用いてコントラスト解析を行った。図4-3-6は、1200°Cで約1%変形した $[\bar{1}10]$ 方位の試験片からすべり面に平行な(011)面で切り出した試料薄膜を用い、コントラスト解析を行った結果である。図4-3-6(a)の $g=110$ で見られる全ての湾曲した転位は $g=006$ (図4-3-6(b))でコントラストを失う。その中で、 $g=103$ (図4-3-6(c))でコントラストを失うが、 $g=0\bar{1}3$ (図4-3-6(d))ではコントラストを失わない転位のバーガス・ベクトルは $b=[010]$ と決定できる。他方逆に、 $g=0\bar{1}3$ (図4-3-6(d))でコントラストを失うが、 $g=103$ (図4-3-6(c))ではコントラストを失わない転位のバーガス・ベクトルは $b=[100]$ と決定でき

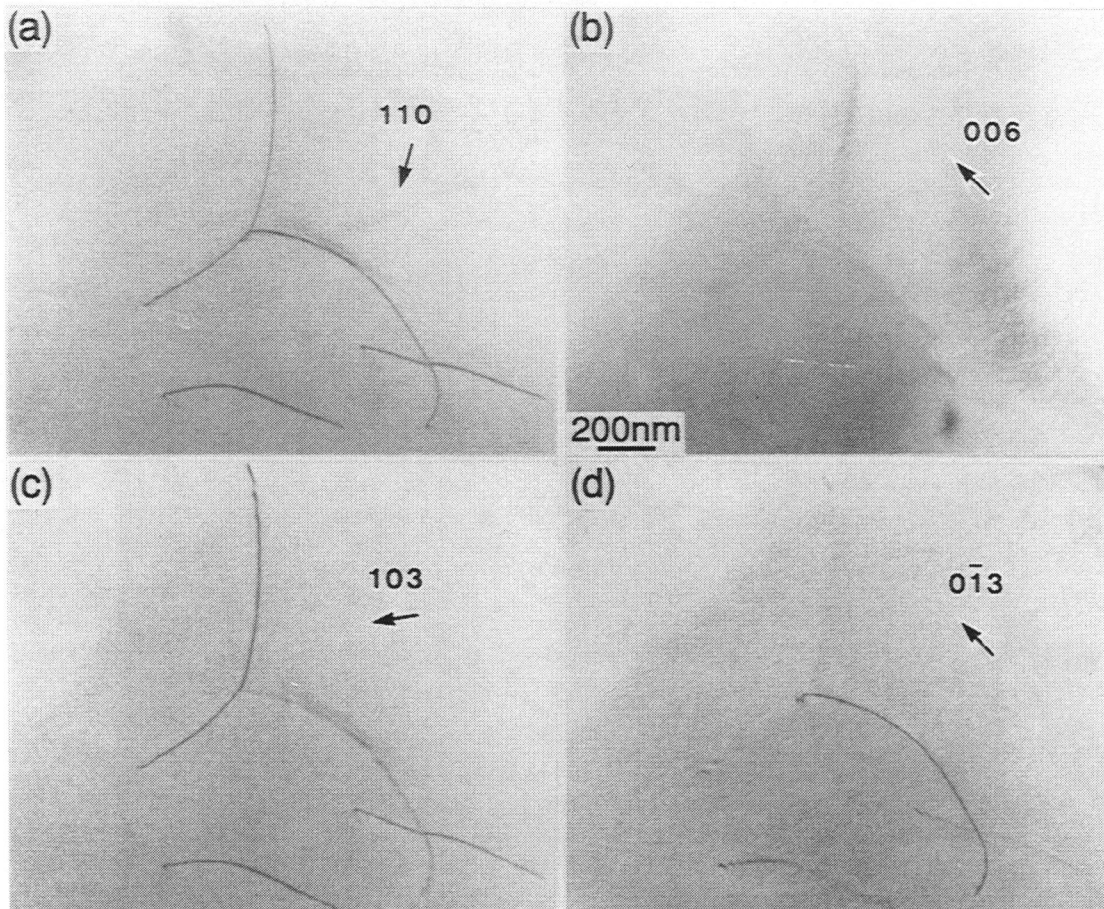


図4-3-6 $[\bar{1}10]$ 方位、1200°Cで変形したWSi₂単結晶で観察された転位のコントラスト解析

る。これら $b=\langle 100 \rangle$ 以外のバーガス・ベクトルを有する転位は観察できなかった。故に、 $\{011\}$ と $\{023\}$ 面上を運動する転位のバーガス・ベクトルは $b=\langle 100 \rangle$ である。これらの転位に加えて以下でも示す (001) 面上に拡張した積層欠陥のフリッジコントラストを観察した。

MoSi₂の $[0\ 15\ 1]$ 方位でも同様に観察された $\{110\}$ 面上の転位のバーガス・ベクトルを決定するために、 1200°C で約1%変形した $[0\ 15\ 1]$ 方位の試験片からすべり面に平行な (110) 面で切り出した試料薄膜を用いコントラスト解析を行った結果を図4-3-7に示す。図4-3-7(a)($g=\bar{1}10$)で観察される $[\bar{1}10]$ 方向に整列した転位は $g=013, 0\bar{1}3, \bar{1}03, 103$ の中のいずれか2つの反射ベクトルで共にコントラストを失わない。従ってKimura et al. (1990)が報告している $b=1/2\langle 331 \rangle$ を有する転位は認められなかった。これらの転位は $g=\bar{1}23$ と $2\bar{1}3$ でコントラストを失うので $b=1/2[\bar{1}11]$ と決定でき、MoSi₂で我々が同定した $\{110\}$ 面上の転位のバーガス・ベクトルと等しい。これらの転位に加えて $b=[010]$ を有する転位線方向が $l=[100]$ の断片的な転位($(001)\langle 100 \rangle$ すべりの転位)を観察した。また、 $l=[100]$ と $[010]$ を有する部分転位に挟まれた (001) 面上の積層欠陥のフリッジコントラストを観察した。つまり、 $Z_A=[100], [110], [010]$ の3つの晶帯軸付近((001) 面に平行)で直線、 $Z_A=[331], [33\bar{1}]$ の晶帯軸付近((001) 面は傾いている)でフリッジコントラストを示すため、積層欠陥は (001) 面上に拡張していると考えられる。この積層欠陥に挟まれた部分転位のバーガス・ベクトルは同定できなかったが、両部分転位とも $g=\bar{1}10$ でコントラストを失い(フリッジコントラストも失われる)、 $g=013, 0\bar{1}3, 103, \bar{1}03$ の反射ベクトルではコントラストを失わない。従って、 $b=1/n[001], [110], [111], [11\bar{1}]$ のいずれかであると推測される。

MoSi₂では $1/2\langle 111 \rangle$ 転位が $\{110\}$ 面上で2本の同一方向の $1/4\langle 111 \rangle$ 部分転位に分解していた。そこで、WSi₂で観察された $[\bar{1}10]$ 方向に整列する $1/2\langle 111 \rangle$ 転位の分解を調べるため、Weak-beam法によるコントラスト解析を行った。図4-3-8(c)($g=\bar{1}10, Z_A=[110]$)に見られるように、 $1/2\langle 111 \rangle$ 転位は1本のコントラストを示し、多くのキンクが観察される。しかし、 (001) 面を傾斜すると図4-3-8(a)($g=01\bar{3}, Z_A=[331]$)や、反対方向に傾斜した図4-3-8(e)と(f)($g=\bar{1}10, Z_A=[33\bar{1}]$)と $g=103, Z_A=[33\bar{1}]$)で観察されるように、キンクに挟まれた部分は2本のコントラストを示し、その間には積層欠陥を表わすフリッジコントラストが存在する。この2本の部分転位は $g=\bar{1}23, Z_A=[331]$ と $g=2\bar{1}3, Z_A=[33\bar{1}]$ (図4-3-8(b)と(d))でともにコントラストを失うので、バーガス・ベクトルを $b=1/n[\bar{1}11]$ と決定できる。 $\{110\}$ 面上の欠陥エネルギーを考慮すると積層欠陥の種類はSISFと推測され、 $1/2\langle 111 \rangle$ 転位が $\{110\}$ 面上でSISFを挟んで2本の $1/4\langle 111 \rangle$ 部分転位に分解しているのを観察したと考えられる。Weak-beam法では $\{110\}$ 面上での分解を観察できなかったため、WSi₂の

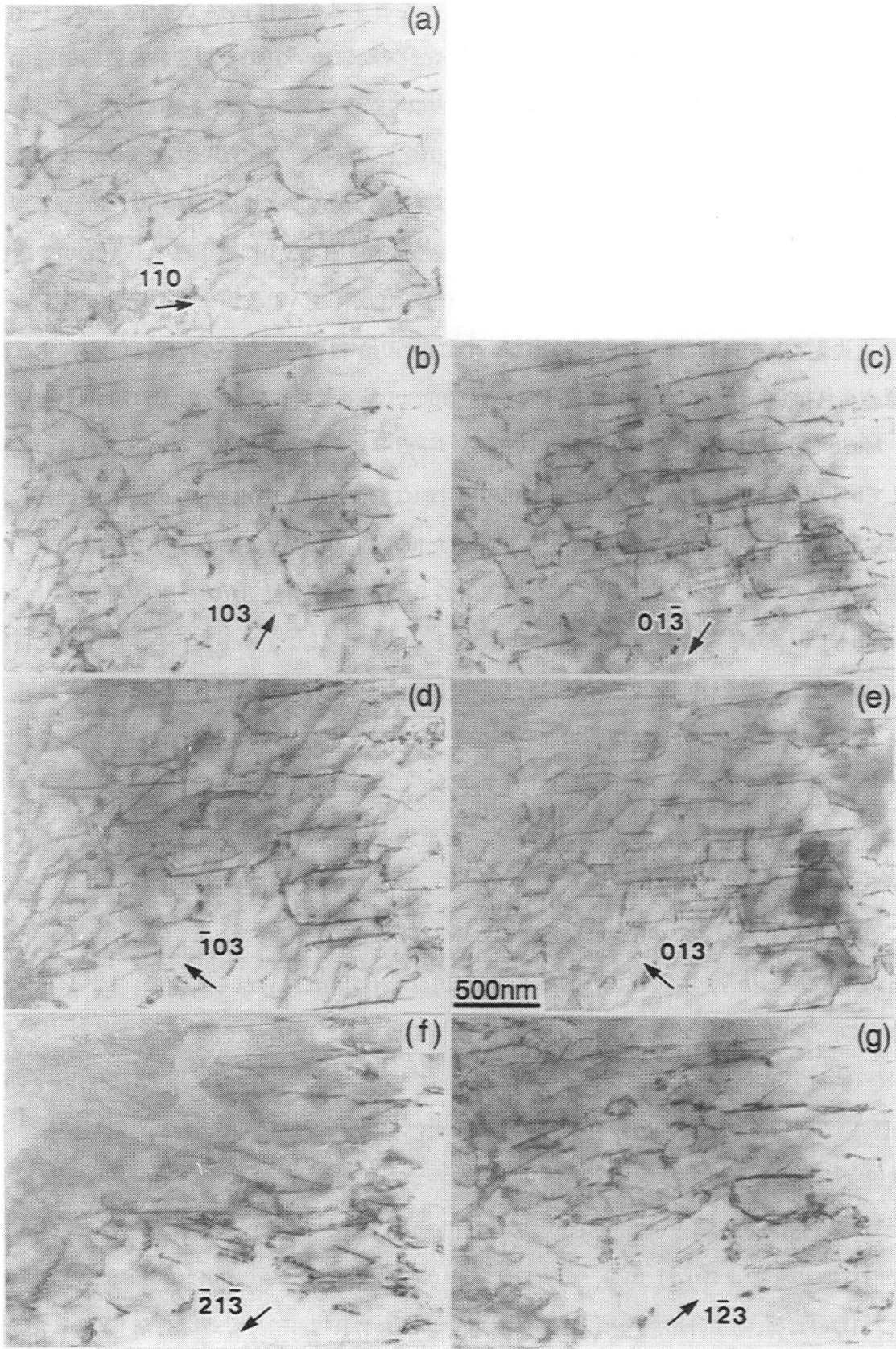


図4-3-7 [0 15 1]方位、1200°Cで変形したWSi₂単結晶で観察された転位のコントラスト解析

$1/4\langle 111 \rangle\{110\}$ SISFのエネルギーは MoS_2 のそれと比較して大きいと推測される。しかし、 $[\bar{1}10]$ 方向に整列すると上昇運動により $1/4\langle 111 \rangle$ 部分転位が(001)面上に拡張し、積層欠陥を形成する。従って、 $[\bar{1}10]$ 方向で不動化された多くの $1/2\langle 111 \rangle$ 転位を観察したと推測される。また、この方位で観察された多くの(001)面上の積層欠陥は上記のメカニズムにより形成されたものと、4-4-2章で述べるが、結晶育成課程で成長した $R_F=1/n[001]$ の縮合欠陥の2タイプであると考えられる。

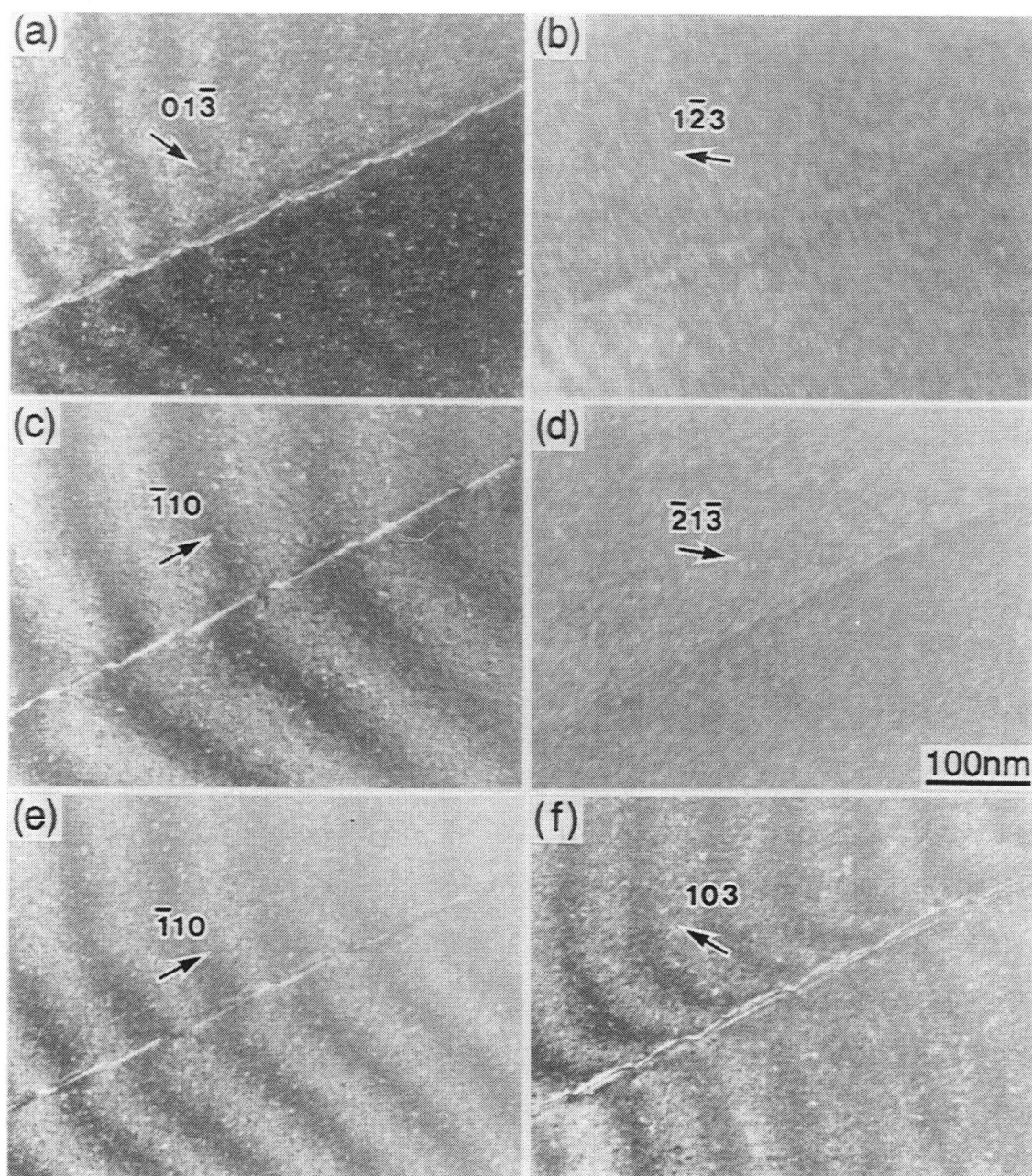
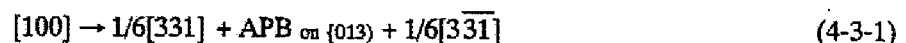


図4-3-8 (110)面上の $1/2[\bar{1}11]$ 転位のコントラスト解析

最も降伏応力の大きい[001]方位では、他の方位で観察したすべり系のシュミット因子はゼロであり、{013}×331]や{011}×111]すべりの活動が期待される。そこで、1500°Cで約1%変形した[001]方位の試験片から(013)面に平行に切り出した試料薄膜を用いて行ったコントラスト解析の結果を図4-3-9に示す。図4-3-9(b), (d), (f)($g=\bar{1}03, 0\bar{1}3, 103$)に見られるフリンジコントラストは $g=\bar{1}10, 110, 200, 020$ (図4-3-9(a), (c), (e), (g))でコントラストを失う。従って、 $R_F=1/n[001]$ と決定できる。 $g=\bar{1}10, 110$ で観察される[100]方向に整列した多くの転位は $g=200, \bar{1}03, 103$ (図4-3-9(e), (b), (f))でコントラストを失うので、転位のバーガス・ベクトルは $b=[010]$ である。同様に[010]方向に整列した多くの転位の断片は $g=020, 0\bar{1}3$ (図4-3-9(g), (d))でコントラストを失うので $b=[100]$ を有する。従って、これらの転位は[001]方向に一軸応力が働いている場合にはシュミット因子がゼロである(001)×100]すべりである。<331]タイプのバーガス・ベクトルを有する転位は観察されたが、 $[3\bar{3}1]$ と $[33\bar{1}]$ 転位のように同一方向でない2つの<331]タイプの転位が上記で示した $R_F=1/n[001]$ の(001)面上の積層欠陥を挟んでいるのを観察した。図4-3-10にその一例を示す。図4-3-10(a)の矢印で示された $R_F=1/n[001]$ の(001)面上の積層欠陥によって分けられた2つの部分転位のうち下側の部分転位は $g=0\bar{1}3$ と $\bar{1}10$ (図4-3-10(a)と(b))でコントラストを失い、他の反射ベクトルではコントラストを失わないのでそのバーガス・ベクトルを $b=1/n[331]$ と決定できる。同様に上側の部分転位のバーガス・ベクトルも $b=1/n[3\bar{3}1]$ ($g=\bar{1}03$ と $\bar{1}10$ (図4-3-10(c)と(d))でコントラストを失う)と決定できる。これらの部分転位の中には<100]転位と節を形成しているものも観察されたので、エネルギー的には有利でない次の反応



によりらせん成分を有する<100]転位が{013}面上で分解し、更に上昇運動することにより(001)面上に積層欠陥を生じたと推測される。同様のコントラスト解析の結果、図4-3-10(e)($g=200$)中のA1→4で示された部分転位は各々、 $b=1/6[331]$ 、 $1/6[3\bar{3}1]$ 、 $1/6[331]$ 、 $1/6[3\bar{3}1]$ を有し、Bで示された部分転位は $b=[100]$ を有する刃状転位と決定した。故に、単独で活動する<331]や<111]転位、あるいはその分解により生じたバーガス・ベクトルを有する転位は観察されず、{013}×331]や{011}×111]すべりは活動していないと思われる。従って、理想的な[001]方位の変形はすべりにより担われるのではなく、(001)面上の積層欠陥の形成により歪($1/n[001]$)を生じるのではないかと推測される。

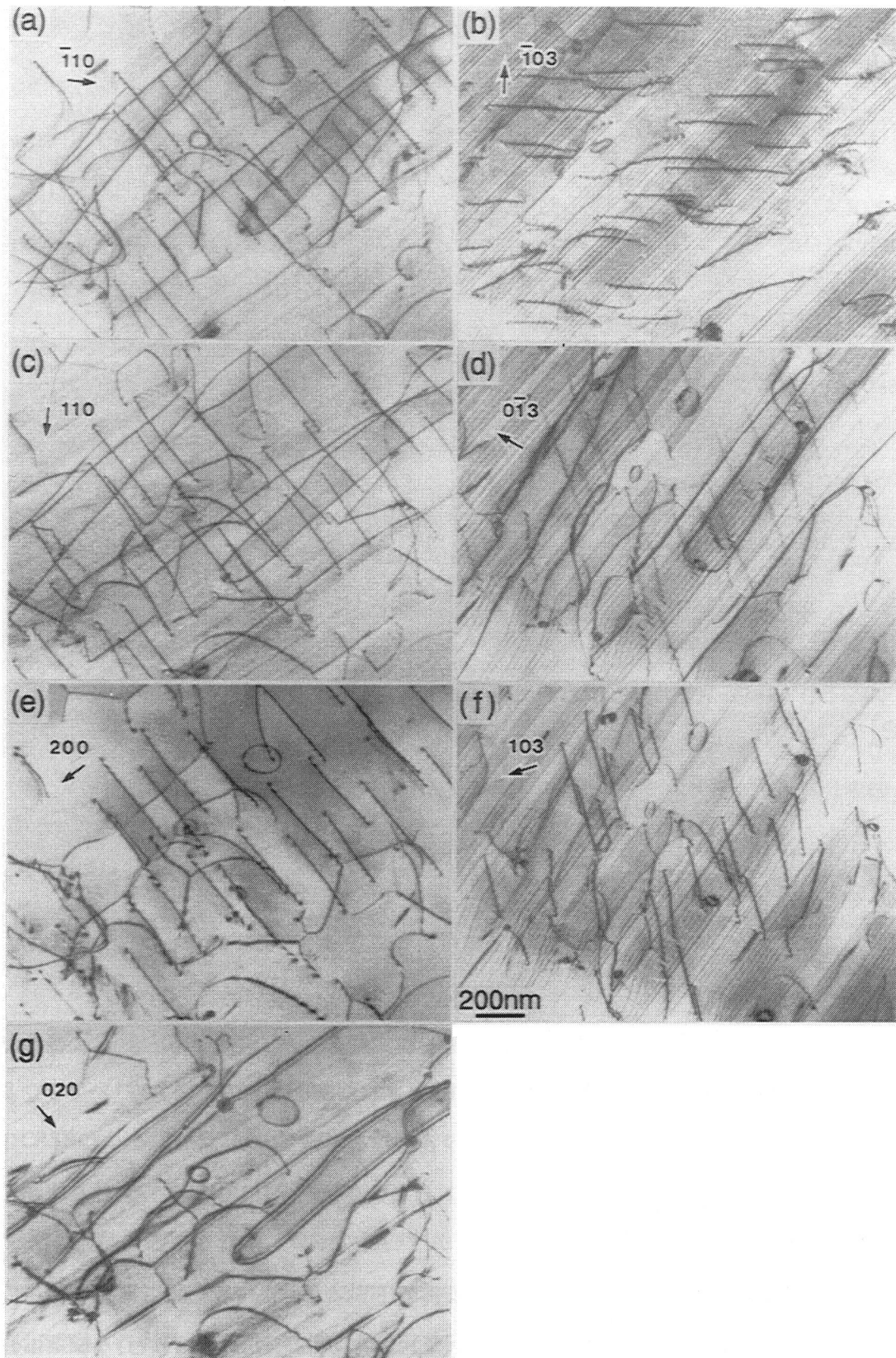


図4-3-9 [001]方位、1500°Cで変形したWSi₂単結晶で観察された転位のコントラスト解析

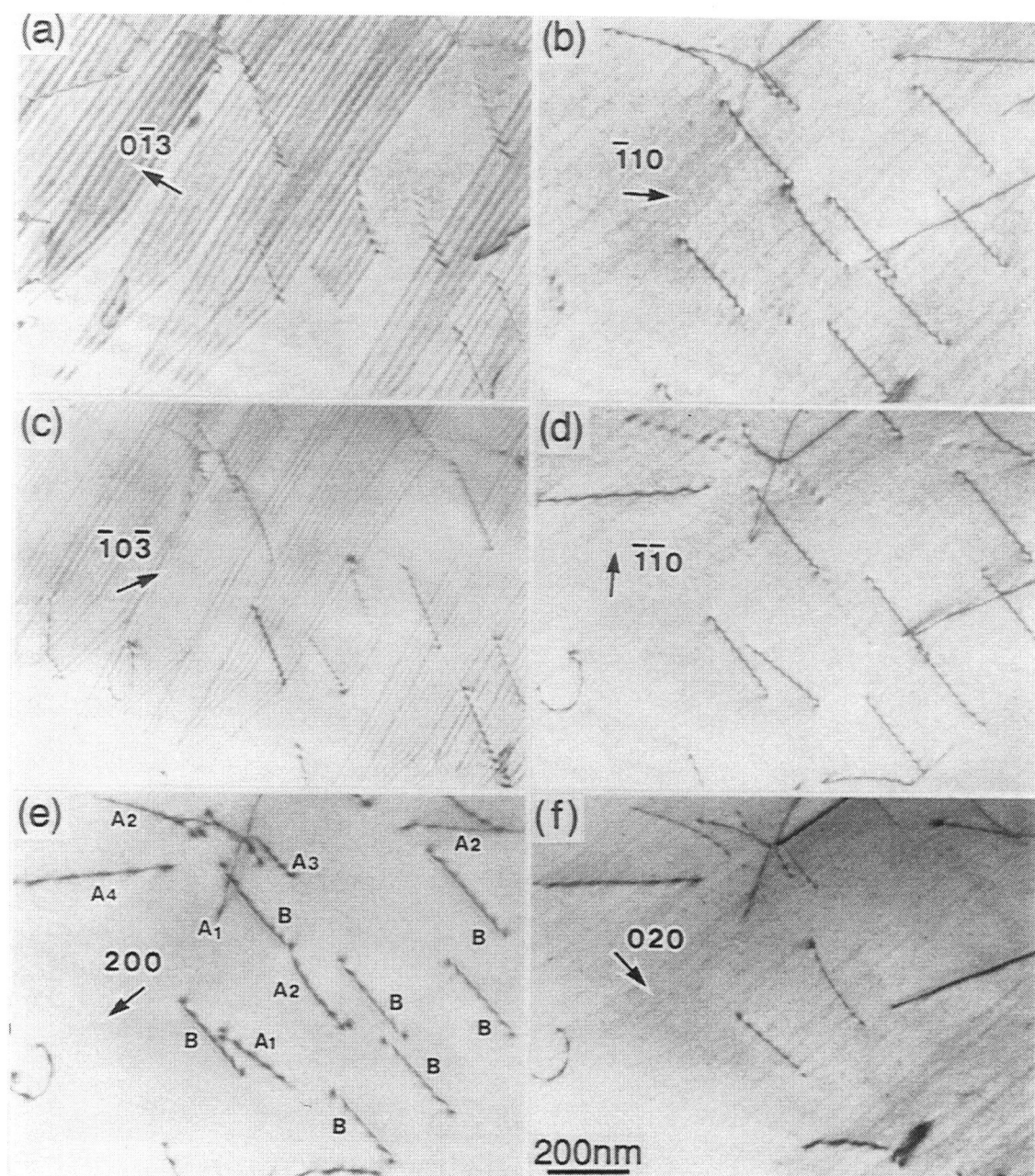


図4-3-10 [001]方位、1500°Cで観察された(001)面上の積層欠陥

4-4. 考察

4-4-1. 活動するすべり系とCRSS

我々はこの研究を通して歪速度 $1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ の条件下WSi₂単結晶で活動するすべり系を同定した。MoSi₂単結晶でも観察された{110}<111>、{011}<100>、{023}<100>すべりと、MoSi₂単結晶では観察されなかった(001)<100>すべりの4つで、いずれのすべり系も約1100°C以上の高温でのみ

活動可能であった。 $\{001\}\langle 100\rangle$ すべりの活動はこの研究で初めて観察された。しかし、Kimura et al. (1990)やHirano et al. (1991)が同定し、 MoSi_2 単結晶でも観察された $\{013\}\langle 331\rangle$ すべりをどの方位においても確認できず、彼らの報告とは異なる。各々のすべり系の活動を方位について表4-4-1にまとめて示す。比較として MoSi_2 単結晶の対応する方位と温度で活動するすべり系も付加する。この表と図4-3-1を基にそれぞれの方位での各すべり系のシュミット因子を用いてCRSSを計算し、各すべり系のCRSSの温度依存性を得た。その結果を図4-4-1に示す。すべり線の二面解析が不可能であった 1400°C 以上で活動するすべり系は各々の方位の 1300°C で活動していたすべり系と等しいと考え、 1400°C と 1500°C のCRSSを計算した。

表4-4-1 MoSi_2 と WSi_2 で活動するすべり系の比較

	MoSi_2	WSi_2
$[001]$	$\{013\}\langle 331\rangle$	$\{001\}\langle 100\rangle$
$[015\ 1]$	$\{110\}\langle 111\rangle$	$\{110\}\langle 111\rangle$ $\{001\}\langle 100\rangle$
$[\bar{2}21]$	$\{110\}\langle 111\rangle$ $\{011\}\langle 100\rangle$ $\{023\}\langle 100\rangle$	$\{001\}\langle 100\rangle$ $\{011\}\langle 100\rangle$ $\{023\}\langle 100\rangle$
$[\bar{1}10]$	$\{011\}\langle 100\rangle$ $\{023\}\langle 100\rangle$	$\{011\}\langle 100\rangle$ $\{023\}\langle 100\rangle$
$[\bar{1}13]$	$\{013\}\langle 331\rangle$	$\{001\}\langle 100\rangle$
$[\bar{1}12]$		$\{001\}\langle 100\rangle$ $\{023\}\langle 100\rangle$
$[011]$		$\{001\}\langle 100\rangle$

MoSi_2 単結晶でも観察された $\{110\}\langle 111\rangle$ 、 $\{011\}\langle 100\rangle$ 、 $\{023\}\langle 100\rangle$ すべりのCRSSの温度依存性を図4-4-1(a)に示す。比較として MoSi_2 単結晶の対応するすべりのCRSSも付加する。 $\{011\}\langle 100\rangle$ すべりは 1100°C から、他の2つのすべりは 1200°C から活動可能である。 $\{011\}\langle 100\rangle$ すべりの活動は $[\bar{2}21]$ と $[\bar{1}10]$ の2方位で観察され、各々の方位から得たCRSSの値はほぼ等しくシュミットの法則が成立していると考えられる。3つのすべり系のCRSSは温度の増加に従い単調に減少する。 $\{011\}\langle 100\rangle$ と $\{023\}\langle 100\rangle$ すべりのCRSSの値はほぼ等しく、 $\{110\}\langle 111\rangle$ すべりのCRSSの値はこれら2つのすべりのCRSSの値と比較してはるかに大きい。 WSi_2 で観察されたこれら3つのすべり系のCRSSの大小関係は MoSi_2 で観察されたものと等しい。しかし、どのすべり系についても WSi_2 で観察されたCRSSの値は MoSi_2 のものよりはるかに大きい。

MoSi_2 での活動は観察されず、 WSi_2 において $\{013\}\langle 331\rangle$ すべりのシュミット因子が大きい方位を含む多数の方位で観察された $\{001\}\langle 100\rangle$ すべりのCRSSを図4-4-1(b)に示す。 $\{001\}\langle 100\rangle$ すべりの活動が観察された方位も図中に付加する。それらの方位の中で $[001]$ 方位から最も遠い $[\bar{2}21]$ 方位のみ 1200°C から、他の方位では 1300°C からこのすべり系は活動可能である。図からも明らか

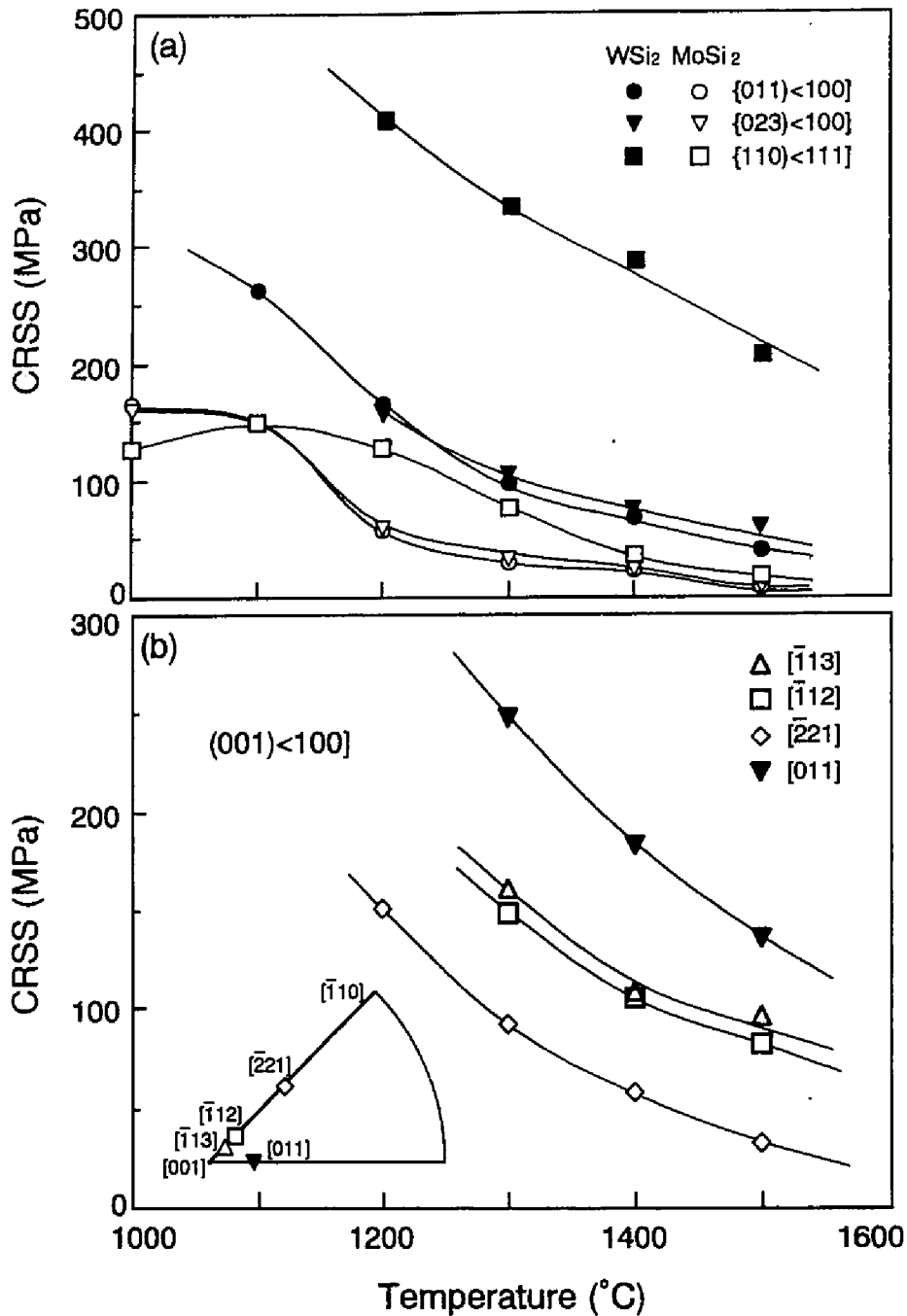


図4-4-1 WSi₂単結晶で活動する各すべり系のCRSSの温度依存性

なように、どの方位でもCRSSは温度の増加と共に単調に減少するが、その値は方位に依存する。[110]晶帯上の方位では[001]方位に最も近い $[\bar{1}13]$ 方位でCRSSの値は最も大きく、[001]方位から遠ざかるに従って値は減少する。[011]方位のCRSSの値は[110]晶帯上のどの方位から得られた値よりも大きかった。(001)面上の<100>転位の分解は認められず、このCRSSの方位依存性の原因は明らかではない。

表4-4-2 {013}<331>と(001)<100>すべりのシュミット因子

Schmid factors	$[\bar{1}13]$	$[\bar{1}12]$	[011]
{013}<331>	0.443	0.447	0.498
(001)<100>	0.131	0.189	0.350

最後に{013}<331>すべりのシュミット因子が最も高い[011]方位と(001)<100>すべりとのシュミット因子の比が大きい $[\bar{1}13]$ (3.38)と $[\bar{1}12]$ (2.37)の2方位(表4-4-2参照)、そして他のすべり系のシュミット因子がゼロである[001]でさえ、WSi₂では{013}<331>すべりを観察できなかった。これは{013}<331>すべりのCRSSが(001)<100>すべりのCRSSよりはるかに大きいということを示唆している。この原因については次の章で考察する。従って、降伏応力の方位依存性はMoSi₂で見られたように{013}<331>すべりのCRSSの方位依存性によって生じているのではなく、[001]方位を有する試験片の変形を担っているすべり系は不明であるが、[001]方位近傍の変形は(001)<100>によって起こり、(001)<100>すべりのシュミット因子が[001]方位に近づくにつれ減少するのに反比例して降伏応力が増加したためと考えられる。それに加えて、(001)<100>すべりのCRSSが[001]方位に近づくにつれ増加することが降伏応力の増加を更に大きくしたと考えられる。

4-4-2. (001)面上の積層欠陥

WSi₂では変形で導入された転位に加えて多くの(001)面上に拡張した積層欠陥を観察した。MoSi₂ではこのような積層欠陥がほとんど観察されず、WSi₂で際立ったものであると考えられる。この積層欠陥が変形中かあるいは結晶成長中に導入されたものかを明らかにするために、成長したままの結晶を用いて電子顕微鏡観察を行った。結晶成長速度10mm/hの条件で作製したWSi₂単結晶中には図4-4-2に見られるように積層欠陥を示す多くのフリンジコントラストが観察される。この積層欠陥の変位ベクトルと部分転位のバーガース・ベクトルを決定するためにコントラスト解析を行った。その結果を図4-4-3に示す。図4-4-3(a)($g=\bar{1}0\bar{3}$)でコントラストを示す積層欠陥と部分転位は $g=\bar{1}10, 020, 110, 200$ (図4-4-3(c), (d), (e), (f))でどちらのコントラストも失う。従って、積層欠陥の変位ベクトルと部分転位のバーガース・ベクトルは $1/n[001]$ (n は整数)と決定できる。MoSi₂でまれに見られる積層欠陥についてもコントラスト解析により、同様の結果を得ている。これらの積層欠陥は明視野像と暗視野像でのフリンジ端の明暗の比較により、幾枚かの原子層が取り除かれたintrinsic型であると決定している。この結果はKad et al. (1995)の報告と等し

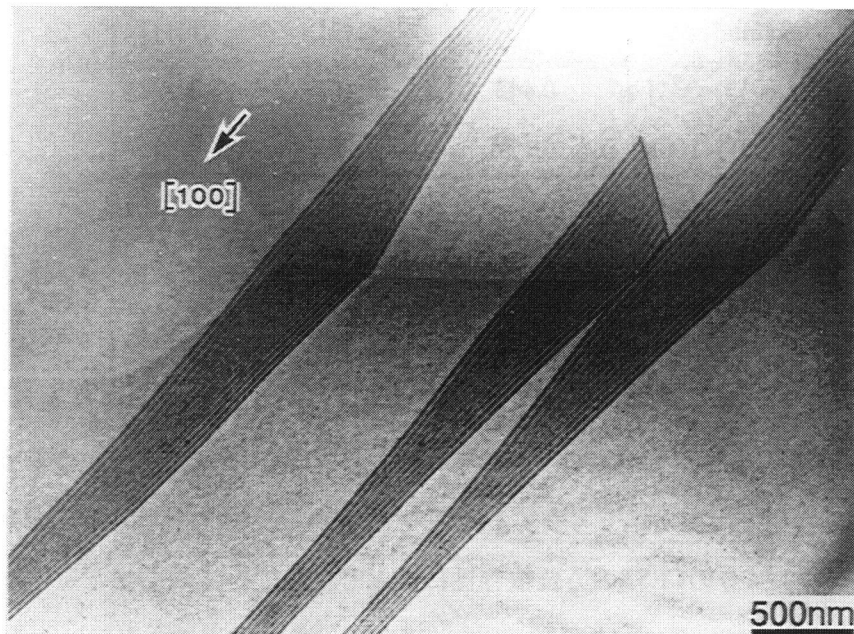


図4-4-2 as-grown WSi_2 単結晶中に見られる積層欠陥

い。 WSi_2 の(001)面はW 1 原子層とSi 2 原子層が交互に積層し形成されている。1 原子層、2 原子層、3 原子層を取り除いた場合にはそれぞれ変位ベクトルが $\mathbf{R}_F=1/6[001]$ 、 $1/3[001]$ 、 $1/2[001]$ となる。Kad et al. (1995)は同様な MoSi_2 の(001)面上の積層欠陥について $\mathbf{g}=\bar{0}\bar{1}3, \bar{1}0\bar{3}$ で明確なフリンジコントラストを生じる事、およびSiの欠損により形成されると考えているので $\mathbf{R}_F=1/2[001]$ では化学量論組成に変化がないから、 $\mathbf{R}_F=1/6[001]$ ではないかと推測している。しかし、我々のコントラスト解析では $\mathbf{g}=\bar{1}0\bar{3}, 0\bar{1}3, 10\bar{3}$ (図4-4-3(a), (b), (h))、更に $\mathbf{g}=\bar{1}\bar{1}6$ (図4-4-3(g))で明確なフリンジコントラストを示すため $\mathbf{R}_F=1/n[001]$ 中のnが2、3、6の様な整数ではないと考えられ、何原子層が抜けた事により生じた積層欠陥であるかはフリンジのコントラスト解析からは明らかにはできなかった。これは、積層欠陥を挟む両原子層が原子位置から拡張もしくは収縮しているためと推測される。そこで、HREM観察とシュミレーションより得た像との比較によりこの積層欠陥を同定する。図4-4-4と4-4-5に各々 MoSi_2 と WSi_2 で観察した(001)面上の積層欠陥でのHREM像を示す。どちらも積層欠陥が存在する場所に、欠陥の存在しない所と比較して幅の広い無コントラスト帯が観察される。 WSi_2 では密集しているところで約3~5 nm間隔で積層欠陥が存在する。図4-4-4と4-4-5との比較からも WSi_2 での積層欠陥の形成頻度が MoSi_2 より大きいことを示唆している。この積層欠陥の変位ベクトルの大きさを決定するために、高分解能像とシュミレーション

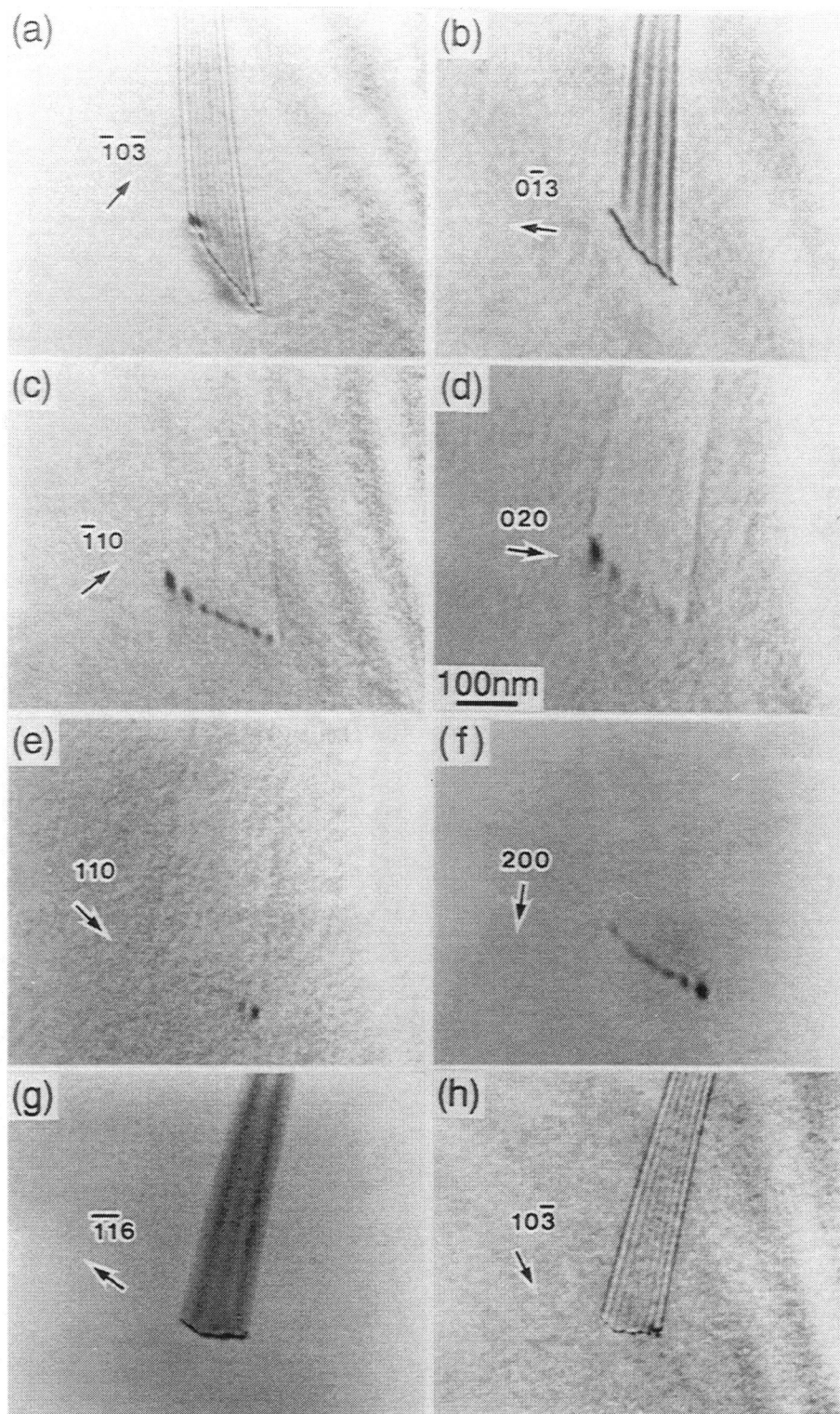


図4-4-3 as-grownWSi₂単結晶中の積層欠陥のコントラスト解析

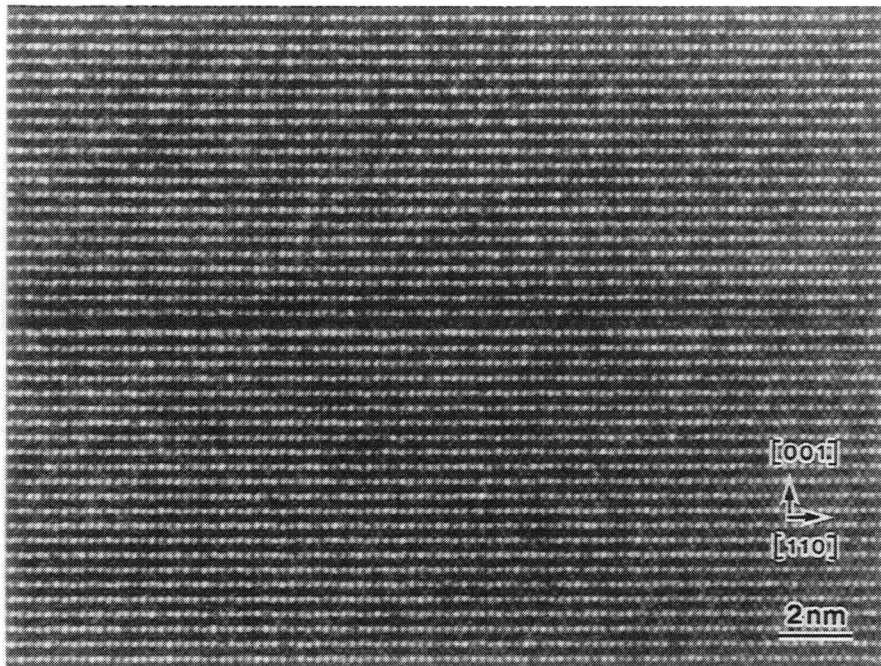


図4-4-4 MoSi₂単結晶中の(001)面上の積層欠陥

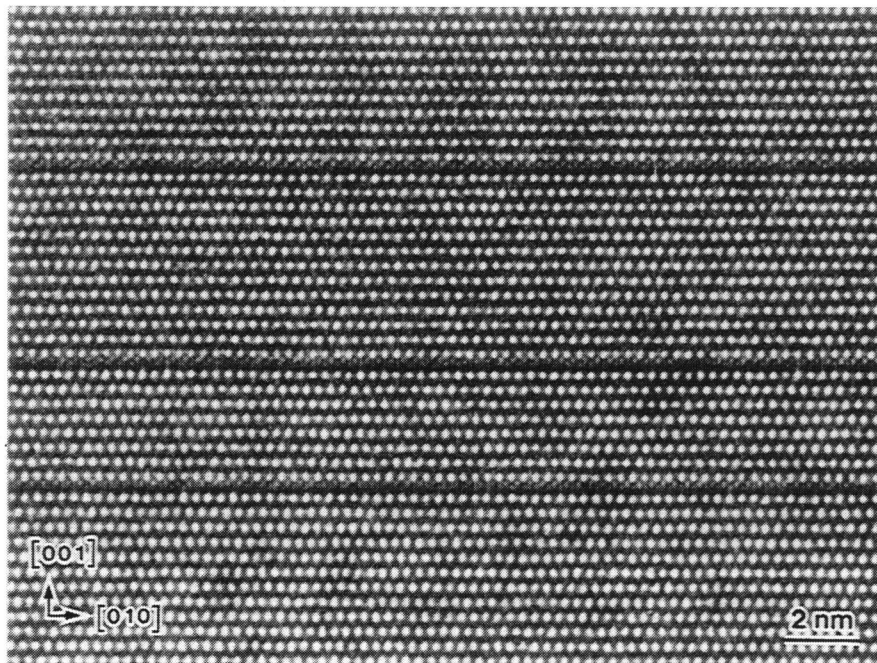


図4-4-5 WSi₂単結晶中の(001)面上の積層欠陥

像との比較を行った。図4-4-6にMoSi₂単結晶中の積層欠陥についての結果を示す。Moの位置が明るい $\Delta f=200\text{ \AA}$ とSiとSiの中間の位置が明るい $\Delta f=950$ か 1000 \AA 、そして厚さ 95 \AA の条件における各々のシュミレーション像と積層欠陥の存在しない場所でのHREM像はよく一致しているの
 で、この2つの条件を用いてシュミレーションを行った。変位ベクトル $R_F=1/6[001]$ 、 $1/3[001]$ 、 $1/2[001]$ に対し、それぞれシュミレーションで用いたモデルを左に示す。図から明らかなように、積層欠陥を示す位置のコントラストを最も再現しているのは $R_F=1/3[001]$ 中の連続した2枚のSi原子層が取り除かれたモデルの $\Delta f=950\text{ \AA}$ という条件である(図4-4-6(d1), (d2))。従って、2枚のSi原子層が取り除かれMo原子層どうしが相対するため、このMo原子層間が $[001]$ 方向に拡張し R_F 中の n の値が3という整数ではなくなったためフリンジを生じたと考えられる。そこで、欠陥に垂直

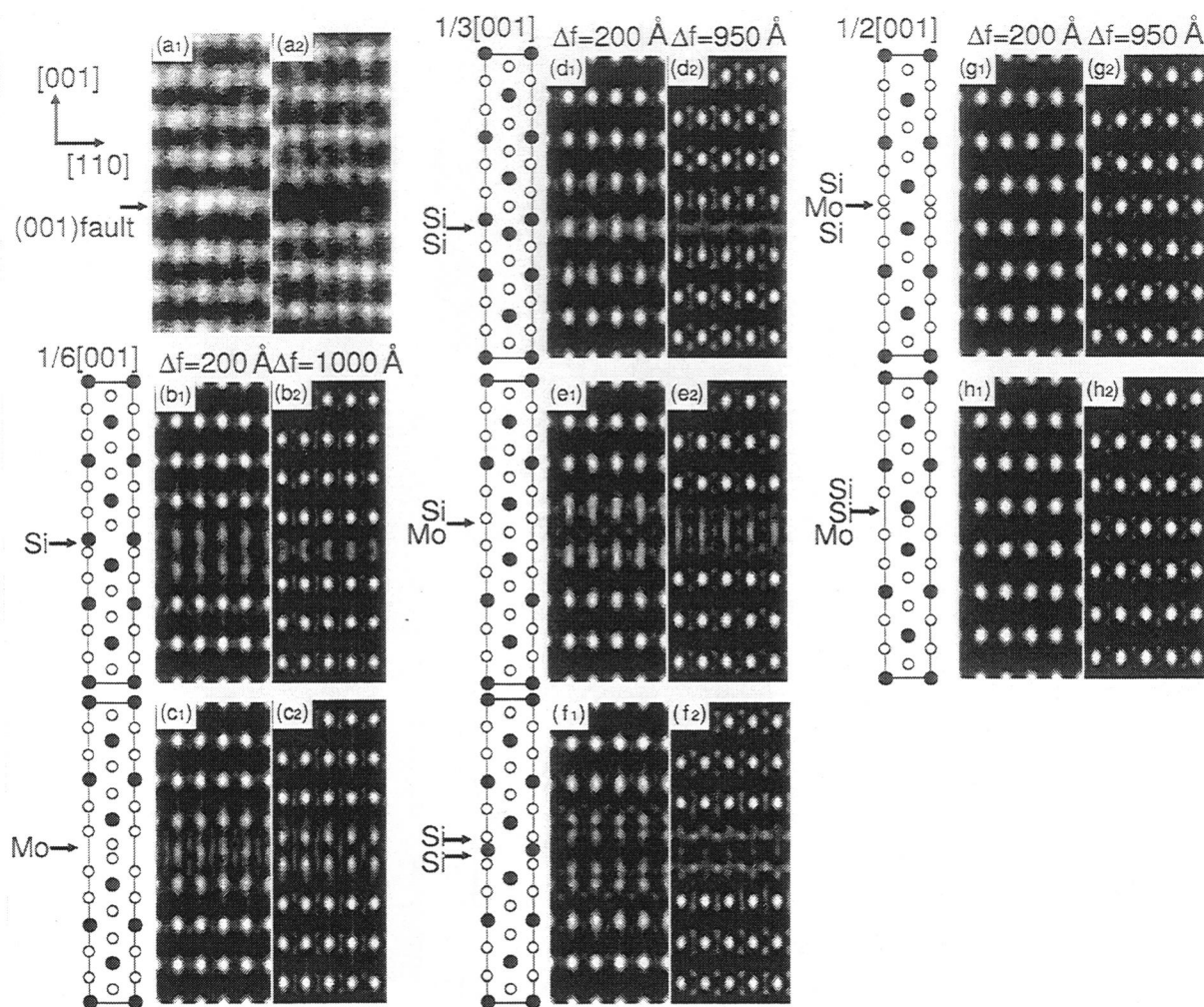


図4-4-6 MoSi₂単結晶中の積層欠陥のHREM像とシュミレーション像との比較

な方向の拡張を考慮したシュミレーションを行った。図4-4-7に示すように変位ベクトル中のnの値を2.8~3.2まで0.05毎に変化させ、それぞれの像を計算し、積層欠陥の存在しない場所での[001]方向に隣り合う明点の間隔d1と欠陥の存在する無コントラスト帯の幅d2を測定した。変位ベクトル中のnの値をその比d2/d1をnの関数として図4-4-7に示す。d2/d1はnの増加に従って単調に増加する。斜線で示した2.94<n<3.06の範囲では反射ベクトルと変位ベクトルの内積 $\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}$ の値が0.02以下の誤差内で整数であるため、フリッジコントラストを生じない。HREM像でのd2/d1比は約1.37であり、その時のnの値はシュミレーション像から得た結果より約3.07と推測される。故に、欠陥上下のMo原子層間の拡張により、 $\mathbf{g}=103$ 等でフリッジコントラストを生じたと推測できる。

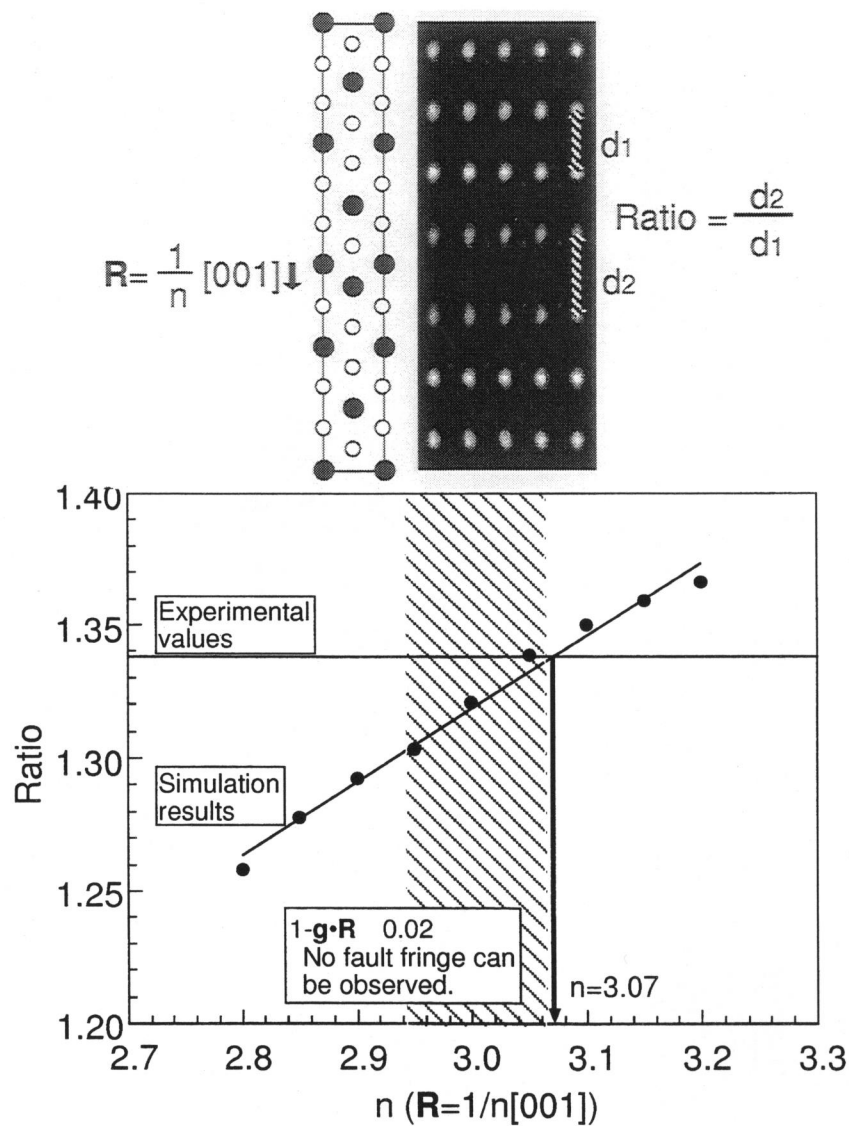


図4-4-7 (001)積層欠陥の[001]方向への拡張

次に、 WSi_2 単結晶で観察した積層欠陥のHREM像とシュミレーション像との比較結果を図4-4-8に示す。シュミレーションに用いた試料膜厚は 170 \AA 、フォーカスは2つのW原子位置の間が明るい $\Delta f=1300 \text{ \AA}$ である。積層欠陥の存在する場所の無コントラスト帯の幅や欠陥上下の明点の配置(欠陥を挟んで非対称)等を考慮すると、最も良く積層欠陥のコントラストを再現しているのは MoSi_2 と同様、 $\mathbf{R}=1/3[001]$ で連続した2枚のSi原子層が取り除かれたモデル(図4-4-8(d))である。ただ、積層欠陥を挟んで連続した2枚のW原子層についてHREM像では片方のコントラストが非常に強いのに対し、シュミレーション像でのコントラストはどちらも非常に弱い。この原因については明らかではない。 WSi_2 単結晶においても MoSi_2 の時と同様に、変位ベクトル

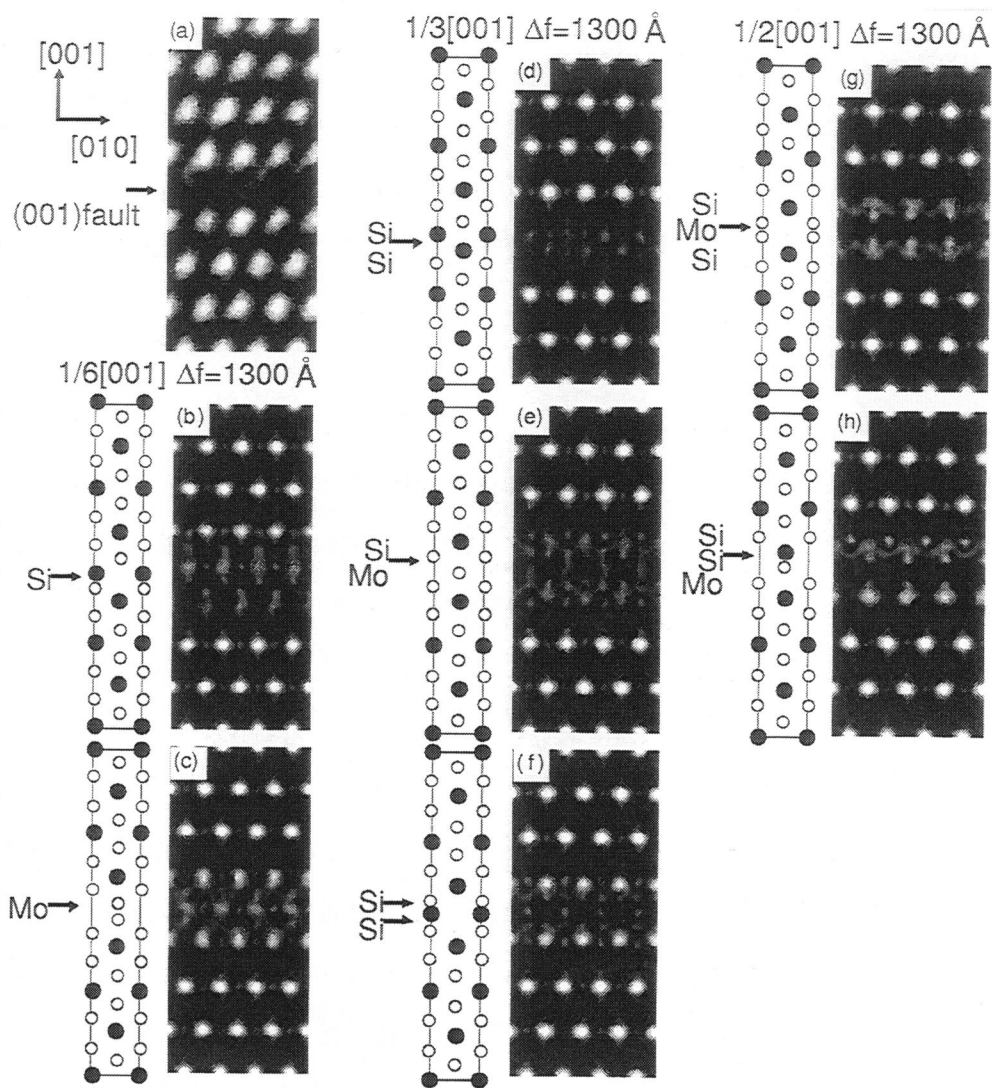


図4-4-8 WSi_2 単結晶中の積層欠陥のHREM像とシュミレーション像との比較

$1/n[001]$ 中の n の値は3等の整数ではないと予測される。しかし、 MoSi_2 で行った積層欠陥の上下の原子層間の拡張などを考慮したシュミレーションはまだ行っておらず、その原因は明らかではない。

また、図4-3-10に見られるように1500°Cで変形後の転位組織中にはas-grown結晶中と比較して積層欠陥の数が増加している。Kad et al. (1995)は MoSi_2 中のこの様な積層欠陥の発生や成長は高温での保持時間に依存すると報告している。しかし、光学式浮遊帯域溶融装置を用いて MoSi_2 単結晶を融点直下で24時間焼鈍した単結晶中でさえ積層欠陥を観察することはできなかった。故に、 MoSi_2 においてはKad et al. (1995)が推測するように高温での MoSi_2 の組成幅に起因するSiの欠損により積層欠陥が生じているのではないと考えられる。一方、 WSi_2 単結晶では、結晶作成中あるいは高温での変形試験など高温に保持することにより容易に積層欠陥を形成することが可能である。故に、Kad et al. (1995)が推測するように高温で WSi_2 の組成がW-rich側に組成幅を有し、容易にSiの欠損が生じ(001)面上に積層欠陥を生じると考えられる。従って、 WSi_2 と MoSi_2 での積層欠陥の形成頻度の差異は高温での組成幅の差異に起因するのではないかと考えられる。しかしながら、欠損したSiの空孔が(001)面上に集合し積層欠陥を形成する理由については未だ不明である。

4-4-3. WSi_2 と MoSi_2 の機械的性質の差異

WSi_2 と MoSi_2 との共通のすべり系である $\{110\}\langle 111 \rangle$ すべりを例にとると、 MoSi_2 では広い温度域で $1/2\langle 111 \rangle$ 転位はすべり面上のSISFを挟んで2本の $1/4\langle 111 \rangle$ 転位として運動しているのに対し、 WSi_2 では転位芯レベルで分解している $1/2\langle 111 \rangle$ 転位が $\{110\}$ 面と(001)面の交線方向である $\langle 110 \rangle$ 方向に整列すると $1/4\langle 111 \rangle$ 部分転位が(001)面上に上昇運動するため積層欠陥を形成し、 $1/2\langle 111 \rangle$ 転位が不動化される。従って、この機構が生じる WSi_2 の $\{110\}\langle 111 \rangle$ すべりのCRSSが MoSi_2 と比較して大きくなり、 WSi_2 中のすべり系のCRSSの中で最も大きい値を示したと考えられる。他のすべり系に関してはこのような現象を観察しておらず、CRSSの差異の原因は明らかではない。

また、(001)面上の積層欠陥の存在も MoSi_2 と WSi_2 の機械的性質の大きな差異の原因の一つであると考えられる。Kad et al. (1995)が報告しているように、この積層欠陥が1枚のSi原子層を取り除く事により生じたとしても、また上述の結果より連続した2枚のSi原子層を取り除く事により生じたとしても、(001)面を横切るすべり系、例えば $\{110\}\langle 111 \rangle$ や $\{013\}\langle 331 \rangle$ すべりはc軸成分の $1/2[001]$ 変位により(001)面上の積層欠陥を切り各々のすべり面上に2つのAPBを形成し、次の

一本の転位が横切ることにより再び2つのAPBを形成する(図4-4-9)。この{013}や{110}面上のAPBエネルギーは最もエネルギーの低い{110}面上のSISFエネルギーと比較してもはるかに大きく、このAPBの形成はこれらすべり系にとって大きな変形抵抗となる。また、 c 軸成分を含まない $\langle 100 \rangle$ 転位でさえ上昇運動により積層欠陥に捕われ(001)面上に拡張し、{011}や{023}面上での運動の障害となる。故に、 W_{Si2} で活動していた{110} \times {111}、{011} \times {100}、{023} \times {100}すべりのCRSSは本質的な値より大きくなり、{013} \times {331}すべりのCRSSに至ってはもはやその活動を観察することさえできなかつたと考えられる。故に、同じすべり系のCRSSを比較した場合、 W_{Si2} で得られたCRSSのほうが $MoSi_2$ で得られたものよりはるかに大きい結果が説明できる。また、(001) \times {100}すべりはこの積層欠陥と上記のような相互作用を生じないため、他のすべり系の見掛け上のCRSSとこのすべり系のCRSSがほぼ等しい応力レベルとなりこのすべり系を W_{Si2} で観察できたと推測される。以上の考察より、積層欠陥の形成機構を理解し、制御することは $MoSi_2$ に有益な機械的性質を付加できると考える。

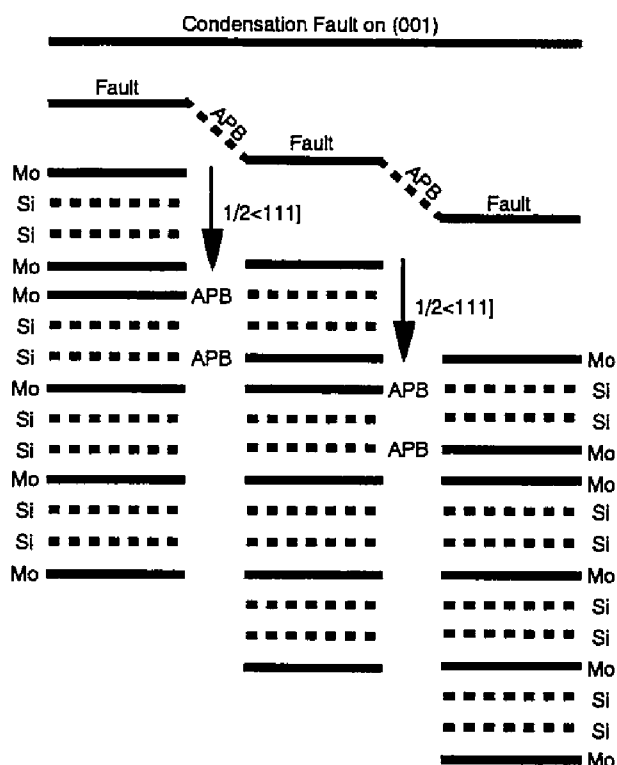


図4-4-9 (001)面上の積層欠陥と c 成分を含むバーガース・ベクトルを有する転位との相互作用により硬化するプロセス。{110}面上を運動している $1/2\langle 111 \rangle$ 転位が積層欠陥を横切ることによりすべり面上にAPBを形成する。

4-5. 結言

1. MoSi₂単結晶は室温から変形可能であるが、WSi₂単結晶では1100°C以上の温度でのみ変形可能である。
2. 我々は次の4つのすべり系を同定した。MoSi₂単結晶でもその活動が観察された{110}<111>、{011}<100>、{023}<100>すべり。MoSi₂単結晶ではその活動が観察されなかった(001)<100>すべり。{013}<331>すべりの活動はどの方位、温度でも観察されなかった。{110}<111>すべりのCRSSは4つのすべり系の中で最も高く、{011}<100>と{023}<100>すべりのCRSSは最も低く、ほぼ等しい。(001)<100>すべりのCRSSは方位により変化し、[001]方位に近づくほどその値は大きくなる。{013}<331>すべりのCRSSはこれら4つのすべり系のCRSSと比較してはるかに大きいと推測される。
3. MoSi₂とWSi₂単結晶の共通のすべり系のCRSSの大小関係は変化しないが、WSi₂単結晶の各すべり系のCRSSはMoSi₂単結晶の対応するすべり系のCRSSと比較して全て数倍大きい。
4. 結晶作成中、あるいは変形試験中の高温で発生、成長する(001)面上の1/n[001]積層欠陥はMoSi₂よりWSi₂においてはるかに生じ易い。この積層欠陥がWSi₂単結晶の各すべり系のCRSSを増加させているようだ。

参考文献

- Bhattacharyya B.K., Bylander D.M. and Kleinman L., 1985, Phys. Rev. B 31, 7973-7978.
- Hirano T., Nakamura M., Kimura K. and Umakoshi Y., 1991, Ceram. Eng. Sci. Proc., 12, 9-10, 1619-1632.
- Ito K., Inui H., Shirai Y. and Yamaguchi M., 1995, Phil. Mag. A in press.
- Kad B.K., Vecchio K.S. and Asaro R.J., 1995, Phil. Mag. A 72, 1-19.
- Kimura K., Nakamura M. and Hirano T., 1990, J. Mater. Sci., 25, 2487-2492.
- Petrovic J.J., 1993, MRS Bulletin July, 35.
- Umakoshi Y., Sakagami T., Hirano T. and Yamane T., 1990, Acta metall. mater., 38, 909.
- Umakoshi Y., Nakashima T., Nakano T. and Yanagisawa E., 1993, MRS Symp. Proc., 322, 9-20.
- Vasudevan A.K. and Petrovic J.J., 1992, Mater. Sci. Engng A155, 1.

5. CoSi₂の結晶塑性

5-1. 緒言

遷移金属ダイシリサイドは高融点、低密度、そして、高温での優れた耐酸化性等の性質を有するため、超高温での使用を目的とした新しい構造材料の一候補材料として注目されている (Anton, Shah, Duhl and Giamei 1989, Meschter and Schwartz 1989, Vasudevan and Petrovic 1992, Boettinger, Perepezko and Frankwicz 1992, Shah, Berczik, Anton and Hecht 1992, Kumar and Liu 1993, Petrovic 1993)。遷移金属ダイシリサイドの中でも、MoSi₂は超高温構造材料の最有力候補であり、MoSi₂基の合金に関する研究は単相材料のみならず、粉末冶金法等の種々の作製技術を駆使した複合材料を用いて盛んに行われている (Vasudevan and Petrovic 1992, Boettinger et al. 1992, Petrovic 1993, Unal, Petrovic, Carter and Mitchell 1990)。しかし、多くの金属間化合物と同様に、MoSi₂を超高温構造材料として使うためには室温付近での低い破壊靱性値と高温での不十分な強度等の問題を改善しなければならない (Vasudevan and Petrovic 1992, Petrovic 1993, Kislyi, Kayuk and Kugenkova 1975)。そのMoSi₂の単結晶では3章でも述べたように方位を選択すれば室温付近でも変形可能である事が我々の研究によって初めて明らかとなった (Ito, Inui, Shirai and Yamaguchi 1995)。低温で活動する{011}<100>と{110}<111>すべりの組み合わせより得られる独立なすべり系の数は4つと多結晶の変形には不十分な数ではあるが、これらのすべりに加えて{013}<331>すべりが活動することにより多結晶の変形は可能となると考えられる。しかし、このすべり系は室温付近から活動可能であるにも関わらず大きなCRSSの方位依存性を有するため、低温での多結晶の変形は困難であった。これは複雑なC11b

型結晶構造に起因する現象と考えられる。

一方、図5-1-1に示すように立方晶C1型構造を有するCoSi₂では、対称性の高い立方晶のため十分な数の独立なすべり系が活動することによって、室温付近で適度な変形能と靱性を示すことが期待される。このCoSi₂は融点が1326°Cとそれほど高くはないが、4.95g/cm³と比較的軽く、高温での耐酸化性がMoSi₂と等しく非常に優れているため、高

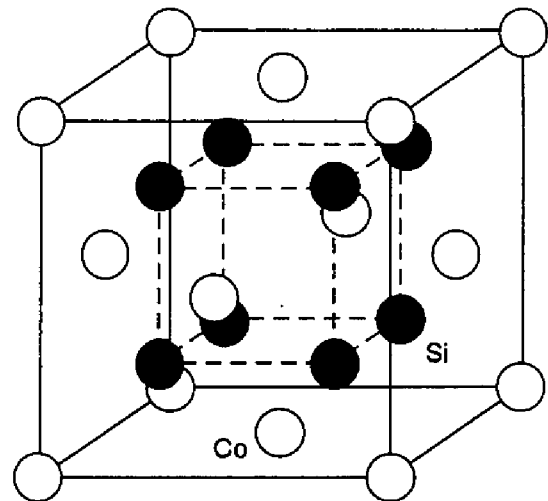


図5-1-1 CoSi₂の結晶構造(C1型)

温構造材料としてなお有望である。CoSi₂の変形挙動は未だ詳しく調べられておらず、すべり系については以下の2つの報告がある。Sauer and Freise (1968)はCoSi₂多結晶を用いてビッカース圧子により室温で導入された圧痕周辺のすべり線を観察し、すべり面は{001}面であることを決め、パーガース・ベクトルはその面の最小変位ベクトルである<110>と推測した。他方、Takeuchi, Hashimoto and Shibuya (1992)はCoSi₂多結晶の歪速度感受性と降伏応力の温度依存性から変形がパイエルス機構に支配され、主すべり系はSauer et al.とは反して{111}<110>すべりであると報告している。C1型構造を有する他の化合物の主すべり系は表5-1-1に示すように、イオン結合性の強いCaF₂(Evans and Pratt 1970)、BaF₂(Liu and Li 1964)、SrF₂(Chin 1975)では{001}<110>すべり、金属結合性の強いTiH₂(Irving and Beevers 1972)、ZrH₂(Barrackough and Beevers 1969)では{111}<110>すべりと報告されていて、C1型構造を有する化合物の主すべり系は結合状態に大きく依存することが示唆される。一方、イオン結合性と共有結合性の強いUO₂(Vust and McHargue 1971)では{001}<110>、ZrO₂(Dominguez -Rodrigues, Lagerlof and Heuer 1986)では{001}<110>と{111}<110>、ThO₂(Edington and Klein 1966)では{111}<110>と{110}<110>すべりと報告されていて、特にどのすべり系がイオン結合性と共有結合性の強い化合物の主すべり系であるとは言えない。逆に言えば、2つ以上の結合状態を有する化合物の主すべり系により最も支配的な結合状態が判断できるのではないか。CoSi₂が強い共有結合と金属結合を併せ持つ化合物であることを考えれば、いかなる主すべり系を有するのか興味深いところである。

表5-1-1 C1型構造を有する化合物の主すべり系

Compounds		Slip systems	
ionic-bonding	CaF ₂	{001}<110>	
	BaF ₂	{001}<110>	
	SrF ₂	{001}<110>	
metallic-bonding	TiH ₂	{111}<110> {001}<110> {110}<110>	high temp. high temp.
	ZrH ₂	{111}<110>	
ionic and covalent -bonding	UO ₂	{001}<110>	
	ZrO ₂	{001}<110> {111}<110>	
	ThO ₂	{111}<110> {110}<110>	

CoSi₂の低温での変形能や靱性に関しては次の2つの報告がある。我々のこの研究での室温におけるCoSi₂単結晶と多結晶の圧縮試験では、多結晶、[001]方位を有する単結晶は粉々に破壊されたが、他の方位の単結晶は{001}<100>すべりにより2-4%の塑性歪を示した(Ito, Inui, Hirano and Yamaguchi 1992)。また、Anton, Shah, Duhl and Giamei (1989)はCoSi₂多結晶の室温付近の破壊

靱性値はかなり低いと報告している。この低温での乏しい変形能と靱性は、立方晶から期待される程独立なすべり系の数が十分ではないためと考えられる。つまり、 CoSi_2 の主すべり系である $\{001\}\langle 100\rangle$ すべりの独立なすべり系の数は3つであるため、 CoSi_2 多結晶は $\{001\}\langle 100\rangle$ すべり以外の2次すべり系が働かないと変形できない。事実、我々及びTakeuchi et al. (1992)により CoSi_2 多結晶は 500°C 以上の温度でしか変形しない事が明かとなっている。 500°C 以上の温度で活動するすべり系は、Suzuki and Takeuchi (1993)の電子顕微鏡による観察より $\{111\}\langle 110\rangle$ と $\{110\}\langle 110\rangle$ すべりと報告されている。我々もこれら2つの2次すべり系の活動により高温で CoSi_2 の変形能が改善されたと考える。

故に、我々はこの研究において室温での変形能、主すべり系を明らかにするのみならず、主すべり系と2次すべり系の変形挙動を温度の関数として明らかにするために、 CoSi_2 単結晶と多結晶を用いてその降伏応力、すべり系、転位組織を室温から 1000°C の温度範囲について調べた。

5-2. 実験方法

高純度CoとSiを用いて所望のモル比に秤量後、アルゴン(Ar)雰囲気でアーク溶解により直径約10mm長さ約70mmの棒状の母材 CoSi_2 を作製し、アスカル光学式浮遊帯域熔融装置(FZ-SS35WV)を用いてAr雰囲気中、10mm/hの成長速度で単結晶の育成を行った。作製した単結晶から所望の方位をX線背面ラウエ法を用いて決定した後、 $2.5\text{mm}\times 2.5\text{mm}\times 5\text{mm}$ のサイズの圧縮試験片を切り出し、最終的にダイヤモンド研磨により試片表面を仕上げた。圧縮方位は $[001]$ - $[011]$ - $[\bar{1}11]$ 標準三角形内の $[001]$ 、 $[011]$ 、 $[\bar{1}11]$ 、 $[\bar{1}23]$ と $[\bar{1}35]$ の5方位である。

上述の方位に沿って真空下、室温~ 1000°C の温度域でインストロン型試験機を用いて歪速度 $1\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ で圧縮試験を行った。降伏応力は以下の2つの異なる方法で決定した。一つは1個の試験片を一つの温度で破壊まで変形し降伏応力と塑性歪を得る方法である。もう一つは、降伏応力の温度依存性を求めるために、1個の試験片を用いていくつかの温度で変形を繰り返す方法である。まず、 1000°C まで昇温し圧縮、除荷する、その後温度を下げながら室温まで 100°C 毎に圧縮、除荷を繰り返す。どちらの方法においても降伏応力は2%歪時の変形応力とした。また、活性化体積、エンタルピーを求めるために、いくつかの試験片について後者の方法で変形中に歪速度を $1\times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ から $1\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ に急激に増加させ歪速度感受性を測定した。

圧縮試験後、すべり面を決定するために光学顕微鏡を用いて二面解析を行った。転位組織の観察および転位のバーガス・ベクトル決定を電子顕微鏡(TEM)JEM 2000FXを用いて加速電圧

200kVの条件で行った。TEM用の薄膜作製は以下の手順で行った。、所望の方位を有する薄片を100 μm まで研磨した後、電圧3kV、イオンビーム角度15°、2-3日の条件でArイオン研磨により仕上げる。

5-3. 室温での変形能

5-3-1. 応力-歪曲線とすべり線

室温で得られた CoSi₂単結晶と多結晶の応力-歪曲線を図5-3-1に示す。図5-3-1に見られるよう

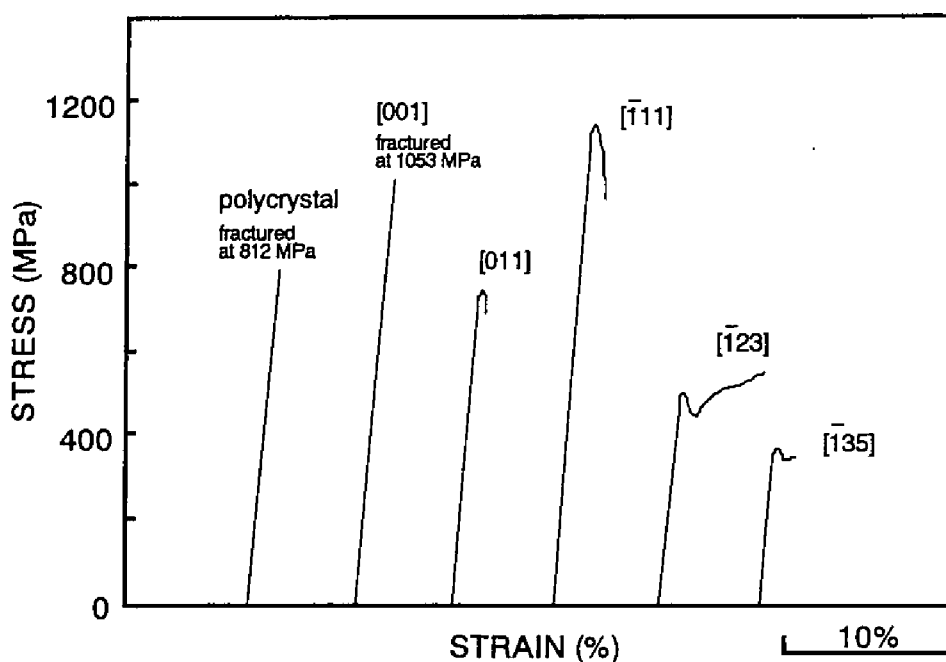


図5-3-1 CoSi₂単結晶と多結晶の室温での応力-歪曲線

に、多結晶と[001]方位を有する試験片は塑性変形を示すことなく(破壊した試験片の表面にはすべり線は観察されなかった)、激しく破壊された。破壊応力は変形する試験片毎に異なるが、特に[001]方位の試験片はいつも粉々に粉砕された。一方、[011]、 $\bar{1}11$ 、 $\bar{1}23$ 、 $\bar{1}35$ の4方位を有する試験片は多少の塑性変形を示し、破壊は[001]方位や多結晶試料と比較して穏やかであった。これらの応力-歪曲線には必ず降伏後の応力の低下が観察された。これはパイアレス応力に変形を支配されたダイヤモンドや閃亜鉛鉱型構造を有する共有結合半導体(Alexander and Haasen 1968)で見られる降伏後の応力の低下と等しい。[011]、 $\bar{1}11$ 方位の試験片は高い降伏応力を示し、降伏後の応力の低下中に破壊され、その塑性歪は約1~2%であった。一方、 $\bar{1}23$ 、 $\bar{1}35$ 方位の試験片は比較的低い応力で降伏し、加工硬化した後破壊される。この時の塑性歪は約2~4%で

あった。

このように、{001}面すべりのシュミット因子がゼロである[001]方位では塑性変形を示すことなく粉砕する現象が見られたが、{001}面すべりのシュミット因子がゼロでない他の方位では塑性変形が観察され、1~4%歪後の破壊も穏やかであった。故に、CoSi₂の室温では{111}面上のすべりが活動するのではなく、{001}面上のすべりが活動していることを予測させる。この事は次のすべり線観察によって裏付けられる。

図3-5-2は[011]、 $\bar{1}11$ 、 $\bar{1}23$ 、 $\bar{1}35$ の4方位でのすべり線の二面解析の結果を表わす。各々の試験片表面での{001}、{111}、{110}面に対応する角度を有する直線を図3-5-2の中央に示す。{110}<110>すべりはC1構造を有する化合物の高温変形においてしばしば観察されるので、{001}と{111}面に加えて、{110}面も含めた。図3-5-2(a₁), (a₂)は[011]方位に沿って変形した試験片の(100)と(01 $\bar{1}$)表面上で観察されたすべり線である。約1%歪の変形試料であるため、すべり線は微細になっている。(100)表面上では(010)、(110)、(1 $\bar{1}0$)と(001)、(101)、(10 $\bar{1}$)面に平行なトレースが(図3-5-2(a₁))、(01 $\bar{1}$)表面上では(010)、(001)面に平行なトレースが(図3-5-2(a₂))観察された。従って、活動するすべり面は(010)と(001)面の2つであった。この方位において、{111}<1 $\bar{1}0$ >すべりのシュミット因子は0.408と大きいにも関わらず{111}面上のすべりは観察されなかった。同様にして、 $\bar{1}11$ 方位で活動するすべり面を(010)と(100)面と決定した(図3-5-2(b₁), (b₂))。断片的で微細なすべり線は{001}面間の相互作用のためと思われる。[011]と $\bar{1}11$ 方位で観察されたすべり線とは対照的に、図3-5-2(c), (d)に見られるように $\bar{1}23$ と $\bar{1}35$ の2方位では鮮明で直線的なすべり線が観察された。この理由の一つは、歪量が[011]と $\bar{1}11$ 方位に比べて $\bar{1}23$ と $\bar{1}35$ 方位で多いためと考えられる。もう一つは、活動しているすべり系間の相互作用が[011]と $\bar{1}11$ 方位より対称性の低い $\bar{1}23$ と $\bar{1}35$ 方位では小さいためと思われる。 $\bar{1}23$ 方位で活動しているすべり面は(010)と(001)面であり(図3-5-2(c₁), (c₂))、 $\bar{1}35$ 方位では(001)と(010)面(図3-5-2(d₁), (d₂))であった。これらの方位においても{111}<1 $\bar{1}0$ >すべりのシュミット因子は0.467($\bar{1}23$)、0.490($\bar{1}35$)と大きいにも関わらず{111}面上のすべりは観察されなかった。

上述したすべり線の二面解析の結果、CoSi₂の室温では{111}面上のすべりが活動するのではなく、圧縮方位に関わらず{001}面上のすべりが活動していた。CoSi₂の主すべり系がCaF₂(Evans and Pratt 1970)、BaF₂(Liu and Li 1964)、SrF₂(Chin 1975)等のイオン結合の強い化合物で見られる{001}<110>であるならば、 $\bar{1}23$ と $\bar{1}35$ 方位において1つのすべり面のみの活動が予測される。しかし、実際は2つのすべり面が観察されたので、CoSi₂の{001}面上の転位のバーガース・ベ

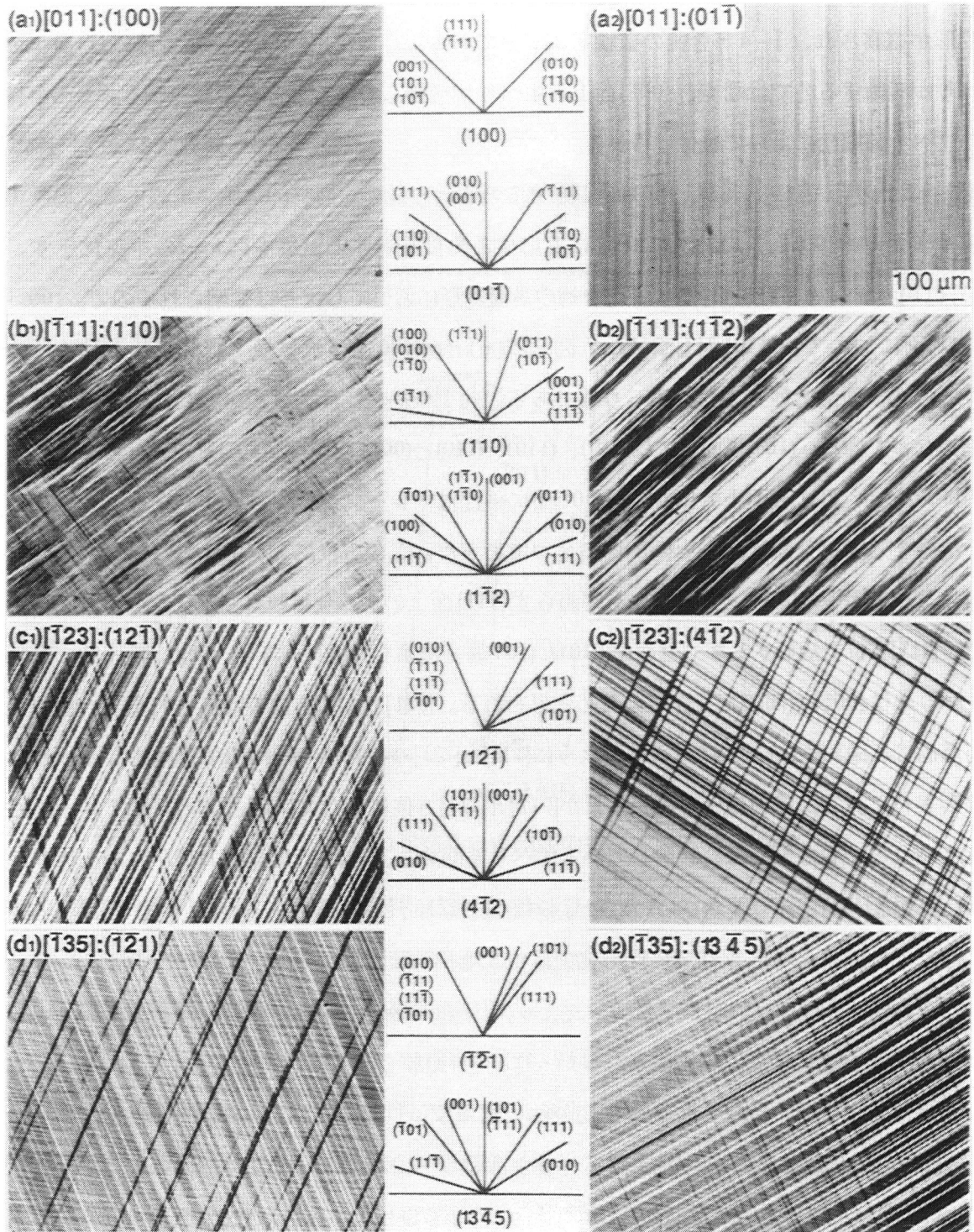


図5-3-2 室温で観察された CoSi_2 単結晶のすべり線

クトルは $\langle 110 \rangle$ 以外であると考えられる。

5-3-2. 転位組織

室温で導入された $\{001\}$ 面上の転位のバーガース・ベクトルを決定するために、TEMにより変形組織の観察を行った。図5-3-3は室温で約3%変形した $[\bar{1}23]$ 方位の変形組織である。TEM用試料薄膜としてすべり面に平行な (001) 面に平行に切り出したものを用いた。 (001) 面上を運動しているであろう多数の長い転位が $[010]$ 方向に整列する傾向が見られ、多くのキンクを含んでいるのが観察される。これは共有結合半導体(Alexander et al. 1968)で指摘されている事と同様にパイエレス・バレーによって転位の運動が妨げられている事を示唆している。

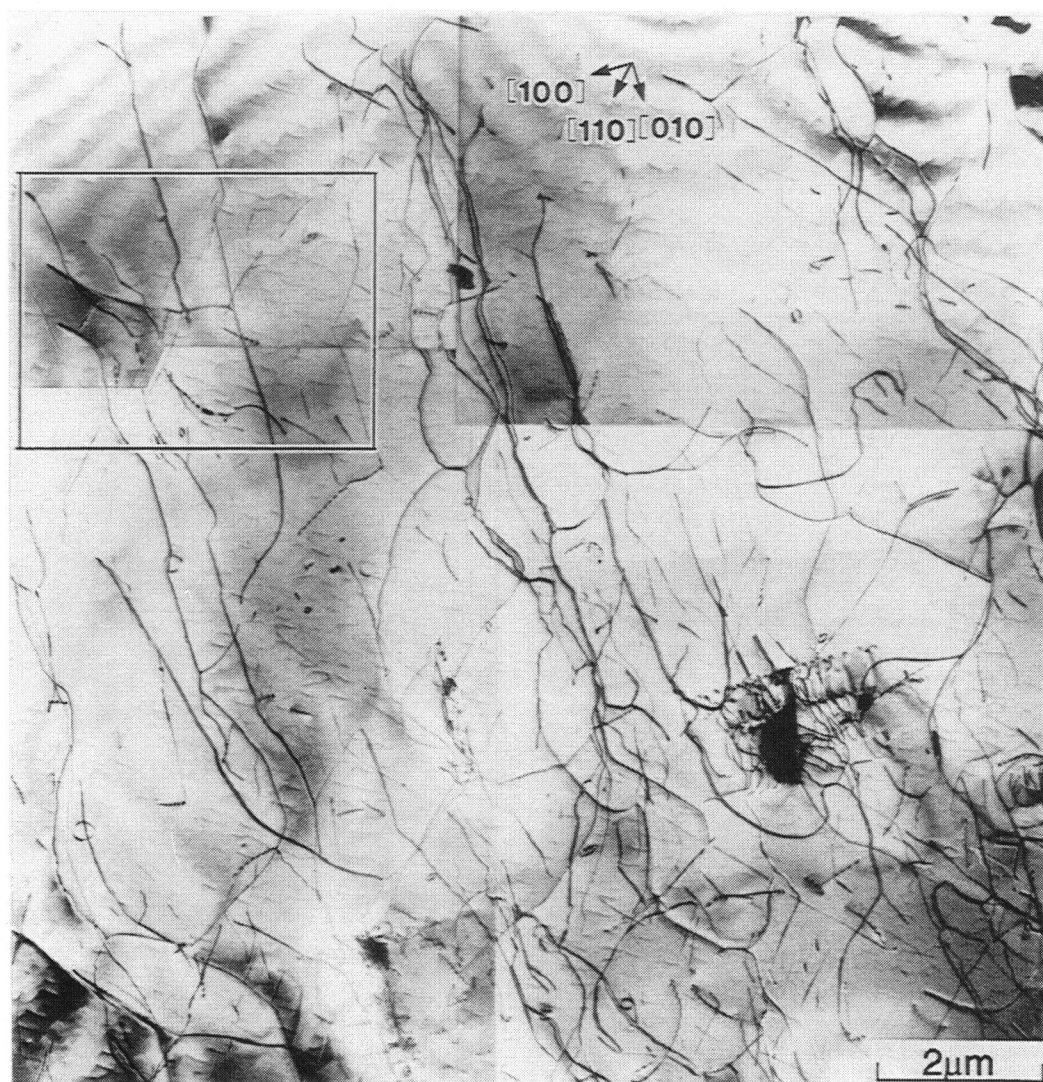


図5-3-3 $[\bar{1}23]$ 方位に沿って室温で変形した CoSi_2 単結晶で観察された転位組織

これらの転位のバーガス・ベクトルを決定するために、図5-3-3中の四角で囲まれた範囲でコントラスト解析を行った。その結果は図5-3-4に示す。 $[001]$ 晶帯軸(ZA)付近の $g=220$ (図5-3-4(a))、 $g=\bar{2}20$, ZA= $[001]$ (図5-3-4(b))、 $g=\bar{4}00$, ZA= $[001]$ (図5-3-4(d))、 $g=400$, ZA= $[001]$ (図5-3-4(e))でコントラストを生じている長い転位は $g=040$, ZA= $[001]$ (図5-3-4(c))と $g=022$, ZA= $[0\bar{1}1]$ (図5-3-4(f))でコントラストを失う。従って、これらの転位のバーガス・ベクトルを $[100]$ と決定できる。また、 $[010]$ 方向に整列した多数の転位は2本に見えるが、図5-3-4(d)と(e)に見られるように反射ベクトル

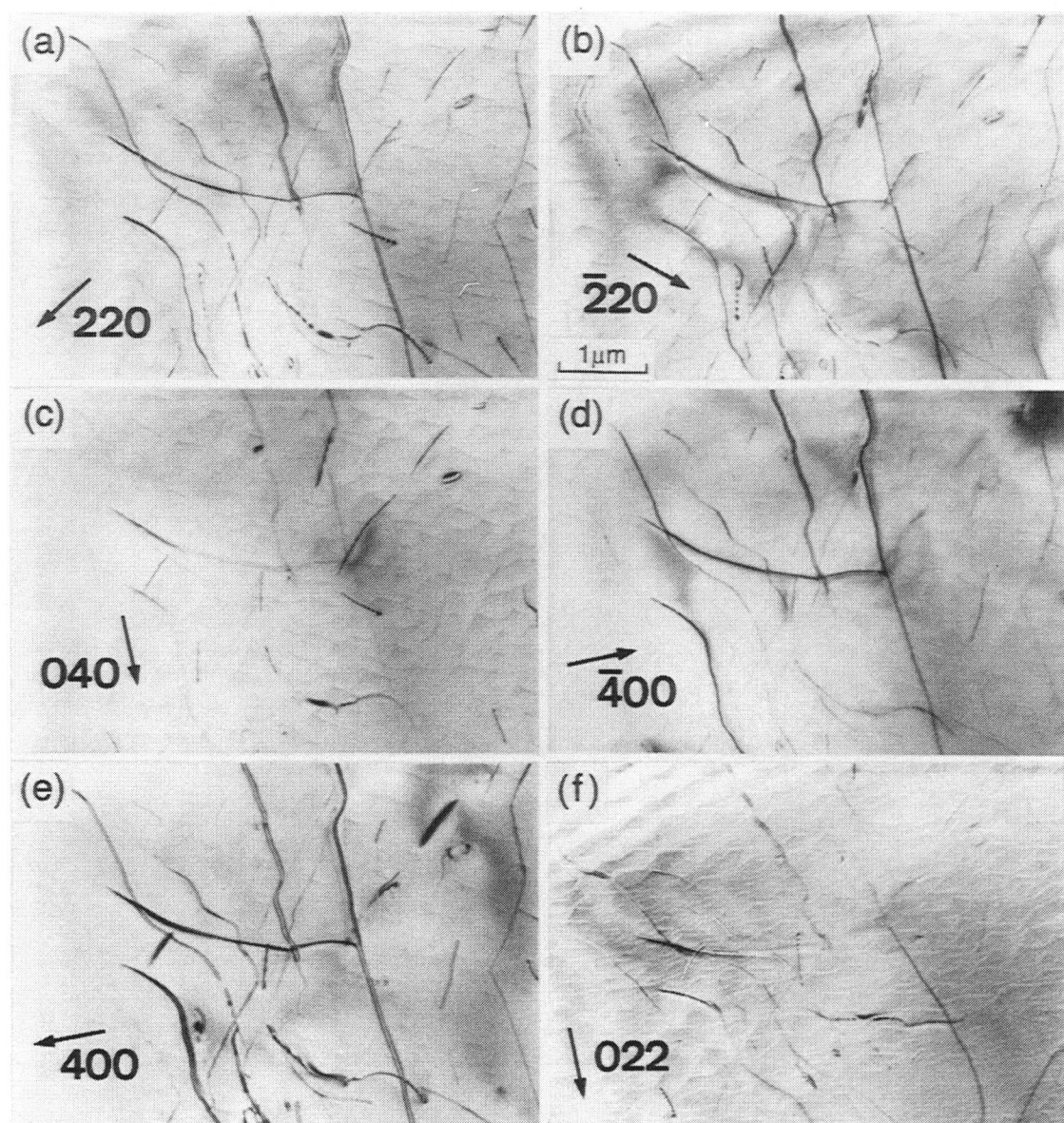


図5-3-4 $[\bar{1}23]$ 方位、室温で変形した CoSi_2 単結晶で観察された転位組織のコントラスト解析

ルを逆にすると2本の幅は変化する。故にこれらの転位は同方向のバーガース・ベクトルを持つ転位の分解ではなく、異符号のバーガース・ベクトルを有する双極子である。Weak-beam法観察による $\langle 100 \rangle$ 転位の分解については5-4-3章で述べる。以上より室温での CoSi_2 の主すべり系は $\{001\}\langle 100 \rangle$ である。 $\mathbf{b}=[100]$ を有する転位は $[010]$ 方向、すなわち刃状方向に整列する傾向があり、これは $\langle 100 \rangle$ 転位の刃状方向に深いパイエルス・バレーが存在することを示唆する。その原因については未だ検討中である。

5-4. 機械的性質と変形組織の温度依存性

5-4-1. 応力-歪曲線と降伏応力

図5-4-1に室温から 1000°C までの温度範囲において $[011]$ 、 $[\bar{1}23]$ 、 $[001]$ 方位を有する単結晶と多結晶の試験片から得られた応力-歪曲線を示す。全ての方位において降伏応力は変形温度に大きく依存している。多結晶においてもこの大きな温度依存性は観察される。一方、 $[011]$ 、 $[\bar{1}23]$ 方位の試験片は $\{001\}\langle 100 \rangle$ すべりが活動することにより室温でさえ変形可能であるのに対し、 $[001]$ 方位の試験片は 500°C 以上の高温でしか変形しない。この温度は多結晶

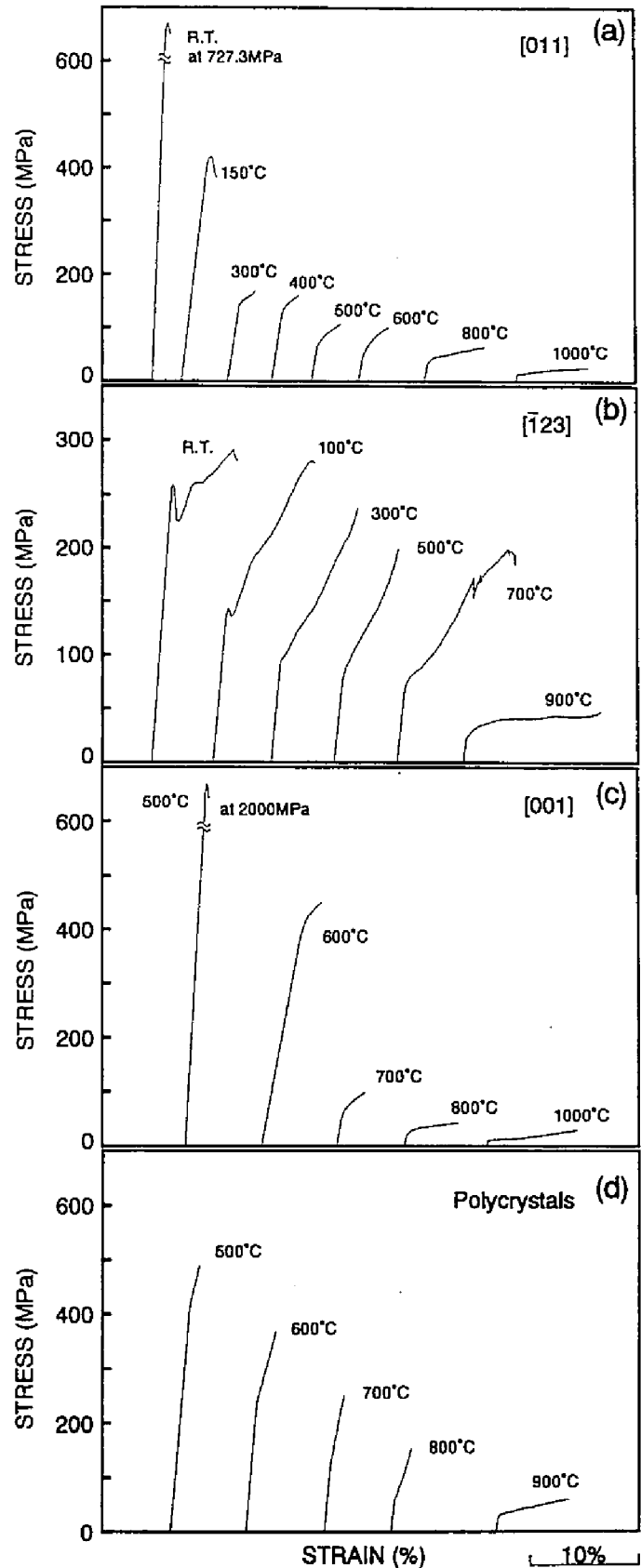


図5-4-1 CoSi_2 単結晶と多結晶における応力-歪曲線：(a) $[011]$ 、(b) $[\bar{1}23]$ 、(c) $[001]$ 、(d) 多結晶

の変形開始温度と等しい。[011]、 $\bar{1}23$ 方位の応力-歪曲線には室温から300°Cの温度域で降伏後の応力の低下が見られ、その大きさは温度の増加に従って減少する。これは5-3-1章でも述べたように、パイアレス応力に変形を支配された共有結合半導体(Alexander and Haasen 1968)で見られるものと等しい。加工硬化率も温度の増加に従って減少し、この現象は全ての試料について800°C以上でより顕著になる。降伏応力と加工硬化率の値を比較しなければ、[011]、 $\bar{1}23$ 方位の応力-歪曲線の温度依存性はそれぞれ $\bar{1}11$ 、 $\bar{1}35$ 方位のものと同様である。

[001]、[011]、 $\bar{1}11$ 方位を有する単結晶と多結晶で得られた降伏応力の値を温度の関数として図5-4-2に表した。先ほども述べたように、いずれの降伏応力も温度の増加に従って急激に減少する大きな降伏応力の温度依存性を示す。また、降伏応力の温度変化を示す曲線上に600°Cから800°Cの温度域において傾きの変化が不連続な段が観察される。これは、5-5-3章で述べるが、変形機構の変化と関連していると考えられる。

降伏応力と共に圧縮時の破壊歪を[001]、[011]、 $\bar{1}11$ 方位を有する単結晶と多結晶から得た。その結果を図5-4-3に示す。破壊歪の測定は0~40%までの範囲で行い、もし40%を越える歪を生じた場合には強制的に圧縮試験を停止した。3つの方位を有する単結晶と多結晶全ての試験片に

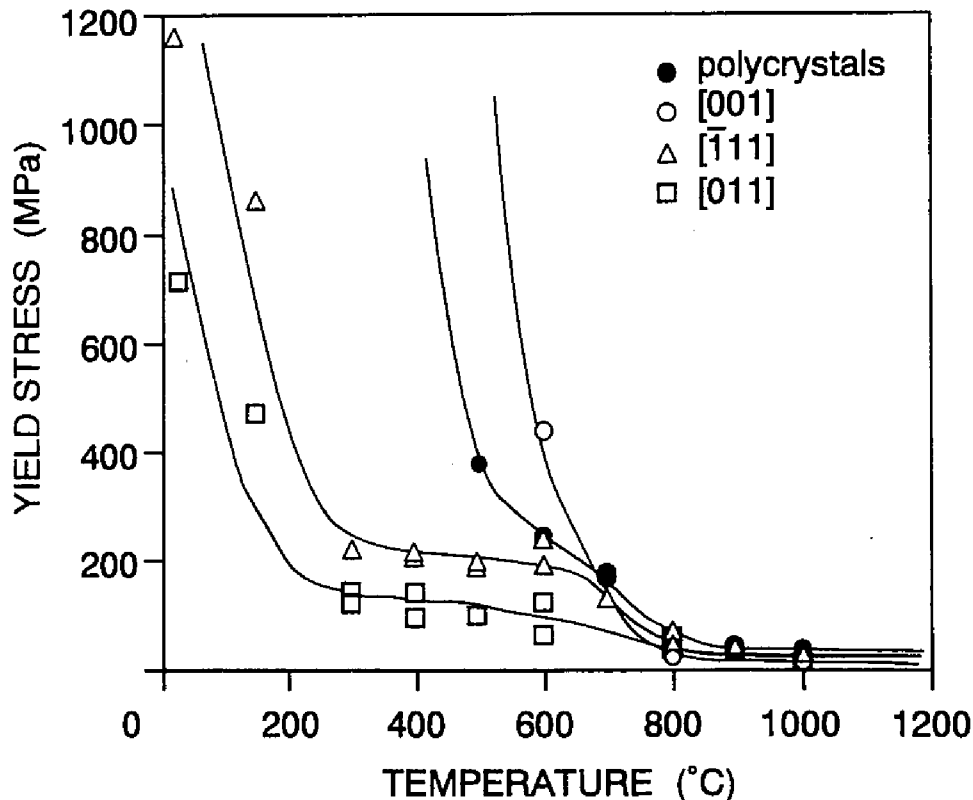


図5-4-2 CoS_{0.2}単結晶と多結晶の降伏応力の温度依存性

おいて温度の増加と共に破壊歪も増加する。[011]、 $\bar{1}11$ 方位ではどちらも室温でさえ変形可能であったが、40%を超える破壊歪を生じる温度は[011]方位で500°Cと $\bar{1}11$ 方位の700°Cと比較して低温である。これは、 CoSi_2 の変形が{001}<100>、{111}<110>すべりの活動に加えて{110}<110>すべりの活動によって十分な破壊歪を生じる変形となる事を示唆している。つまり、 $\bar{1}11$ 方位では{110}<110>すべりのシュミット因子が表5-4-1に示すようにゼロであるのに対し、[011]方位では0.354と大きく{110}<110>すべりの活動が期待できる。[001]方位の単結晶と多結晶の試験片は500°C以上の温度で変形可能であり、破壊歪は温度の増加に伴って急激に増加する。800°C以上の温度では全ての試験片が40%以上変形可能であり、試験片の形状はS型から太鼓型に移行する。

5-4-2. すべり線

図5-4-4(a)と(b)にそれぞれ種々の温度で約2%変形した $\bar{1}23$ 、[001]方位を有する試験片の直角な二面で観察されたすべり線を示す。圧縮軸は図の垂直な方向に平行であり、各試験片表面での{001}、{110}、{111}面に対応するトレースを図の最下部に示す。400、600、800°Cでの $\bar{1}23$ 方位を有する試験片の(12 $\bar{1}$)、(4 $\bar{1}2$)表面で観察されたすべり線を図5-4-4(a)に示す。全温度域にわ

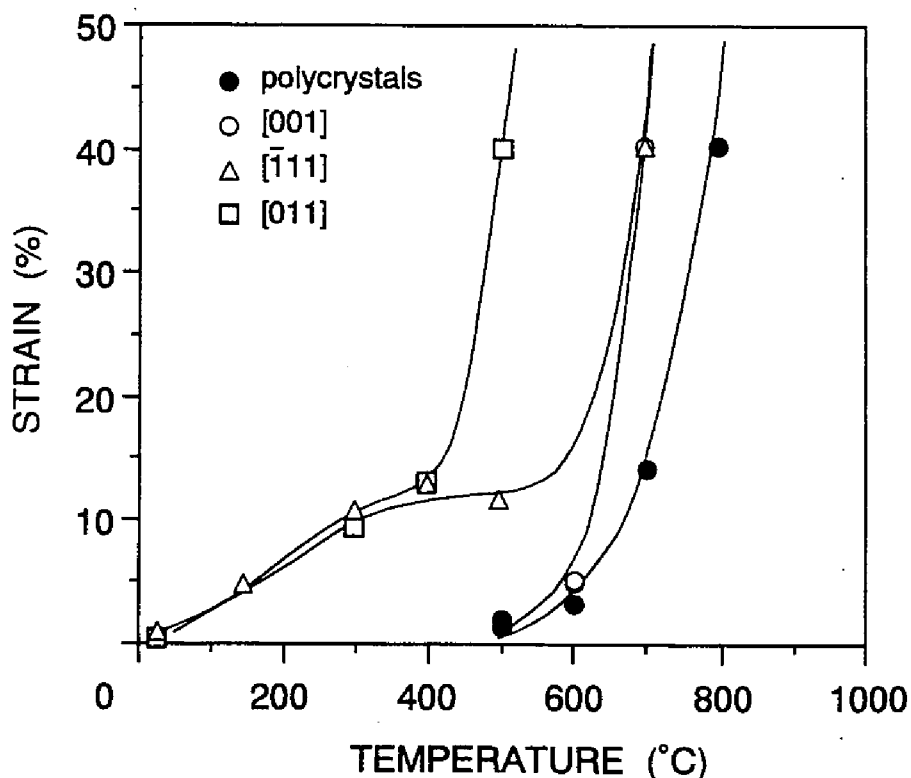


図5-4-3 CoSi_2 単結晶と多結晶の破壊歪の温度依存性

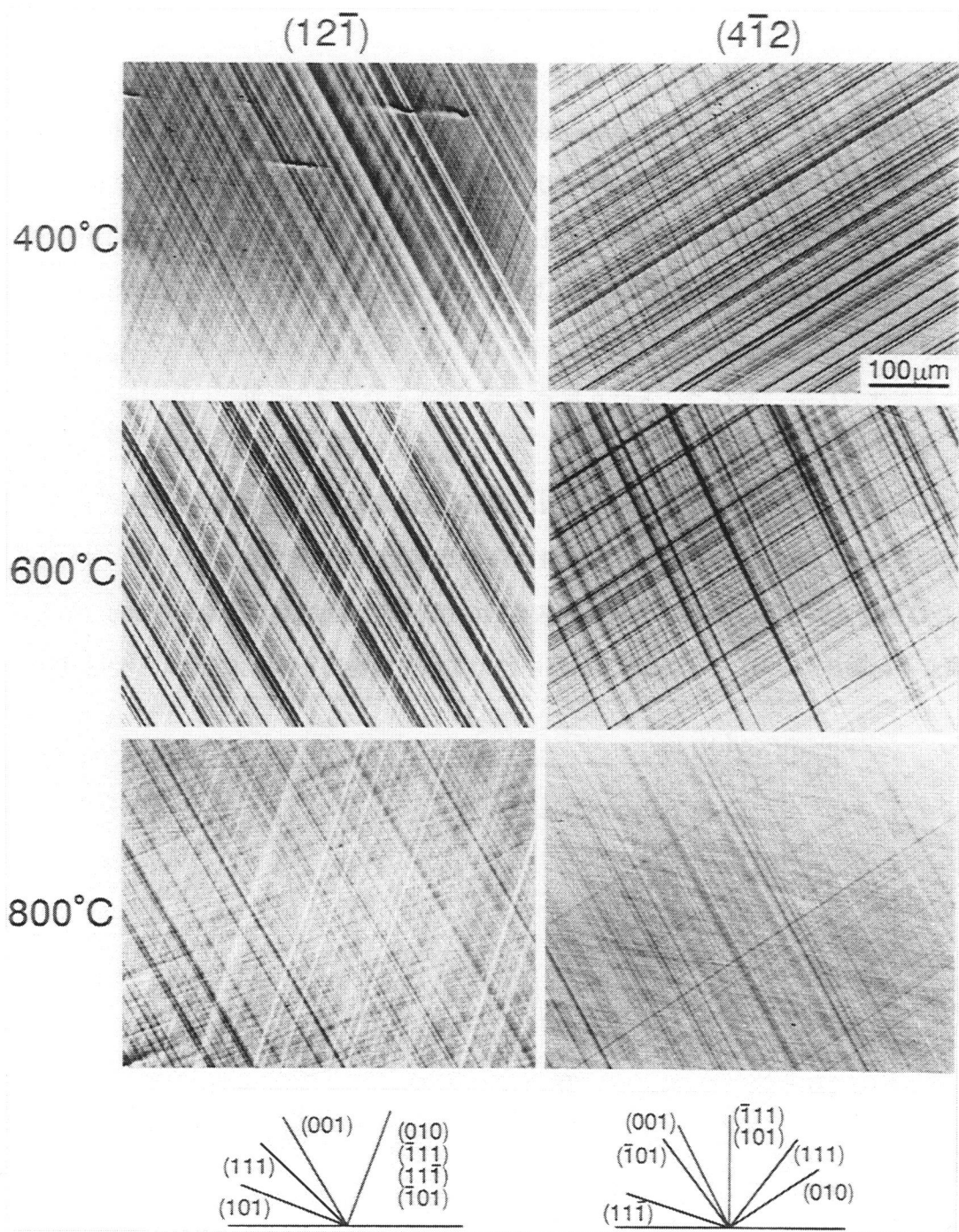


図5-4-4(a) $[\bar{1}23]$ 方位に沿って変形したCoSi₂単結晶で観察されたすべり線の温度変化

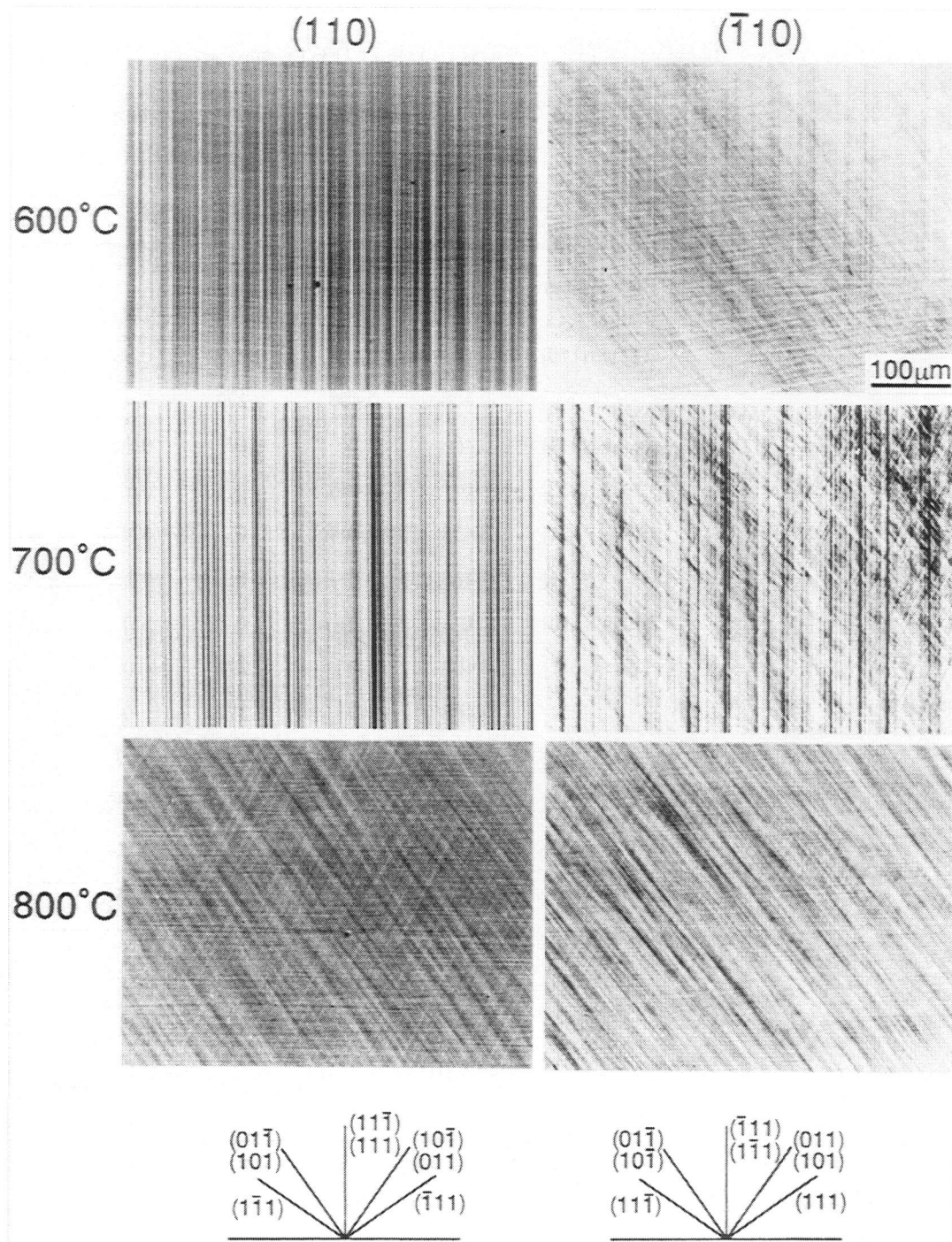


図5-4-4(b) [001]方位に沿って変形したCoSi₂単結晶で観察されたすべり線の温度変化

たつて(001)、(010)面上の2つのすべり線がほぼ等しく分布している。この事はこの方位においては温度に関わらず{001}面上のすべりが活動することを示唆している。 $[\bar{1}23]$ 方位では、3つのすべり系の中で{111}<110>すべりのシュミット因子が最も大きいにもかかわらず(表5-4-1参照) {001}面上のすべりのみが観察される。これは[011]、 $[\bar{1}11]$ 、 $[\bar{1}35]$ 方位においても同様である。すなわち、CoSi₂単結晶の室温の主すべり系であった{001}<100>すべりが全変形温度範囲においても主すべり系であると考えられる。

一方、[001]方位を有する試験片の(110)、 $(\bar{1}10)$ 表面で観察された600、700、800°Cでのすべり線を図5-4-4(b)に示す。600、700°Cでは(110)表面で(111)と $(1\bar{1}\bar{1})$ 面に対応するコントラストの強いすべり線が、 $(\bar{1}10)$ 表面で $(\bar{1}11)$ と $(1\bar{1}\bar{1})$ 面に対応するコントラストの強いすべり線に加えて(01 $\bar{1}$)、(10 $\bar{1}$)と(011)、(101)面に対応する微細なすべり線が観察される。従って、これらの温度では{110}面上のすべりも活動するが、{111}面上のすべりが最も活動しやすいことを示唆している。800°Cでは(011)、(01 $\bar{1}$)、(101)、(10 $\bar{1}$)面に対応する微細なすべり線のみが観察され、{111}面に対応するすべり

表5-4-1 CoSi₂単結晶におけるすべり系のシュミット因子

Slip Systems	Compression Axes				
	[001]	[011]	$[\bar{1}11]$	$[\bar{1}23]$	$[\bar{1}35]$
(111) [110]	0	0.408	0.272	0.350	0.327
$[\bar{1}01]$	0.408	0.408	0.272	0.467	0.490
[0 $\bar{1}1]$	0.408	0	0	0.117	0.163
$(\bar{1}11)$ [110]	0	0.408	0	0.175	0.210
[101]	0.408	0.408	0	0.350	0.420
[0 $\bar{1}1]$	0.408	0	0	0.175	0.210
$(\bar{1}\bar{1}1)$ [110]	0	0	0	0	0.023
[011]	0.408	0	0.272	0	0.093
$[\bar{1}01]$	0.408	0	0.272	0	0.070
$(11\bar{1})$ [110]	0	0	0.272	0.175	0.140
[011]	0.408	0	0.272	0.292	0.280
[101]	0.408	0	0	0.117	0.140
(001) [100]	0	0	0.333	0.214	0.143
[010]	0	0.5	0.333	0.429	0.429
(010) [100]	0	0	0.333	0.143	0.086
[010]	0	0.5	0.333	0.429	0.429
(100) [100]	0	0	0.333	0.143	0.086
[010]	0	0	0.333	0.214	0.143
(110) [110]	0	0.354	0	0.107	0.114
$(\bar{1}\bar{1}0)$ [110]	0	0.354	0	0.107	0.114
(101) [101]	0.5	0.354	0	0.286	0.343
$(\bar{1}01)$ [101]	0.5	0.354	0	0.286	0.343
(011) [0 $\bar{1}1]$	0.5	0	0	0.179	0.229
(0 $\bar{1}1)$ [011]	0.5	0	0	0.179	0.229

線は見られない。故に、800°C以上になると{111}面上のすべりよりも{110}面上のすべりの活動のほうが容易になると考えられる。

5-4-3. 転位組織

5-4-3-1. {001}<100>すべり

図5-4-5(a)-(c)に400、600、800°Cで約2%変形した $\bar{1}23$ 方位の転位組織を示す。どの試験片も図5-4-4(a)に見られるように(010)と(001)面上のすべりによって変形したので、TEM用薄膜試料を全て(010)面に平行に切り出した。400°Cでは $\mathbf{b}=[001]$ を有する長く真っ直ぐな転位が(010)面上の[100]方向に整列しているのが観察される(図5-4-5(a))。これは室温で見られた転位組織と同様で、大多数の転位は刃状転位でありパイエルス機構に支配されている事を示唆している。600°Cになると $\mathbf{b}=[001]$ を有する長く真っ直ぐな刃状転位に加えて緩やかに湾曲した転位や小さな転位ループが見られる(図5-4-5(b))。これらの湾曲した転位や転位ループは長く真っ直ぐな刃状転位と同様のコントラスト挙動を示すので、バーガス・ベクトルは刃状転位と等しく $\mathbf{b}=[001]$ と考えられる。800°Cに温度が上昇すると、歪量が約2%と等しいにも関わらず転位密度は著しく減少し、少数の $\mathbf{b}=[001]$ を有する長く真っ直ぐな刃状転位に加えていくつかの湾曲した転位と多数の転位ループが観察される。これらの転位ループは[100]方向、つまりバーガス・ベクトルに垂直な方向に整列する傾向が見られる。これは、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の底面すべり(Phillips, Pletka,

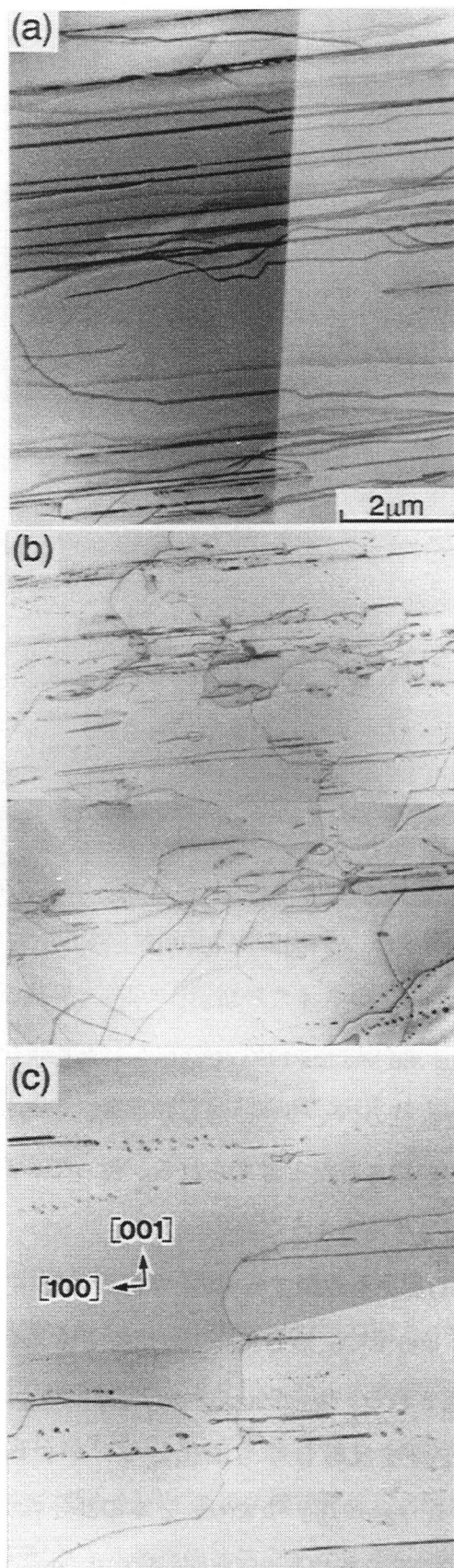


図5-4-5 $\bar{1}23$ 方位の転位組織の温度変化：
(a) 400°C, (b) 600°C, (c) 800°C,

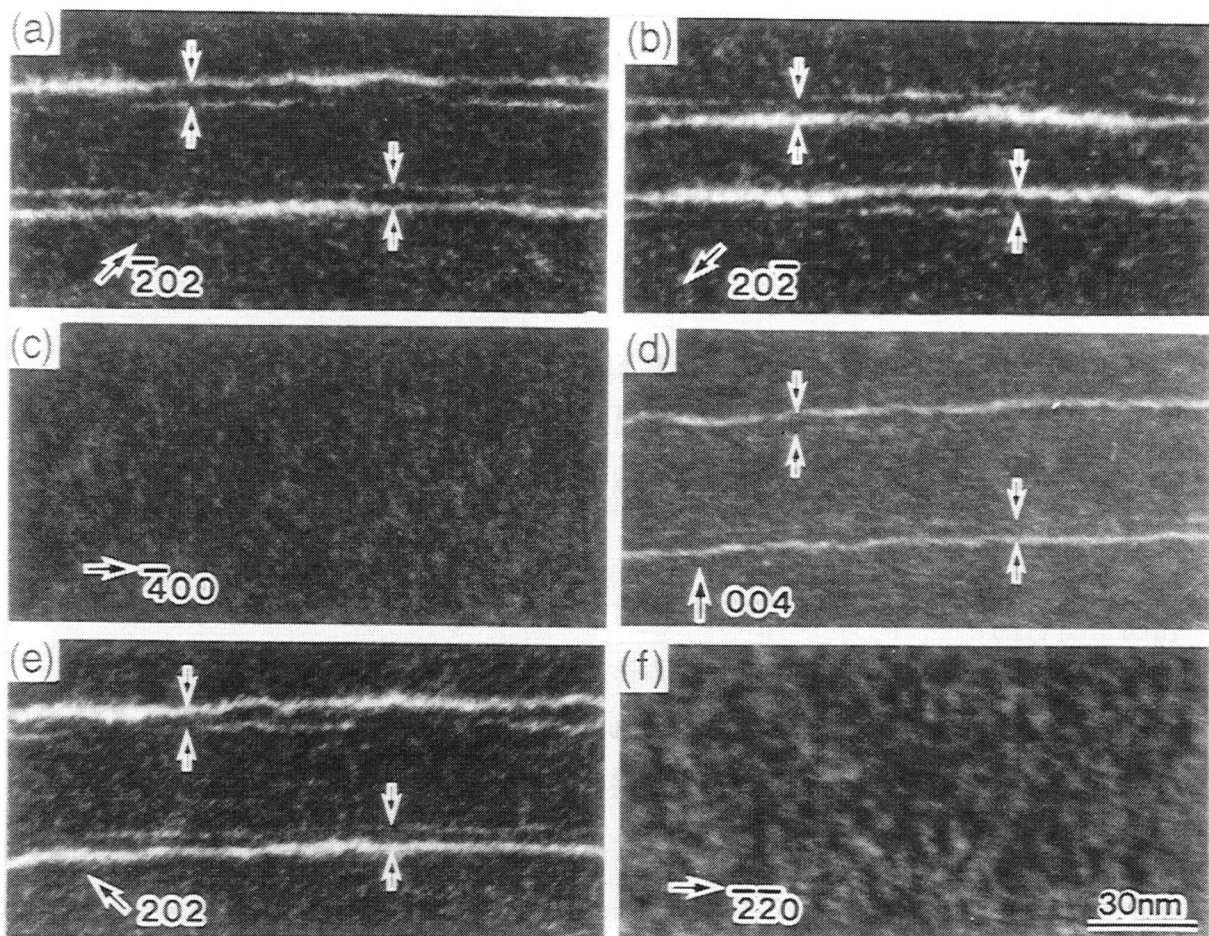


図5-4-6 (010)面上の[001]転位のコントラスト解析 ($[\bar{1}23]$ 、 400°C)

Heuer and Mitchell 1982)で観察された刃状双極子のbreak-up、つまり刃状双極子自らの上昇運動により転位のいくつかの部分が消滅、その結果ひも状の転位ループが形成される機構、と同様にして形成されたと考えられる。従って、高温になるに連れて点欠陥の動きが変形により大きな影響を与えるようだ。

{001}面上を運動する $\langle 100 \rangle$ 転位の分解について調べるために、Weak-beam法による観察を行った。 400°C で変形した $[\bar{1}23]$ 方位での結果を示す図5-4-6では[100]方向に真っ直ぐな4本の転位が観察される。図5-4-6(a)($g=\bar{2}02$)で見られる上2本、下2本のそれぞれに挟まれた距離は、反射ベクトルを反転しても変化しないが、真ん中の2本に挟まれた距離は大きく変化する(図5-4-6(b)($g=20\bar{2}$))。つまり、2本の部分転位に分解した[001]転位の双極子である。[001]転位のどちらの部分転位も $g=400$ (図5-4-6(c))、 $g=\bar{2}20$ (図5-4-6(f))でコントラストを失い、他の反射ベクトルではコントラストを失わないので、[001]転位は同一方向の $1/2[001]$ 部分転位2本に分解してい

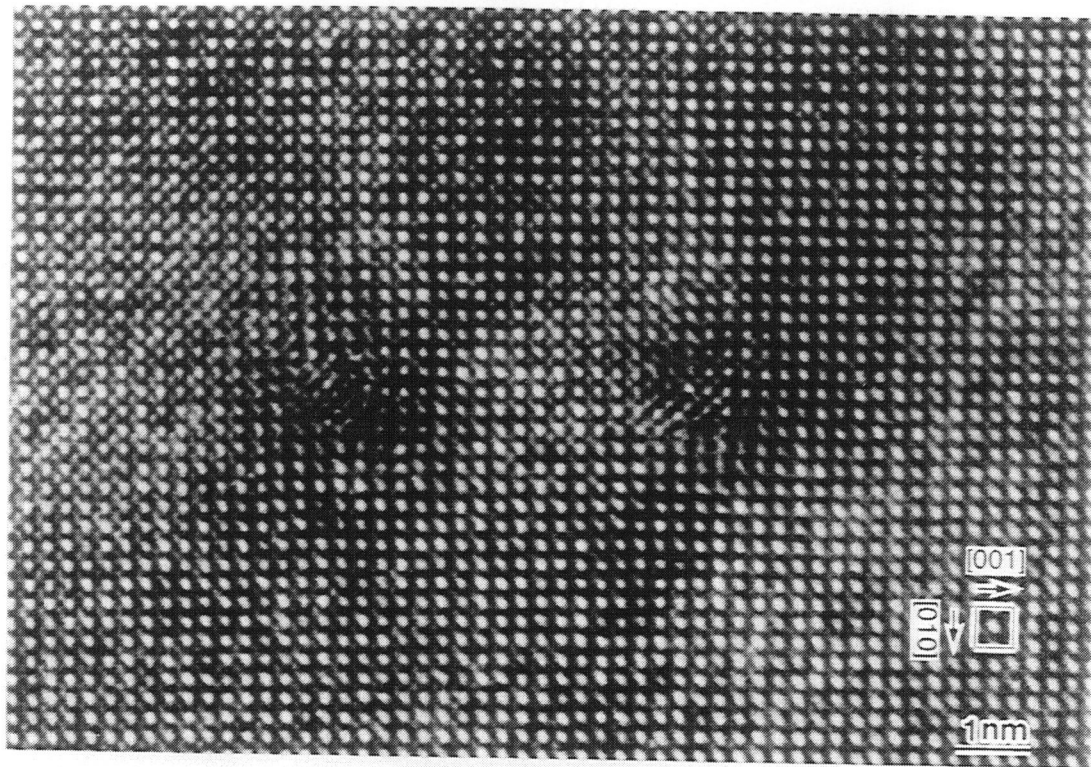


図5-4-7 (010)面上で分解している[001]転位の高分解能像

ると考えられる。400°Cにおけるこれらの転位は[100]刃状方向に直線的に整列している(図5-4-5(a))ので、この試験片から転位線方向に垂直な(100)面に平行な試料薄膜を切り出し、高分解能電子顕微鏡を用いて[001]転位の芯構造を観察した。その結果、 $1/2[001]$ 変位ベクトルの刃状成分を有する2本の部分転位が(010)面上に存在しているのが観察された(図5-4-7)。この(010)面上での分解幅は約4.8nmであり、400°Cでの弾性定数を用いて求めた異方弾性定数 $K=80.56\text{GPa}$ を用いて計算した積層欠陥エネルギーは 192.5mJ/m^2 である。

5-4-3-2. $\{111\}\langle 110\rangle$ と $\{110\}\langle 110\rangle$ すべり

図5-4-8(a)は700°Cで約2%変形した[001]方位の転位組織である。この温度では $\{111\}$ 面上のすべりが観察されたので(図5-4-4(b))、TEM用薄膜試料を(111)面に平行に切り出した。大多数の転位は $\langle 110\rangle$ 方向に平行な長い分節を有し、これらの転位上には多くのジョグが見られる。転位の $\langle 110\rangle$ 方向に平行な長い分節は $\{001\}\langle 100\rangle$ 転位同様、転位の動きがパイエルス機構に支配されていることを示唆している。これらの転位のバーガース・ベクトルを決定するために、図5-4-9に示すようにコントラスト解析を行った。Aで示された転位は $[\bar{1}01]$ 方向の長い分節を有する。

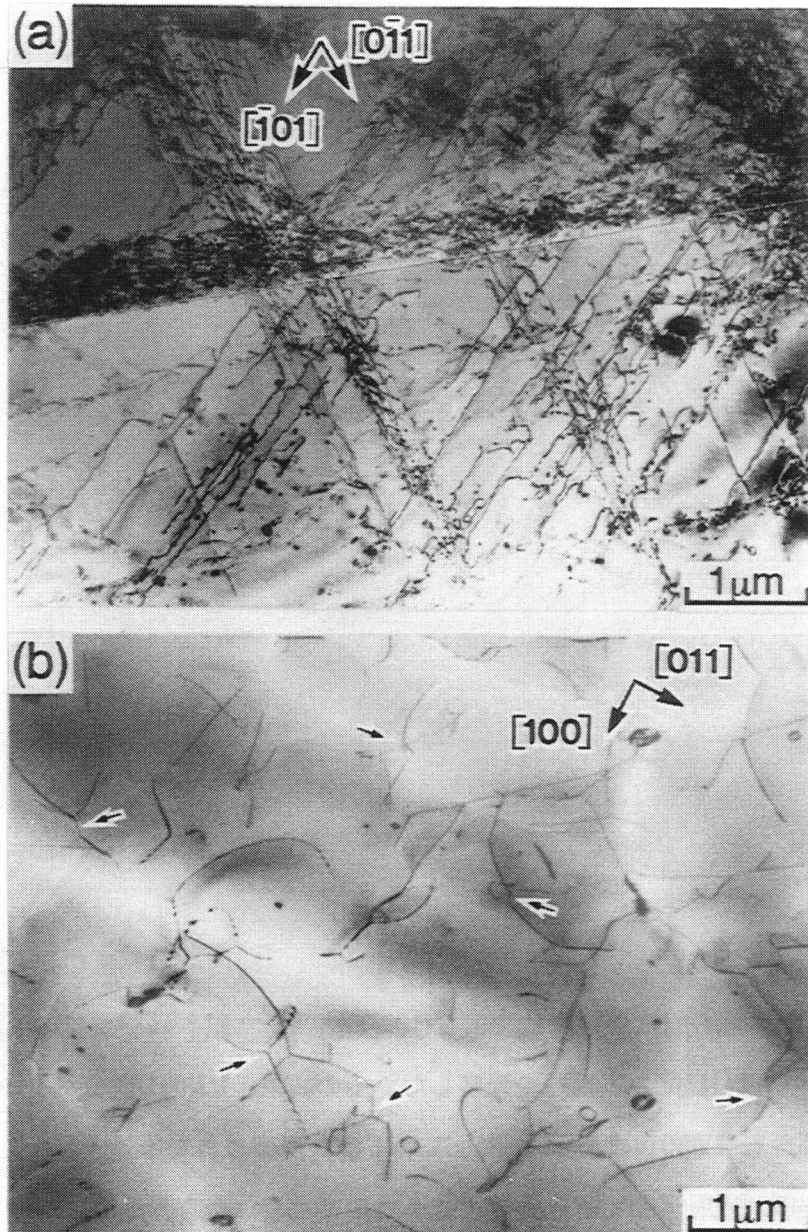


図5-4-8 [001]方位に沿って(a) 700°Cと(b) 800°Cで変形した単結晶で観察された転位組織

$g=\bar{2}20$ 、 $ZA=[111]$ (図5-4-9(a))、 $g=02\bar{2}$ 、 $ZA=[111]$ (図5-4-9(b))、 $g=3\bar{1}1$ 、 $ZA=[12\bar{1}]$ (図5-4-9(d))、 $g=\bar{4}00$ 、 $ZA=[011]$ (図5-4-9(e))でコントラストを生じているこれらの転位は $g=1\bar{3}1$ 、 $ZA=[211]$ (図5-4-9(c))と $g=040$ 、 $ZA=[101]$ (図5-4-9(f))でコントラストを失う。故に、Aで示された転位のバーガス・ベクトルは $b=1/2[\bar{1}01]$ である。他方、Bで示された $[0\bar{1}1]$ 方向の長い分節を有する転位は図5-4-9(d)と図5-4-9(e)でコントラストを失うが他の反射ベクトルではコントラストを失わない。従って、バーガス・ベクトルは $b=1/2[0\bar{1}1]$ である。これらの転位は全てらせん転位であり、らせん方向に沿ったパイエルス・バレーに転位がトラップされていると考えられる。以上の結果、[001]方位の試

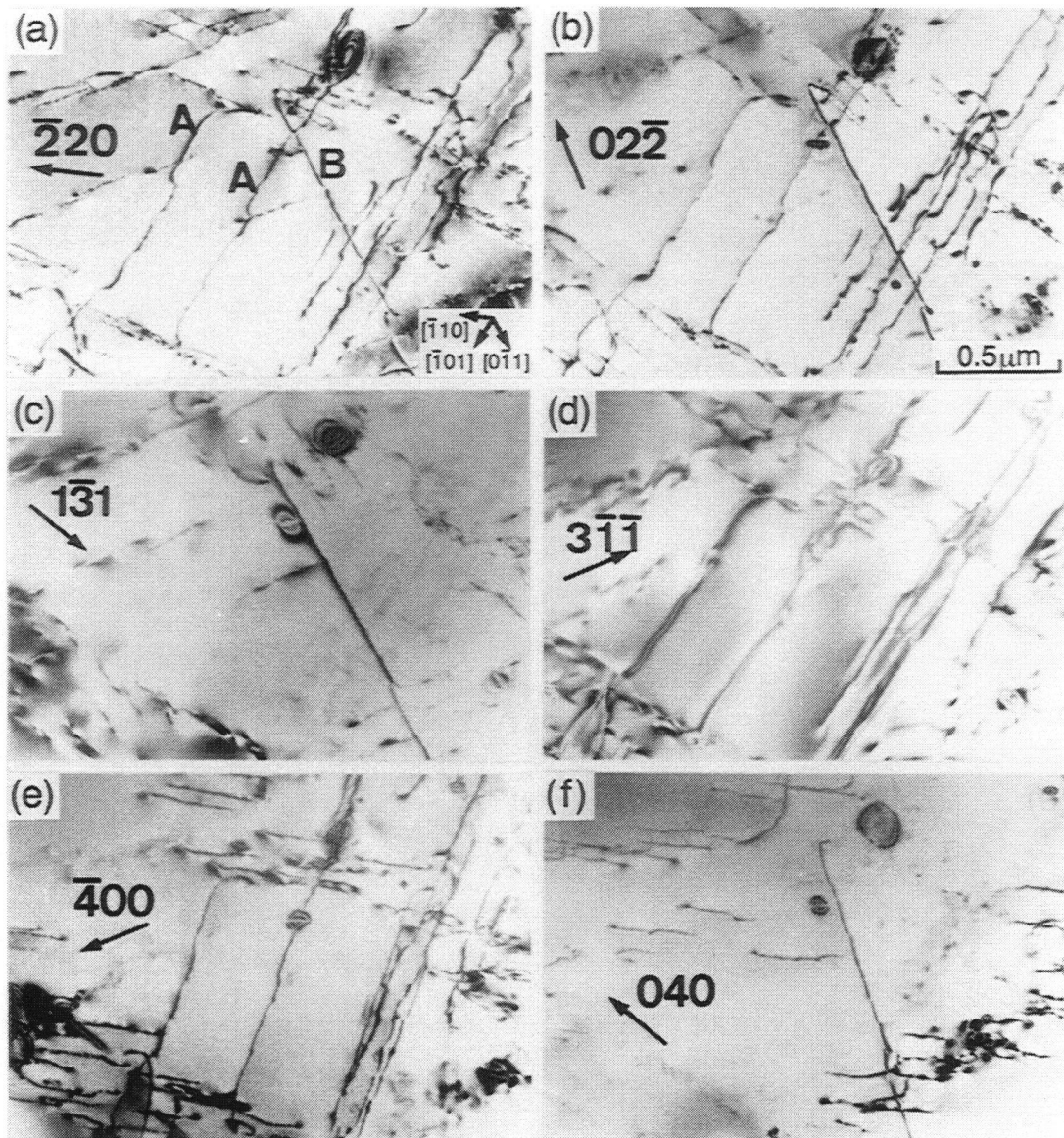


図5-4-9 700°Cで変形した[001]方位の単結晶で観察された転位のコントラスト解析

験片は700°Cまで{111}<110>すべりによって変形する事が明らかとなった。

図5-4-8(b)は800°Cで約2%変形した[001]方位の転位組織である。この温度でのすべり面は{110}面(図5-4-4(b))と決定されたので、(011)面に平行なTEM用薄膜試料を作製した。800°Cでの転位密度は、700°Cと同様の歪量にも関わらず著しく減少する。多くの転位は湾曲し、光学顕微鏡で観察されたすべり面である{110}面でさえ1つのすべり面上を転位が運動しているとは考えられない。さらに、図中の矢印で示されたように多数の転位の節が観察され、変形に上昇運動の寄与が存在することを示唆している。これらの転位のバーガース・ベクトルは図5-4-10に示す

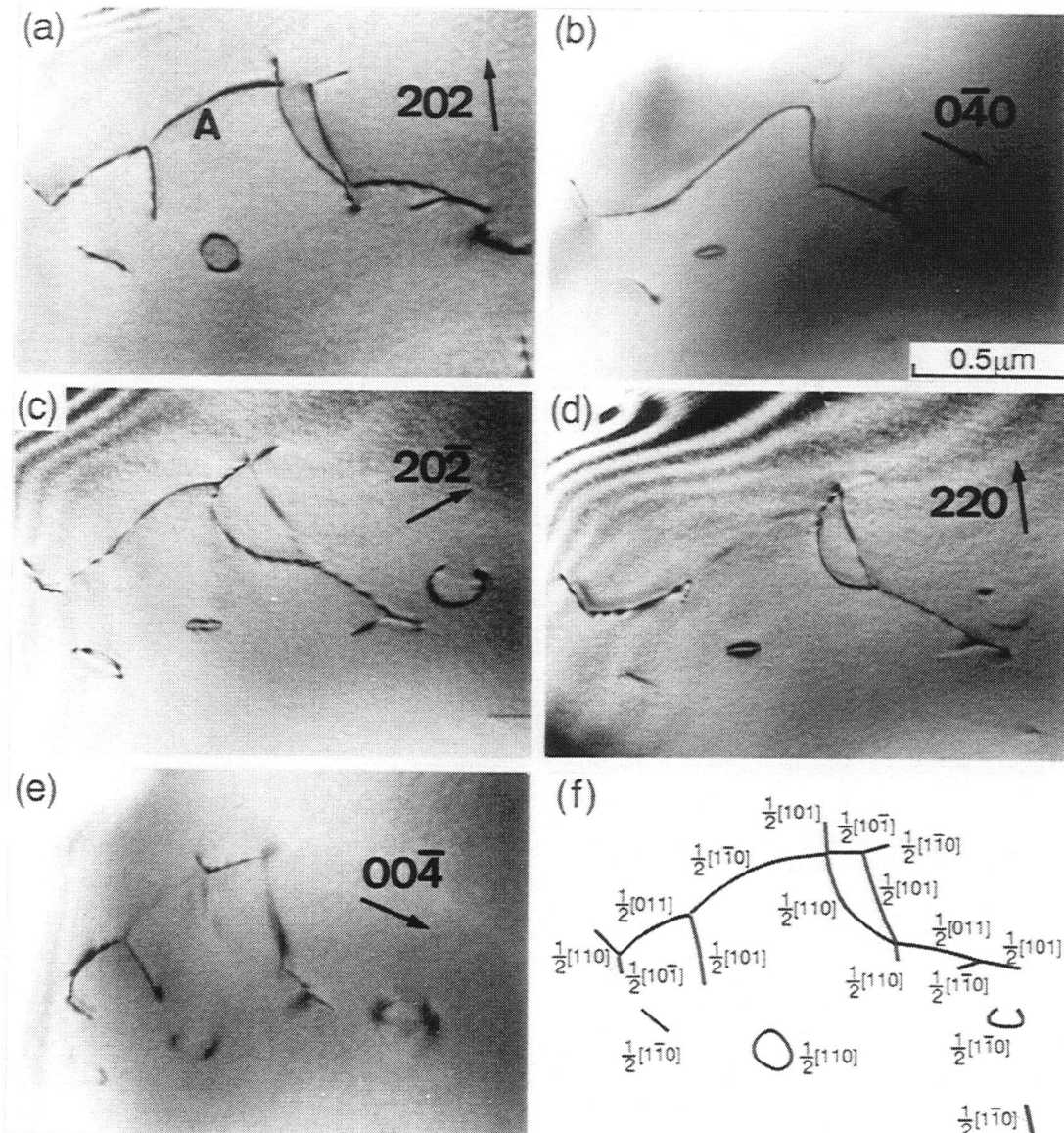


図5-4-10 800°Cで変形した[001]方位の単結晶で観察された転位のコントラスト解析

コントラスト解析によって決定した。図5-4-10(a) ($g=202$, $ZA=[\bar{1}21]$) にAで示された転位は図5-4-10(d) ($g=220$, $ZA=[1\bar{1}2]$) と図5-4-10(e) ($g=004$, $ZA=[0\bar{1}0]$) でコントラストを失う。従って、Aで示された転位のバーガス・ベクトルを $b=1/2[1\bar{1}0]$ と決定した。同様にして図中の全転位のバーガス・ベクトルを $1/2\langle 110 \rangle$ タイプと決定し、その結果を図5-4-10(f)に示す。[001]方位において、 $[110]$ と $[\bar{1}10]$ 方向にはせん断応力が働かないにもかかわらず、6タイプ全ての $1/2\langle 110 \rangle$ バーガス・ベクトルが観察される。故に、 $1/2[110]$ と $1/2[\bar{1}10]$ 転位は節の形成でも明らかなように $1/2\langle 110 \rangle$ 転位間の反応によって生じたものと考えられる。

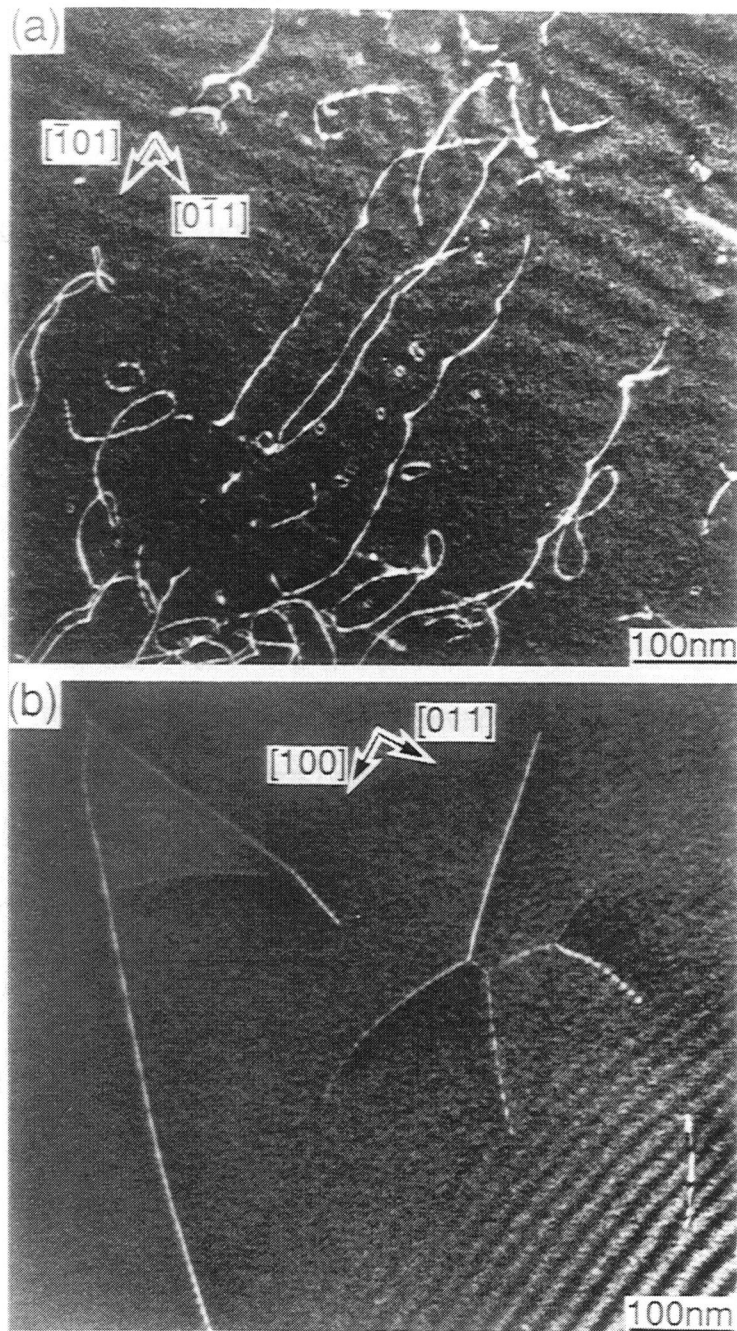


図5-4-11 {111}と{110}面上の $1/2\langle 110 \rangle$ 転位のWeak-beam像
([001]方位、(a) 700°Cと(b) 800°C)

{111}と{110}面上の $1/2\langle 110 \rangle$ 転位の分解を調べるために、Weak-beam法による観察を行った。それぞれの試料薄膜は上記の観察で用いたものと同様であり、その結果を図5-4-11に示す。{111}と{110}面上の $1/2\langle 110 \rangle$ 転位の分解はどの反射ベクトルを用いても観察されない。従って、Weak-beam法の分解能である2nm以上の分解幅を有する分解は起こっていない。ここで比較とし

て、 $1/2\langle 110 \rangle$ 転位が $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 面上でそれぞれ5-4-1式と5-4-2式に従って2nm離れて分解していたと仮定して各々の積層欠陥エネルギーを計算した。

$$1/2\langle 110 \rangle \rightarrow 1/6\langle 211 \rangle + \text{SFon}\{111\} + 1/6\langle 121 \rangle \quad (5-4-1)$$

$$1/2\langle 110 \rangle \rightarrow 1/4\langle 111 \rangle + \text{SFon}\{110\} + 1/4\langle 111 \rangle \quad (5-4-2)$$

$\{111\}$ と $\{110\}$ 面上での積層欠陥エネルギーはそれぞれ、220、278mJ/m²である。従って、もし $1/2\langle 110 \rangle$ 転位が $\{111\}$ と $\{110\}$ 面上で分解していたとすれば、上記の値以上の積層欠陥エネルギーを有すると推測される。

5-5. 考察

5-5-1. 活動するすべり系とCRSS

CoSi₂の単結晶において室温から1000°Cまでの温度域で活動するすべり系は $\{001\}\langle 100 \rangle$ 、 $\{111\}\langle 110 \rangle$ 、 $\{110\}\langle 110 \rangle$ の3つであることが明らかとなった。全温度範囲にわたって主すべり系は $\{001\}\langle 100 \rangle$ すべりであり、 $\{111\}\langle 110 \rangle$ と $\{110\}\langle 110 \rangle$ すべりは500°C以上の温度域で活動する2次すべり系である。C1型構造を有する化合物の主すべり系はその結合状態に依存すると考えられている。例えば、イオン結合性の強い化合物であるCaF₂(Evans and Pratt 1970)、BaF₂(Liu and Li 1964)、SrF₂(Chin 1975)では $\{001\}\langle 110 \rangle$ すべりが、他方、TiH₂(Irving and Beavers 1972)、ZrH₂(Barrackough and Beavers 1969)のように金属結合性の強い遷移金属ヒドライドではCoSi₂の500°C以上の温度域で観察された $\{111\}\langle 110 \rangle$ すべりが主すべり系である。強い共有結合性と金属結合性を併せ持つCoSi₂(Geller and Wolontis 1955)で見られた主すべり系の $\{001\}\langle 100 \rangle$ すべりは上述の化合物の主すべり系とは全く異なる。これについては5-5-2章で詳述する。

ではまず、CoSi₂単結晶で観察された3つのすべり系のCRSSについて考察する。 $[\bar{1}23]$ 、 $[\bar{1}35]$ 方位では全温度範囲において $\{001\}\langle 100 \rangle$ すべりのみが観察される。これらの方位では $\{001\}\langle 100 \rangle$ すべりの最も大きいシュミット因子でさえ $\{111\}\langle 110 \rangle$ すべりのそれより小さい($[\bar{1}23]$ 、 $[\bar{1}35]$ 方位でのシュミット因子の比はそれぞれ0.919、0.816である)。従って、 $\{001\}\langle 100 \rangle$ すべりのCRSSは全温度範囲にわたって $\{111\}\langle 110 \rangle$ すべりのそれより小さいと断定できる。 $\{001\}\langle 100 \rangle$ すべりのシュミット因子が $\{111\}\langle 110 \rangle$ すべりのそれより大きい $[011]$ と $[\bar{1}11]$ 方位でも全温度範囲において $\{001\}\langle 100 \rangle$ すべりのみが観察され、上記の結論と一致する。一方、 $\{001\}\langle 100 \rangle$ すべりにせん断応力が働かない $[001]$ 方位の単結晶は500°C以上の温度でしか変形できず、700°C以下の温度では $\{111\}\langle 110 \rangle$ すべりにより800°C以上の温度では $\{110\}\langle 110 \rangle$ すべりにより降伏する。こ

の方位では{111}<110>すべりのシュミット因子のほうが{110}<110>すべりのものより小さいので(シュミット因子の比は0.816)、700°C以下の温度では{111}<110>すべりのCRSSは{110}<110>すべりのCRSSより小さいと考えられる。

上記の考察より、700°C以下の温度では{001}<100>すべりのCRSSは最も小さく、{110}<110>すべりのCRSSは最も大きい事が示唆される。つまり、 $\tau^{\circ}_{\{001\}<100\}} < \tau^{\circ}_{\{111\}<110\}} < \tau^{\circ}_{\{110\}<110\}}$ ($\tau^{\circ}_{\{hkl\}<uvw\}}$ は{hkl}<uvw>すべりのCRSS)。しかし、上記の考察では800°C以上の温度で{111}<110>か{110}<110>すべりのCRSSのどちらが小さいか明らかではない。そこで、800°Cでそれぞれ{110}<110>と{001}<100>によって変形した[001]と[011]方位の降伏応力から各々のCRSS、約37MPa ({110}<110>)と45MPa ({001}<100>)を得た。故に、{110}<110>すべりのCRSSは{001}<100>のそれより小さく、全温度範囲において{111}<110>すべりのCRSSは{001}<100>すべりのものより大きい事を考慮すると、800°C以上の温度範囲において3つのすべり系のCRSSは $\tau^{\circ}_{\{110\}<110\}} < \tau^{\circ}_{\{001\}<100\}} < \tau^{\circ}_{\{111\}<110\}}$ の関係にある。

室温から1000°Cまでの温度範囲において種々の方位で得られた降伏応力(図5-4-2)より対応す

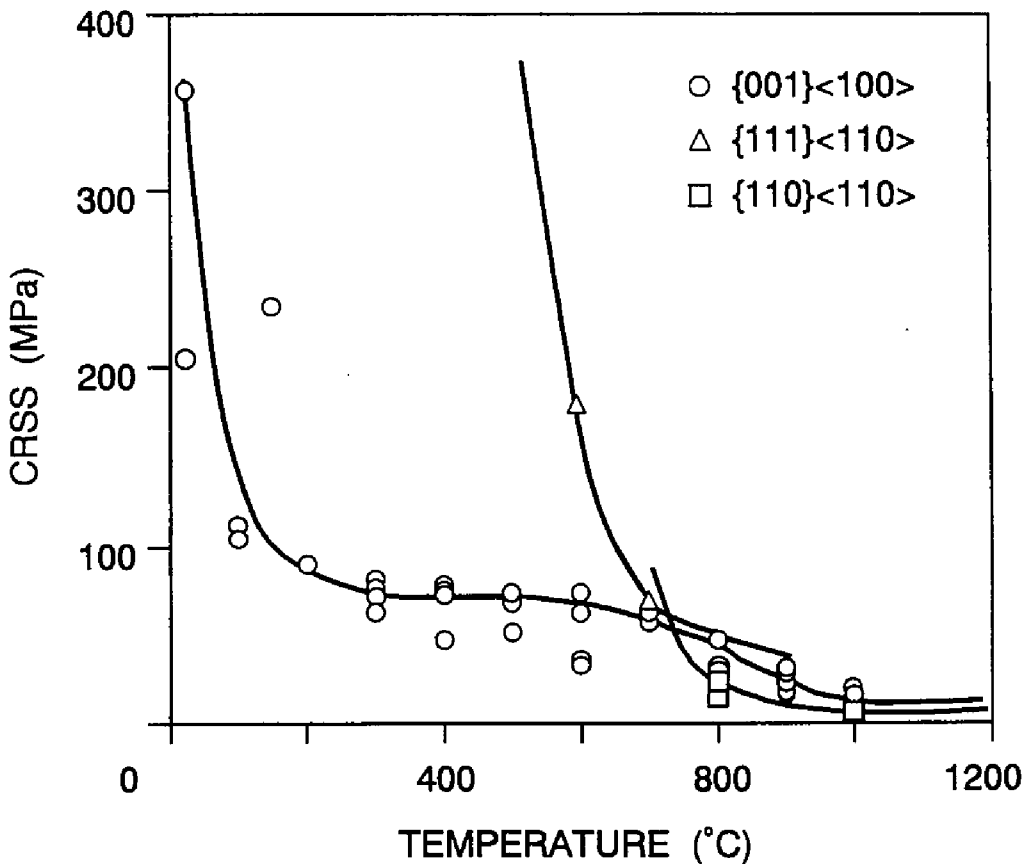


図5-5-1 CoSi₂単結晶で活動するすべり系のCRSSの温度依存性

る3つのすべり系に分解したCRSSを温度の関数として図5-5-1に示す。 $\{001\}\langle 100\rangle$ と $\{111\}\langle 110\rangle$ すべり系では温度の増加に従って急激にCRSSが減少し、これらのすべり系による変形がパイエルス機構に支配されていることを示唆している。各々のCRSSの温度曲線には 600°C から 800°C の温度範囲で傾きの変化が不連続な段が観察される。この温度は CoSi_2 多結晶の脆性-延性遷移温度と一致している。 800°C 以上の温度ではもはやどのすべり系のCRSSも温度に依存していない。この事については5-5-3章で述べる。

図5-5-1に示された結果より、 500°C 以下の温度で多結晶が脆性的な挙動を示す理由として2つ考えられる。1つはCRSSがはるかに低いすべり系が $\{001\}\langle 100\rangle$ すべり系だけである。2つ目はその $\{001\}\langle 100\rangle$ すべり系には3つの独立なすべり系しか存在せず、多結晶の変形には十分ではない。故に、 CoSi_2 多結晶は $\{001\}\langle 100\rangle$ すべりに加えて $\{111\}\langle 110\rangle$ と $\{110\}\langle 110\rangle$ すべりが活動する 500°C 以上の温度でのみ変形可能となる。

5-5-2. すべり系の選択

前章でも述べたように、 CoSi_2 で観察された $\{001\}\langle 100\rangle$ すべりはC1型構造を有する化合物の中では無類の主すべり系である。C1型構造の $\{001\}$ 面上では $\langle 110\rangle$ と $\langle 100\rangle$ の2方向に沿ってすべりが起こる可能性がある(図5-5-2参照)。C1型構造を有する化合物の $1/2\langle 110\rangle$ 転位は $\{001\}$ 面上で(5-5-1)式の反応によって2本の部分転位に分解すると考えられる。しかし、 $1/2\langle 110\rangle$ 転位全体のエネルギーはこの分解によって生じる積層欠陥(SF)エネルギーの増分だけ増加する(Ito et al 1992)。

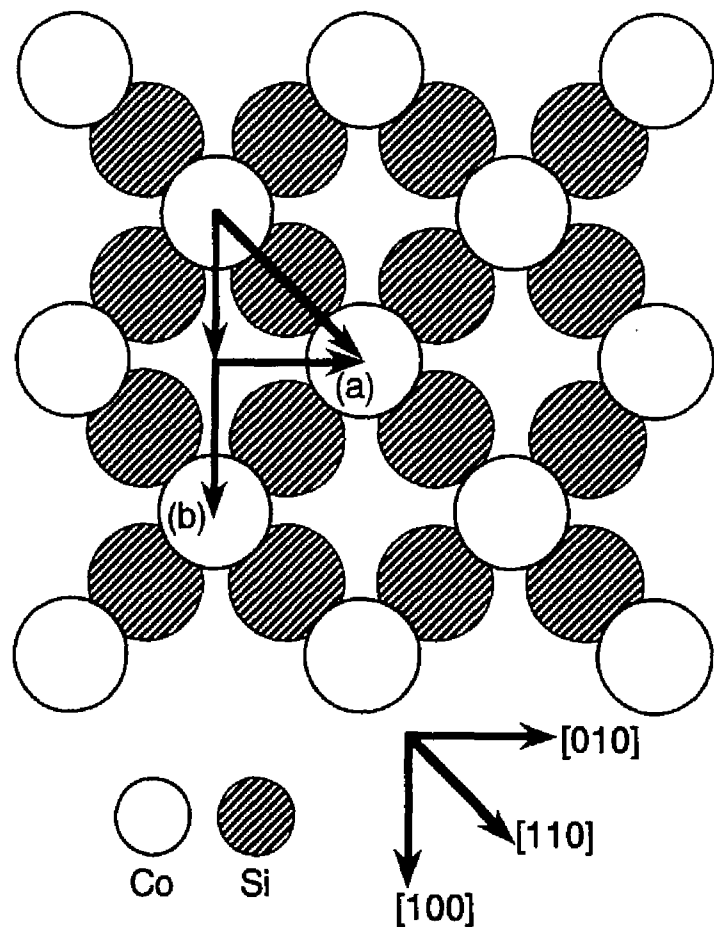


図5-5-2 CoSi_2 単結晶の(001)面上の原子配置

$$1/2\langle 110 \rangle \rightarrow 1/2\langle 100 \rangle + SF + 1/2\langle 010 \rangle \quad (5-5-1)$$

一方、 $\langle 100 \rangle$ 転位は $\{001\}$ 面上で(5-5-2)式の反応によって同一方向の2本の部分転位に分解していた。 $\langle 100 \rangle$ 転位全体のエネルギーはこの分解によって減少する(Ito et al. 1992)。

$$\langle 100 \rangle \rightarrow 1/2\langle 100 \rangle + SF + 1/2\langle 100 \rangle \quad (5-5-2)$$

実際に、(5-5-2)式の分解はSuzuki and Takeuchi (1993)とYamaguchi et al (1993)によっても観察されている。故に、主すべり系として $\{001\}\langle 100 \rangle$ すべりが起こるのはCoSi₂では自然である。 $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 方向に沿ってのすべりが起こった時の格子の歪みとCo-Si結合の切断はSauer and Freise (1968)によって検討されている。 $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 方向に沿ってすべりが起こる時 $\{001\}$ 面に垂直な方向の歪みはそれぞれ0.074と0.099nmであり、 a^2 の単位面積あたり切断されるCo-Si結合の数は各々6つと8つである。故に、CoSi₂では $\{001\}\langle 110 \rangle$ すべりではなく $\{001\}\langle 100 \rangle$ すべりが観察されると考えられる。

$\{001\}$ 面上を運動する $\langle 100 \rangle$ 転位は刃状方向に整列する傾向が見られた(図5-4-5)。NiAlやCuZn等のB2型構造を有する化合物では、異方性弾性論を用いて活動するすべり系のみならず、その転位の安定な転位線方向を予測する事が可能である(Ball and Smallman 1966, Lloyd and Loretto 1970, Potter 1969/1970, Miracle 1993)。そこで、我々は異方性弾性論を用いてCoSi₂の室温での $\{001\}$ 面上の $1/2[100]$ 転位の弾性エネルギーE(5-5-3式)とグライドパラメーターS(5-5-4式)を方向の関数として計算した。

$$E = (Kb^2/4\pi)\ln(R/r_0), \quad (5-5-3)$$

$$S = 4\pi(\zeta/b)\exp(-2\pi\zeta/b), \quad (5-5-4)$$

b はバーガース・ベクトルの大きさ、 R は中心に転位線を有する円柱状結晶の半径、 r_0 は転位芯の半径、 ζ は転位芯の幅、 K は異方弾性定数、 S は与えられたすべり面上で転位を動かすのに必要な応力である(Potter 1969/1970, Eshelby 1949)。弾性エネルギーは $c_{44}(a^2/4\pi)\ln(R/r_0)$ の値で規格化した。計算に用いた室温の弾性定数はTanaka, Numakura and Koiwaによって測定された

$$c_{11} = 230.98 \text{ GPa}, \quad c_{12} = 144.71 \text{ GPa} \quad \text{and} \quad c_{44} = 83.87 \text{ GPa}$$

を用いた。得られた計算結果を図5-5-3に示す。図中の白抜きの四角と円はそれぞれ刃状とらせん方向に一致する。図から明らかなように、刃状転位は最も大きな弾性エネルギーと最も小さなグライドパラメーターを有する。つまり、 $\{001\}$ 面上の $1/2\langle 100 \rangle$ 刃状転位は他のらせんや混合転位と比較してより不安定であり、高い易動度を持つことを示唆している。従って、変形組織中に $1/2\langle 100 \rangle$ 刃状転位は見られないと予測されるが、我々のTEM観察では多数の $1/2\langle 100 \rangle$ 刃状

転位が見られ(図5-4-6)、この予測とは異なっていた。故に、CoSi₂中の<100>方向のすべりを異方性弾性論によって説明することは困難である。従って、Co-Si結合の再配列をも含めた1/2<100>転位の芯構造が{001}<100>すべりに大きな役割を果たしていると推測される。

500°C以上の高温では、2次すべり系である{111}<110>と{110}<110>すべりが{001}<100>すべりに加えて活動する。特に{110}<110>すべりは温度の増加に従って、より活動し易くなる(図5-5-1)。温度が増加すると格子の熱膨張により、すべり系選択に対するすべり面に垂直な方向の歪みや結合の切断の寄与が曖昧になると考えられる。すなわち、高温ではすべり方向が<100>方向に制約されないということである。そこで、高温で最も活動し易いすべり系を予測するために、900°Cで{001}<100>、{001}<110>、{110}<001>、{110}<110>、{110}<111>、{111}<110>の6つの異なったすべり系の弾性エネルギーとグライドパラメーターを計算した。計算に用いた弾性定数は

$$c_{11} = 192.32 \text{ GPa}, c_{12} = 125.16 \text{ GPa} \text{ and } c_{44} = 63.48 \text{ GPa}$$

である(Tanaka et al.)。高温で活動する転位は部分転位に分解しないと報告されているので(Suzuki et al. 1993)、計算は全て対応するすべり系の完全転位について行った。6つの異なったすべり系の中で、<110>方向をすべり方向に持つすべり系({001}<110>、{110}<110>、{111}<110>)は他の

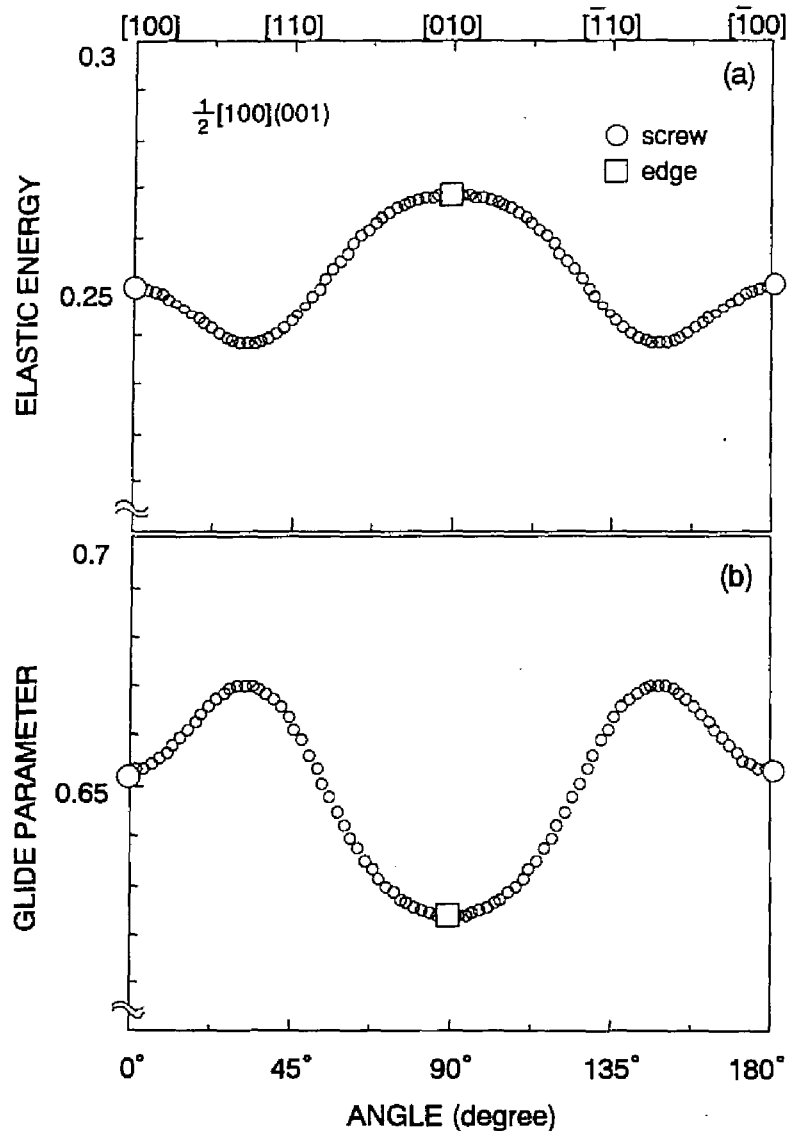


図5-5-3 1/2[100](001)転位の室温での弾性エネルギーとグライドパラメーターの転位線方向依存性

すべり方向を有するすべり系より低い弾性エネルギーを示す。図5-5-4に示すように、この3つのすべり系の $1/2\langle 110 \rangle$ 転位の弾性エネルギーはほぼ等しいが、そのグライドパラメーターの値はすべり面に依存し、最も低い値を有するのは $\{110\}$ 面である(図5-5-3(b))。従って、もし一原子層を直下の面に対してすべらせるのに必要な応力が高温ではすべり面上の結晶方向に依存しないならば、高温で最も好まれるすべり系は $\{110\}\langle 110 \rangle$ すべりであると考えられる。この予測は我々の実験結果と一致している。図5-5-4よりさ

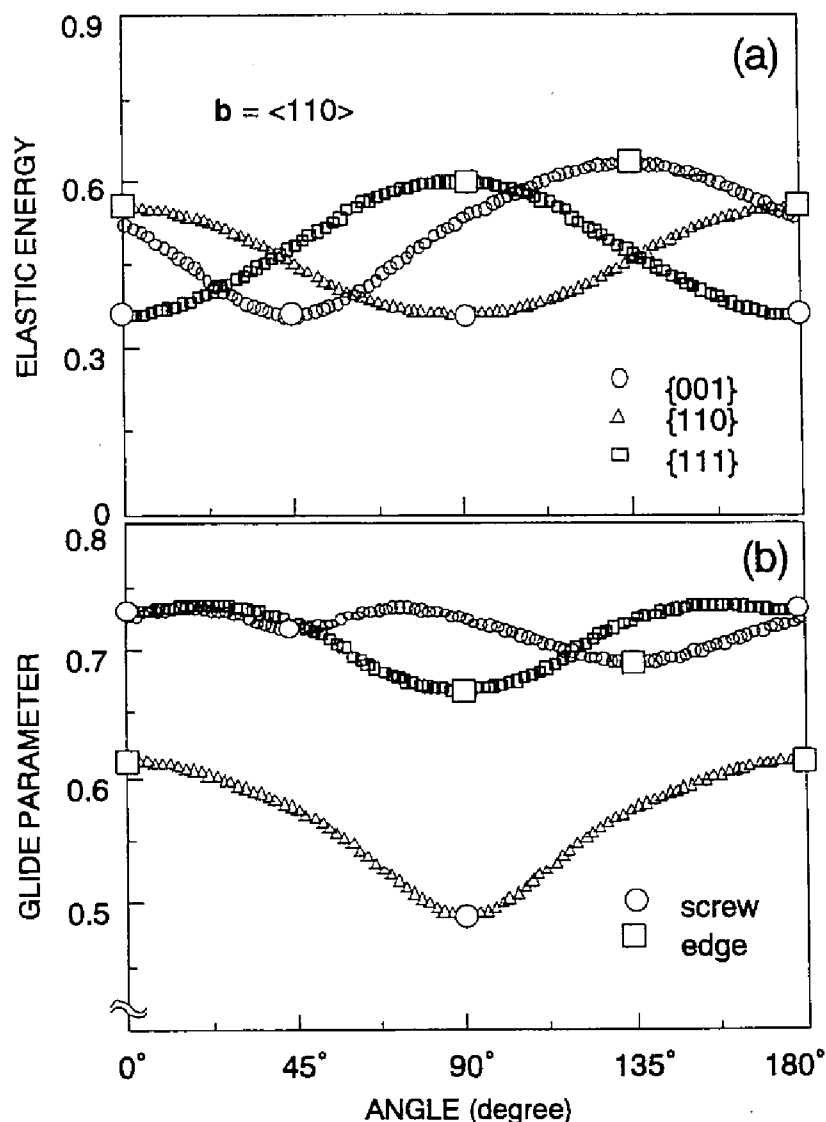


図5-5-4 3つのすべり面上を運動する $\langle 110 \rangle$ 転位の900°Cでの弾性エネルギーとグライドパラメーターの転位線方向依存性

らに、 $\{111\}$ 面上の $1/2\langle 110 \rangle$ 転位はらせん方向で最も小さい弾性エネルギーと大きいグライドパラメーターを有する事が明らかである。同様の結果は600°Cにおいても得られた。故に、 $\{111\}$ 面上の $1/2\langle 110 \rangle$ 転位はらせん方向が他の方向と比較して最も安定であり、かつ易動度が最も小さい。我々が観察した $\{111\}$ 面上のすべりにおいても大多数の $1/2\langle 110 \rangle$ 転位はらせん方向に整列していた(図5-4-6(a))。以上の解析より、転位芯構造の効果が曖昧になる高温では異方性弾性論によりCoSi₂のすべり現象をうまく説明できる事が示唆される。

5-5-3. 変形機構

$\bar{1}23$ 、 $\bar{1}35$ 、 011 、 001 方位において $\log(\tau_0/G)$ を $1/T$ の関数として図5-5-5に表わす(τ_0 はCRSS)。

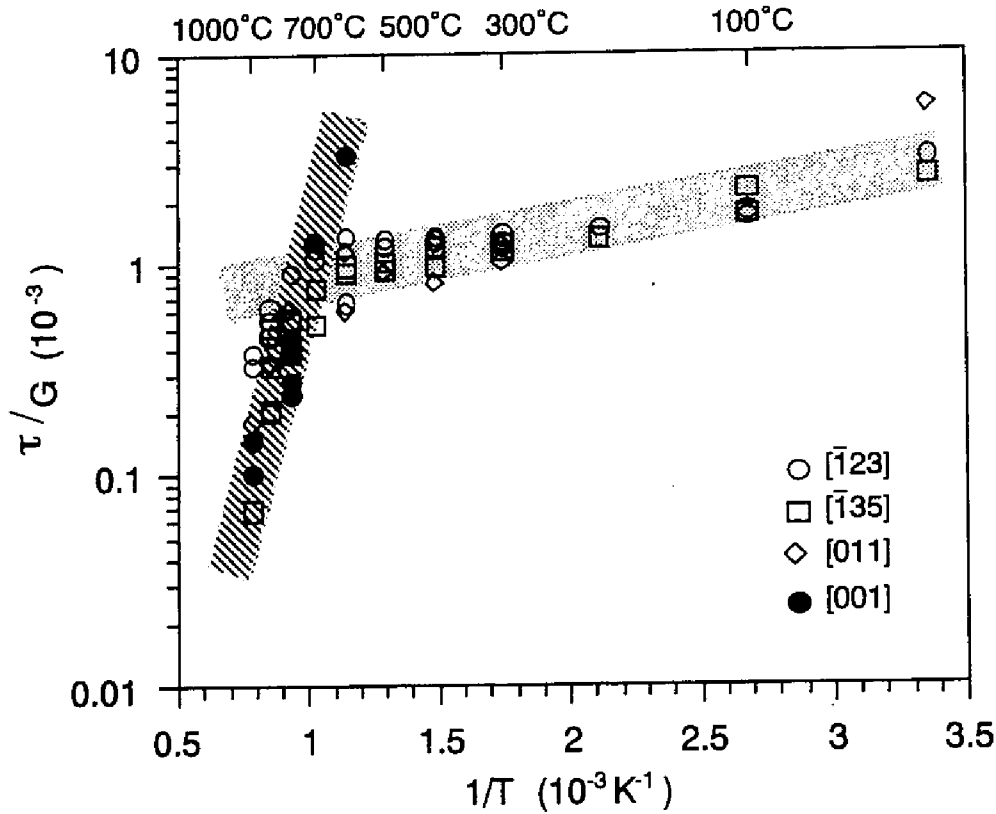


図5-5-5 $1/T$ の関数としての降伏応力のアーレニウス・プロット

図中の点の傾きは700°Cと800°Cの温度域で変化する。高温域の点の傾きは低温域のそれに比べてはるかに大きい。この傾きが変化する温度は図5-5-1で見られたCRSSの温度依存曲線の傾きの変化が不連続な段の温度と一致している。これは700°Cから800°Cの温度で変形機構が変化していることを示唆している。そこで、これら2つの温度域での変形機構のより詳細な情報を得るために、 $\{111\}\langle 110 \rangle$ と $\{110\}\langle 110 \rangle$ すべりが活動する 001 方位と $\{001\}\langle 100 \rangle$ すべりが活動する $\bar{1}23$ 方位について熱活性化の実験を行った。塑性歪速度 $\dot{\gamma}$ は次の形で表わせる。

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp(-\Delta H/kT), \quad (5-5-5)$$

$\dot{\gamma}_0$ はpre-exponential factor、 ΔH は変形のための活性化エンタルピー、 k はボルツマン定数である。変形の活性化体積 V^* と活性化エンタルピー ΔH は各々次の式を用いて実験より決定できる(Conrad and Frederick 1962)。

$$V^* = -kT \ln(\gamma_1/\gamma_2) / \Delta\tau_f \quad (5-5-6)$$

$$\Delta H = -V^* T (\Delta\tau_0 / \Delta T) \quad (5-5-7)$$

$\Delta\tau_f$ は突然歪速度を増加した時の変形応力の増加分を、 τ_0 はCRSSを示す。有効応力 τ^* ($\tau^* = \tau - \tau_0$; τ_0 は高温で一定となる変形応力であり、 CoSi_2 では5MPaであった。)の関数として得られた活性化体積と活性化エンタルピーをそれぞれ図5-5-6(a)と(b)に示す。{001}面上の<100>転位は2本の1/2<100>部分転位に分解し、一方{111}と{110}面上の1/2<110>転位は分解していないとして活性化体積を計算した。全てのすべり系において有効応力が増加すると共に活性化体積は減少する。{001}<100>すべりの活性化体積は50MPa以上の有効応力域(700°C以下の温度範囲)で10~100b³であり、一方{111}<110>すべりの活性化体積は30~170MPa以上の有効応力域(600~700°Cの温度範囲)で10~50b³であり、{110}<110>

すべりの活性化体積は10MPa以上の有効応力域(800°C以下の温度範囲)で100b³より小さい。これらの結果は700°C以下での{001}<100>と{111}<110>すべりによる変形と800°C以下での{110}<110>すべりによる変形がパイエルス機構に支配されている事を示唆している。この有効応力域(温度範囲)での3つのすべり系に対応する活性化エンタルピーはそれぞれ0.1~0.2、2.0~4.0、-3eVであった。Takeuchi et al. (1993)によって得られた CoSi_2 多結晶の活性化体積(-3eV)は{111}<110>と{110}<110>すべりで得られたものとほぼ等しいが、

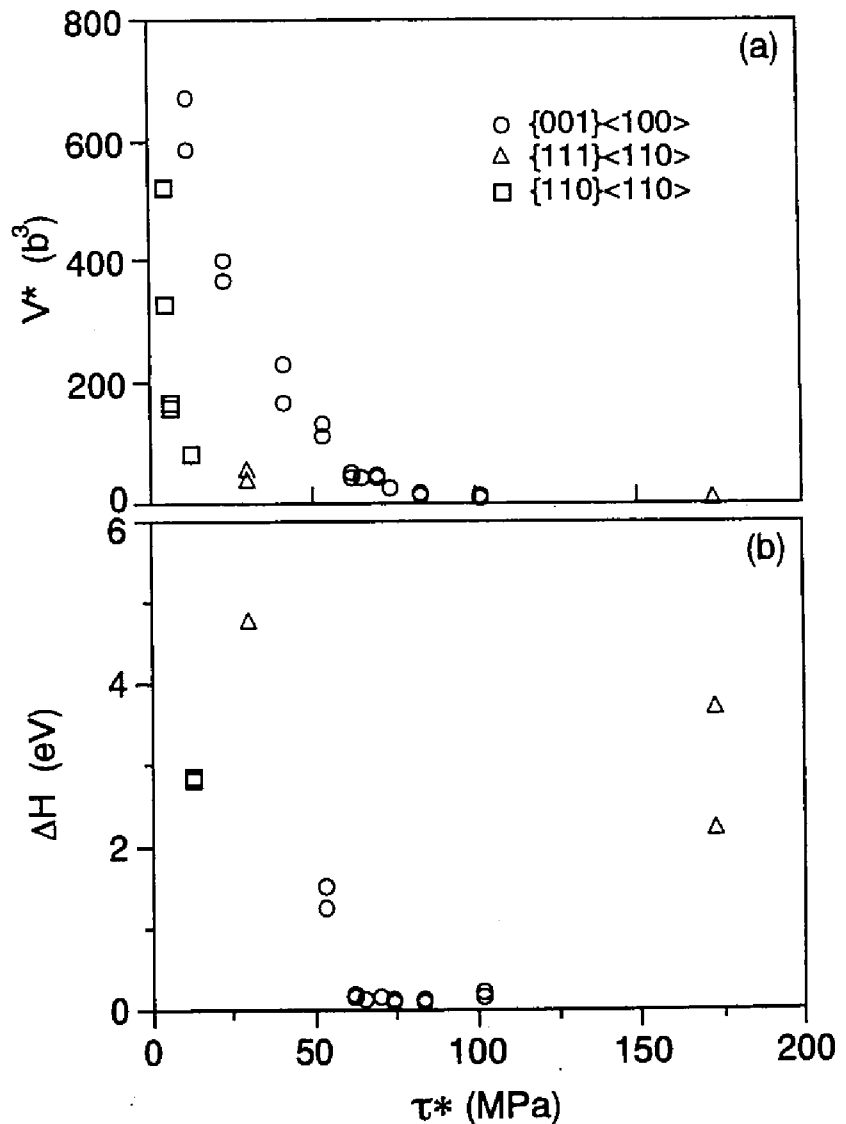


図5-5-6 有効応力の関数としての(a)活性化体積と(b) CoSi_2 の変形の活性化エンタルピー

{001}<100>すべりで得られたものよりはるかに大きい。つまり、多結晶の変形において2次すべり系の活動が重要な役割を果たしている事を示唆している。

800°C以上の温度では5-5-7式より導いた活性化エンタルピーの値が5eVを越えるので、高温変形の熱活性化の解析としてもう一つの方法を採用した。この方法では、歪速度は次の形で表わすことができる。

$$\dot{\gamma} = A(\tau_0/G)^n \exp(-Q/kT), \quad (5-5-8)$$

Q は応力に依存しない活性化エネルギー、 n は物質固有の応力係数、 G は剛性率、 A は定数である。これは定常クリープ速度を表す経験式である。800~1000°Cの温度域において、 $\lg(\tau_0/G)-1/T$ 曲線(図5-5-5)の傾きから求められた Q の値(300~350 kJ/mol = 3.11~3.63 eV)はAnton et al. (1989)によって得られた値(195 kJ/mol = 2.02 eV)より大きい。6~8の範囲にある n の値はAnton et al. (1989)によって得られた $n=7.05$ とほぼ等しい。故に、800°C以上の温度でのCoSi₂の高温変形は温度と共に増加する点欠陥の易動度に強調された転位の運動に支配されている。800°Cで変形した時の転位組織中に見られた多数の転位の節や小さな転位ループ(図5-4-5と5-4-6)はこの温度での点欠陥の大きな易動度を示唆している。この点欠陥の易動度の増加が以上の温度での急激な塑性歪の増加の一原因であると考えられる。事実、高温でのCoSi₂のクリープ抵抗は低いと報告されている。

5-6. 結言

1. 室温から1000°Cの温度範囲でのCoSi₂の主すべり系は{001}<100>すべりである。2次すべり系である{111}<110>と{110}<110>すべりは500°C以上の温度でのみ活動する。
2. {001}<100>すべりのCRSSは温度の増加に従って急激に減少する。熱活性化の解析により、700°C以下の温度での{001}<100>すべりによる変形はパイエルス機構に支配される事が示唆される。また、この温度域で、 $b=<100>$ を有する転位は刃状方向に整列する傾向がある。
3. 500°C以上の温度でのみ活動する{111}<110>と{110}<110>すべりのCRSSも温度の増加に伴って急激に減少する。700°C以下の温度での{111}<110>すべりによる変形もパイエルス機構に支配される事が熱活性化の解析から示唆される。 $1/2<110>$ 転位はこの温度域でらせん方向に整列する傾向がある。
4. 800°C以上の温度では、どのすべり系のCRSSももはや温度には依存していない。温度の増加に従って増加する点欠陥の易動度に強調された転位の動きによって変形が起こる。
5. 多結晶CoSi₂は{001}<100>すべりに加えて{111}<110>と{110}<110>の両すべりが活動する

500°C以上に温度が上昇するまで塑性変形を示さない。

参考文献

- Alexander H. and Haasen P., 1968, *Solid State Phys.*, 22, 28.
- Anton D.L., Shah D.M., Duhal D.N. and Giamei A.F., 1989, *J. Metals*, September, 12.
- Ball A. and Smallman R.E., 1966, *Acta metall.*, 14, 1517.
- Barraclough K.G. and Beevers C.J., 1969, *Mater. Sci.*, 4, 518.
- Boettinger W.J., Perepezko J.H. and Frankwicz P.S., 1992, *Mater. Sci. Engng A155*, 33.
- Chin G.Y., 1975, *Deformation of Ceramic Materials* (edited by R. C. Bradt and R. E. Tressler), Plenum, New York, 25.
- Conrad H. and Frederick S., 1962, *Acta metall.*, 10, 1013.
- Dominguez-Rodriguez A., Lagerlof K.P.D. and Heuer A.H., 1986, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 3, 281.
- Edington J.W. and Klein M.J., 1966, *J. Appl. Phys.*, 37, 10, 3906.
- Eshelby J.D., 1949, *Phil. Mag.*, 40, 903.
- Evans A.G. and Pratt P.L., 1970, *Phil. Mag.*, 21, 951.
- Geller S. and Wolontis V.M., 1955, *Acta crystallogr.*, 8, 83.
- Irving P.E. and Beevers C.J., 1972, *J. Mater. Sci.*, 7, 23.
- Ito K., Inui H., Hirano T. and Yamaguchi M., 1992, *Mater. Sci. Engng A152*, 153.
- Ito K., Inui H., Shirai Y. and Yamaguchi M., 1995, *Phil. Mag. A*, in press.
- Kislyi P.S., Kayuk V.G. and Kugenkova M.K., 1975, *Poroshk metall.*, 155, 77.
- Kumar K.S. and Liu C.T., 1993, *J. Metals* June, 28.
- Liu T.S. and Li C.H., 1964, *J. Appl. Phys.*, 35, 3325.
- Lloyd C.H. and Loretto M.H., 1970, *Physica status solidi*, 39, 163.
- Meschter P.J. and Schwartz D.S., 1989, *J. Metals*, November, 52.
- Miracle D.B., 1993, *Acta metall. mater.*, 41, 649.
- Petrovic J.J., 1993, *MRS Bulletin* July, 35.
- Phillips D.S., Pletka B.J., Heuer A.H. and Mitchell T.E., 1982, *Acta metall.*, 30, 491.
- Potter D.I., 1969/1970, *Mater. Sci. Engng.*, 5, 201.
- Sauer R.W. and Freise E.J., 1968, *Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds* (edited by F.W.

- Vahidiek and S.A. Marson), vol .1, Plenum, New York, 459.
- Shah D.M., Berczik D., Anton D.L. and Hecht R., 1992, Mater. Sci. Engng A155, 45.
- Suzuki K. and Takeuchi S., 1993, Intermetallics, 1, 21.
- Takeuchi S., Hashimoto T. and Shibuya T., 1992, J. Mater. Sci., 27, 1380.
- Tanaka K., Numakura H. and Koiwa M., private communication.
- Unal O., Petrovic J.J., Carter D.H. and Mitchell T.E., 1990, J. Am. Ceram. Soc., 73, 1752.
- Vasudevan A.K. and Petrovic J.J., 1992, Mater. Sci. Engng A155, 1.
- Vust C.S. and McHargue C.J., 1971, J. Am. Ceram. Soc., 54, 12, 628.
- Yamaguchi M., Shirai Y. and Inui H., 1993, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys V (edited by I. Baker, R. Darolia, J.D. Whittenberger and M.H. Yoo), MRS, Pittsburgh, Pa, 131.

6. 総括

本研究では、超高温構造材料の最有力候補の一つである遷移金属ダイシリサイドに着目し、次の2点について検討した。まず、構造材料として利用するには改善されるべき低い低温靱性値と不十分な高温強度を有するので、セラミックス等の補強材による複相化を試みた。粉末冶金法によるこのような試みは数多く行われているが、本研究では高温強度低下の原因とされるシリカ相を除去でき、組織制御可能な一方向熔融凝固法による複相化を行った。他方、遷移金属ダイシリサイド自身の機械的性質と変形挙動を明らかにするために、高融点、高温での非常に優れた耐酸化性等の性質を有し最も注目されている MoSi_2 、その MoSi_2 と同じ結晶構造、同様の物理的性質を有する WSi_2 と、融点は低くなるものの立方晶C1型構造を有し MoSi_2 と同様に耐酸化性の優れた CoSi_2 について単結晶を用いた圧縮実験を行った。

6-1. MoSi_2 基複相材料の一方向凝固組織と機械的性質

超高温構造材料の最有力候補材料の一つである MoSi_2 を母相とし、セラミックスの SiC や Mo_5Si_3 、 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 、 CoSi_2 の3つの遷移金属シリサイドを補強材として一方向熔融凝固法を用い複相材料を作製した。特に、この方法により改善が期待された高温強度については、 MoSi_2/SiC 複相材にて高温強度の増加が見られた。強度改善の機構についてはまだ明らかではないが、シリカ相の除去に加えて、主に低指数の方位関係を持たない関係が多いため強化相がすべり運動の抵抗になり強度が改善されると考えられる。しかしながら、室温の靱性値は粉末冶金法で作製した複合材料ほど改善されなかった。これは、強化相の体積分率と形状の問題と考えられる。つまり、熔融法故に制御可能な強化相の体積分率は母相と強化相の擬二元系状態図における共晶組成や包晶組成に依存するため、体積分率を十分に増加させられず、粉末冶金法で大きな破壊靱性値が得られた連続繊維状といった形状の強化相をも作り込めなかった。故に、靱性向上の機構がクラックの偏向、蛇行、湾曲に限られるため破壊靱性値を大きく改善できなかった。一方向凝固組織の特徴としては、どの MoSi_2 基複相材料でも MoSi_2 の界面は最稠密面でない(001)面であり、今までに報告された構造二相の方位関係とは異なる。これは一方向熔融凝固法が界面選択選択の自由度に制約された結晶成長方法であるためと考えられる。以上のように、一方向熔融凝固法により作製した MoSi_2 基複相材料では、かなり高温強度が増大するが、室温での破壊靱性値の向上はさほど大きくない。これを向上させるには、強化相の体積分率を増大し、一方向に長い

繊維状あるいは層状の補強材を微細に分散させる方策の開発が肝要と思われる。

6-2. 遷移金属ダイシリサイド単結晶の結晶塑性

MoSi₂は単結晶でさえ1000°C以上の高温でしか変形しないと信じられていたが、[001]方位から遠く離れた方位では室温付近から、特に $\bar{1}10$ 方位では-100°Cでさえ変形可能であることを本研究で初めて明らかにした。しかしながら対照的に、[001]方位では900°C以上の温度でしか変形しなかった。活動するすべり系は{110}<111>、{011}<100>、{010}<100>、{023}<100>、{013}<331>の5つを同定し、{010}<100>と{023}<100>すべりの活動はこの研究で初めて観察された。室温での変形を可能にしたすべり系は{011}<100>、{013}<331>すべりの2つであり、{110}<111>すべりも300°Cから活動可能となる。これら3つのすべり系の活動によって独立なすべり系の数は5つとなるため多結晶の低温での変形が期待される。しかし、{013}<331>すべりのCRSSには[001]方位に近づくとつれCRSSが増加し[001]方位で最大となる大きな方位依存性が存在する。{011}<100>と{110}<111>すべりのみでは独立なすべり系の数は4つと多結晶の変形には十分ではなく、事実、[001]方位の{013}<331>すべりのCRSSの値が他のすべり系のCRSSと同様に十分低くなる1000°C以上の高温でしか多結晶は変形しない。従って、この{013}<331>すべりのCRSSの値と共にその大きな方位依存性をも減少させることが肝要である。このCRSSの方位依存性は $1/2\langle 331 \rangle$ 転位の不動化機構によってではなく、bcc金属で見られるような転位の複雑な芯構造に由来する典型的なパイエルス機構に類似した機構によって生じていると考えられる。また、MoSi₂単結晶では{110}<111>、{011}<100>、{010}<100>、{013}<331>の4つのすべり系の中間温度域で温度の増加に従ってCRSSが増加する異常な正の温度依存性が観察された。異常なCRSSの増加を示す中間温度域及びその増加の程度はすべり系に依存し、その機構も異なる。その他に、{013}面上の $1/2\langle 331 \rangle$ 転位の $\langle 331 \rangle$ -screw, $\langle 100 \rangle$ -mixed, $\langle 331 \rangle$ -mixedの3方向に沿ったdecomposition A, B, Cとdissociation D等の不動化機構が観察された。このようにMoSi₂には多くの特異な性質が見られその機構が明らかとなった。今後は、材料として高温での[001]方位特有の高強度や中間温度域でのCRSSの正の温度依存性等を有効に活用したい。

WSi₂単結晶に関しては、MoSi₂との物理的性質の類似性から同様の機械的性質が得られるのではないかと、つまり機械的性質と物理的性質の相間について検討することを目的に実験を行った。その結果、MoSi₂単結晶の室温の変形能とは対照的にWSi₂単結晶は1100°C以上の温度でのみ変形可能であった。WSi₂単結晶で活動するすべり系については、MoSi₂単結晶でもその活動が観察さ

れた{110}<111>、{011}<100>、{023}<100>すべりとMoSi₂単結晶ではその活動が観察されなかった(001)<100>すべりの4つのすべり系を同定した。{013}<331>すべりの活動はどの方位、温度でも観察されなかった。{110}<111>すべりのCRSSは4つのすべり系の中で最も高く、MoSi₂とWSi₂単結晶の共通のすべり系のCRSSの大小関係は変化しない。WSi₂単結晶の各すべり系のCRSSはMoSi₂単結晶の対応するすべり系のCRSSと比較して全て数倍大きくなる。これらの結果は全てMoSi₂と比較してWSi₂では格段に増加した(001)面上の積層欠陥に起因すると考えられる。この(001)面上の積層欠陥は結晶成長中、変形試験時の高温保持中にSiの欠損により生じた縮合欠陥と、部分転位の上昇運動による(001)面への拡張により生じた面欠陥と考えられる。両方の面欠陥とも(001)面を横切るすべり系の転位にとっては運動の抵抗となるため、この面欠陥との相互作用の無い(001)<100>すべり以外のすべり系のCRSSを増加させていると考えられる。以上より、WSi₂ではMoSi₂と比較して共通なすべり系のCRSSが数倍大きく、MoSi₂では見られない(001)<100>すべりが活動可能となると結論できる。機械的性質と物理的性質の相間については考察できなかったが、一方、同じ結晶成長条件、試験条件でMoSi₂とWSi₂を作製した時、何故このような縮合欠陥の形成に違いが生じるのか興味深い疑問が残る。また、MoSi₂にWを固溶させることにより、固溶強化以外の機構として(001)面上の欠陥を導入し高温強度を増加させることが可能と思われる。

立方晶C1型構造を有するCoSi₂単結晶については、その主すべり系が{001}<100>であり、室温から1000°Cの温度範囲での活動が観察された。C1型構造を有する化合物の中ではCoSi₂特有のすべり系であった。このすべり系により生ずる独立なすべり系は3つであるため、2次すべり系の{111}<110>と{110}<110>すべりが活動する500°C以上の温度でのみ多結晶は変形可能となる。熱活性化の解析により、700°C以下の温度での3つのすべり系による変形はパイエルス機構に支配され、800°C以上の温度では、どのすべり系のCRSSももはや温度には依存せず温度の増加に従って増加する点欠陥の易動度に強調された転位の動きによって変形が起こることが示唆される。以上のように、立方晶から期待された程、独立なすべり系の数が多結晶の変形にとっては十分ではなかった。また、CoSi₂特有の強い金属結合と共有結合により{001}<100>すべりという特有のすべり系が活動したと結論できる。

7. 補章

7-1. インデンテーション・フラクチャー法 (IF法)

IF法はビッカース圧子を脆性固体表面に押し込んで圧痕の周りに半円形もしくは半楕円形の垂直クラックを発生させ、このクラックの大きさを圧痕の大きさとともに測定して K_{Ic} を求める方法である。

脆性固体表面にビッカース圧子を押し込むと、まず、圧子直下に非弾性的な変形領域ができる。荷重が増加し、ある限界値を超えると変形領域の先端から円形垂直クラック(メジアンクラック)が突然発生する。荷重がさらに増加するとこのクラックは成長して表面に到達し、半円形もしくは半楕円形クラックとなる。図7-1-1(a)は十分に発達した段階に達したメジアンクラックの模式図である。このメジアンクラックが圧子押し込みによって生じることを前提とした解析式

$$K_{Ic} = A(E/H)^n (P/c^{3/2}) \quad (7-1-1)$$

はと表現できる。Eはヤング率、Hはビッカース硬度、Pは弾性荷重、cはクラック長さである。

今までに提案されていた解析式のAと

nはAnstis, Chantikul, Lawn and Marshall (1981)が $A=0.016$ 、Lawn, Evans and Marchall (1980)が $A=0.0175$ 、Miyoshi, Sagawa and Sassa (1989)が $A=0.018$ で、三グループとも $n=0.5$ (塑性変形を表わすパラメーター)であった。彼等が提案したA値はDouble Cantilever Beam (DCB)法やDouble Torsion (DT)法による結果と比較することにより得た値である。この点で、IF法での解析式は半経験式と言える。我々は最新の半経験式である

Miyoshi et al. (1985)の解析式を用いて破壊靱性値を見積もった。

以上の評価式は十分に発達したメジアンクラックが生じている場合に適応されるが、比較的靱性の高い材料に対する圧子押し込みや、押し込み荷重が小さい場合にはクラックが図7-1-1(b)に示すように浅い楕円状の表面型クラック(いわゆるパルムクヴィスト・クラック)となることがあ

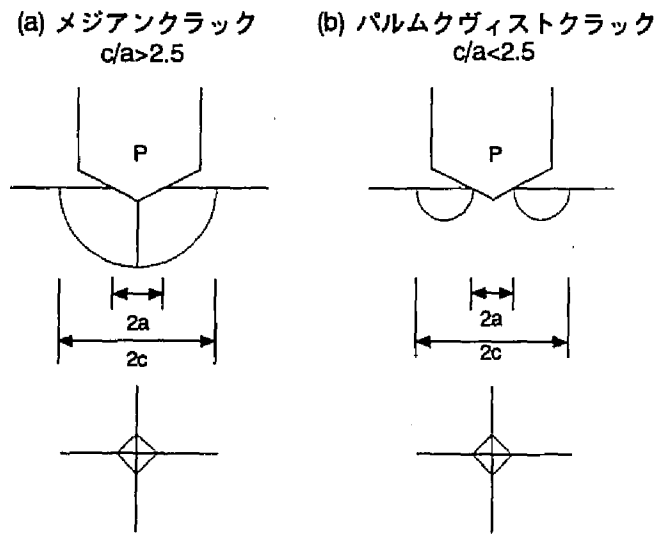


図7-1-1 メジアンクラックとパルムクヴィストクラックの模式図

る。Nihara, Morena and Hasselman (1982)はこのようなクラックに対しては次式を適用すべきと提案している。

$$K_{Ic} = 0.012(E/H)^{2/5}(HP/c-a)^{1/2} \quad (7-1-2)$$

経験的には c/a が2.3~2.5以下では表面型クラックに対する評価式、それ以上の場合はメジアンクラックに対する評価式が適応可能であるとされている。メジアンクラックが生じている場合には $P \propto c^{3/2}$ 、表面型クラックが生じている場合には $P \propto c-a$ の関係が成立するはずである。

本方法の適用にあたっては、試験片の厚さがクラック長さの十倍より十分に大きいことが望まれる。また、圧子押し込みに先立って試験片表面に残留する応力を十分に取り除いておくことが肝要である。材料によってはIF法が適用できない、もしくは適用が困難なものがある。具体的には、R-曲線挙動を示す材料ではこの方法の適用を避けるほうがよい。

参考文献

- Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R. and Marshall D.B., 1981, J. Am. Ceram. Soc., 64, 9, 533.
 Lawn B.R., Evans A.G. and Marchall D.B., 1980, J. Am. Ceram. Soc., 63, 9-10, 574.
 Miyoshi T., Sagawa N. and Sassa T., 1989, Trans. Jap. Soc. Mech. Eng., 51A, 2489.
 Nihara K., Morena R. and Hasselman D.P.H., 1982, J. Mater. Sci. Letter, 1, 13.
 Quinn G.D., Salem J., Bar-on I., Cho K., Foley M. and Fang H., 1992, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 97, 579.

7-2. 異方性弾性論による転位の弾性エネルギーの計算

転位の中心、すなわち芯の部分では原子の配列が非常に乱れているが、転位芯の部分を除いた場所では単に弾性的に歪んでいるため弾性論的に取り扱うことができる。その転位芯の外側における歪エネルギー(弾性エネルギー)は等方弾性体を仮定した場合、以下のように与えられる。

$$\text{刃状転位} \quad E_e = (Gb^2)/(4\pi(1-\nu)) \ln(R/r_0) \quad (7-2-1)$$

$$\text{らせん転位} \quad E_s = (Gb^2)/(4\pi) \ln(R/r_0) \quad (7-2-2)$$

$$\text{混合転位} \quad E_m = (Gb^2)/(4\pi) (1+\nu/(1-\nu)) \ln(R/r_0) \quad (7-2-3)$$

G は剛性率、 ν はポアソン比($\nu = \lambda/(2(\lambda + \mu))$)、 λ と μ はラーメの定数である。実際の結晶の多くは等方弾性体ではなく、異方性を有している。しかし、弾性エネルギーの計算においては、計算が簡単でその結果の誤差が少ないため等方弾性体近似がよく用いられる。ところが、異方性の強

い物質の実験観察を評価する時、例えば、転位の弾性エネルギーを比較し転位の安定、不安定を考察する時等には異方性弾性論が必要となる。

ここでは、異方性弾性論により転位の変位、応力、エネルギー係数Kと弾性エネルギーを与える。次に実際の計算プログラム(Mathematica 2.2 on Macintosh computer)の一例を示す。

7-2-1. 異方性弾性定数{Cij}の表現

異方的な場の中に存在する真直ぐな転位を解析するには、転位に平行なx3軸を有する座標系(dis. axis)を使う必要がある。多くの場合、転位は立方晶座標系(cubic axis)の軸上には横たわっていないからである。従って、cubic axisで表現された異方性弾性定数{Cij}をdis. axisで表現しなければならない。変換の手順は以下に示す。

$$\text{座標変換} \quad \{x'\} = \{T\}\{x\} \quad \{T\} : \text{変換マトリックス} \quad (7-2-4)$$

$$\text{歪の変換} \quad \epsilon'_{ij} = T_{il} T_{jm} \epsilon_{lm} \quad (\epsilon_{ij} = T_{li} T_{mj} \epsilon'_{lm}) \quad (7-2-5)$$

$$\text{応力の変換} \quad \sigma'_{ij} = T_{il} T_{jm} \sigma_{lm} \quad (\sigma_{ij} = T_{li} T_{mj} \sigma'_{lm}) \quad (7-2-6)$$

$$\{C_{ij}\} \text{の変換} \quad C'_{ijkl} = Q_{ghij} C_{ghmn} Q_{mnlk} \quad (Q_{mnlk} = T_{km} T_{ln}) \quad (7-2-7)$$

(例) 次のdis. axisに変換する時の変換マトリックス{Qmnlk}

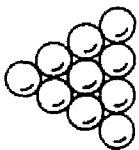


図7-2-1 Projection normal to the (111) plane in an fcc crystal, showing axes $i' = (1/\sqrt{6})[1\bar{2}1]$, and $k' = (1/\sqrt{2})[\bar{1}01]$. $j' = (1/\sqrt{3})[111]$ points out of the page.

$$\text{cubic axis} \quad i = [100], j = [010], k = [001]$$

↓ 変換マトリックス{Tij}

$$\text{dis. axis} \quad i' = 1/\sqrt{6}[1\bar{2}1], j' = 1/\sqrt{3}[111], k' = 1/\sqrt{2}[101]$$

$$k' = \frac{1}{\sqrt{2}}(-i+k)$$

$$j' = \frac{1}{\sqrt{3}}(i+j+k)$$

$$i' = j' \times k' = \frac{1}{\sqrt{6}}(i-2j+k)$$

$$\{T_{ij}\} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 \\ \sqrt{2} & \sqrt{2} & \sqrt{2} \\ \sqrt{3} & 0 & \sqrt{3} \end{bmatrix}$$

$$6\{Q\} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & -\sqrt{6} & -\sqrt{3} & \sqrt{2} & -\sqrt{6} & -\sqrt{3} & \sqrt{2} \\ 4 & 2 & 0 & 0 & 0 & -2\sqrt{2} & 0 & 0 & -2\sqrt{2} \\ 1 & 2 & 3 & \sqrt{6} & \sqrt{3} & \sqrt{2} & \sqrt{6} & \sqrt{3} & \sqrt{2} \\ -2 & 2 & 0 & \sqrt{6} & 0 & -2\sqrt{2} & 0 & -2\sqrt{3} & \sqrt{2} \\ 1 & 2 & -3 & -\sqrt{6} & \sqrt{3} & \sqrt{2} & \sqrt{6} & -\sqrt{3} & \sqrt{2} \\ -2 & 2 & 0 & 0 & 2\sqrt{3} & \sqrt{2} & -\sqrt{6} & 0 & -2\sqrt{2} \\ -2 & 2 & 0 & 0 & -2\sqrt{3} & \sqrt{2} & \sqrt{6} & 0 & -2\sqrt{2} \\ 1 & 2 & -3 & \sqrt{6} & -\sqrt{3} & \sqrt{2} & -\sqrt{6} & \sqrt{3} & \sqrt{2} \\ -2 & 2 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & -2\sqrt{2} & 0 & 2\sqrt{3} & \sqrt{2} \end{bmatrix}$$

7-2-2. 変位

フックの法則と平衡条件より U_k は以下の式に従う。

$$\sum_{\alpha=1}^2 \sum_{\beta=1}^2 c_{i\alpha k \beta} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (7-2-2-1)$$

つまり $[c_{1k1} + (c_{11k2} + c_{12k1})p + c_{12k2}p^2] A_k \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2}$ (7-2-2-2)

$$u_k = A_k f(\eta), \quad \eta = x_1 + p x_2 \quad A_k, p \text{ は定数} \quad (7-2-2-3)$$

(7-2-2-2)式より $\{a_{ik}\} \{A_k\} = 0$ (7-2-2-4)

$$a_{ik} = c_{i1k1} + (c_{i1k2} + c_{i2k1})p + c_{i2k2}p^2 \quad (7-2-2-5)$$

ここで、 A_k が 0 でない解をもつには $\{a_{ik}\}$ の行列式がゼロにならなければならない。

$$|\{a_{ik}\}| = 0 \quad (7-2-2-6)$$

(7-2-2-6)式は p の 6 次式なので、解 p は 6 つ得られる。しかし、多項式の係数は実数なので 3 組の共役複素数となる。各々の解 p_n に対して (7-2-2-4) 式を満す $A_k(n)$ が決まる。従って、変位 U_k は 3 つの p_1, p_2, p_3 とそれに従う $A_k(1), A_k(2), A_k(3)$ により以下のように表わされる。

$$u_k = \text{Re} \left[\sum_{n=1}^3 A_k(n) f_n(\eta) \right] \quad (7-2-2-7)$$

U_k は以下に示すように、転位を含む範囲では 2 つの値を有する。

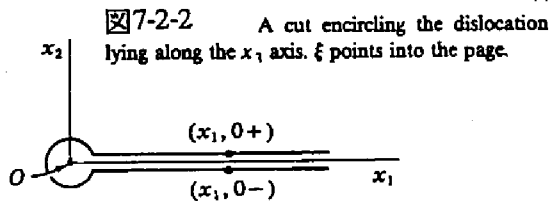


図7-2-2 A cut encircling the dislocation lying along the x_1 axis. ξ points into the page.

$$\Delta u_k = \begin{cases} u_k(x_1, 0^+) - u_k(x_1, 0^-) = b_k & x_1 > 0 \\ 0 & x_1 < 0 \end{cases} \quad (7-2-2-8)$$

今、(7-2-2-7)式中の $f_n(\eta)$ の形について考えよう。応力は $\frac{\partial f(\eta)}{\partial \eta}$ を含み、値は 1 つしか存在しない。

従って、 $\frac{\partial f(\eta)}{\partial \eta}$ も 1 つの値しか存在しない。一般的に、 $f(\eta)$ は次のような形をしている。

$$f(\eta) = -\frac{D}{2\pi i} \ln \eta + \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n \eta^n \quad (7-2-2-9)$$

(7-2-2-9)式の $\sum a_n \eta^n$ は真直な転位を特徴づけるものではないので、ここでは取り扱わない。従って、 U_k は次のように表わされる。

$$u_k = \text{Re} \left[-\frac{1}{2\pi i} \sum_{n=1}^3 A_k(n) D(n) \ln \eta^n \right] \quad (7-2-2-10)$$

最後に(7-2-2-10)式の $D(n)$ を決める。 $D(n)$ には各々の n について実部、虚部の 2 つの未知数が存在

し、計6つの未知数を求めることになる。

(i) 変位=バーガース・ベクトル

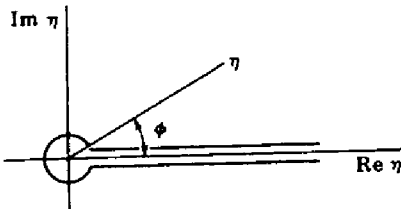


図7-2-3 A cut in the complex plane.
 $\ln \eta = \ln |\eta| + i\phi$.

pの虚部が正の時、図7-2-2で転位の周りを左回りすることは図7-2-3でη面を左回りすることに等しい。pの虚部が負の時、図7-2-2で転位の周りを左回りすることは図7-2-2でη面を右回りすることに等しい。従って、

$$\Delta \ln \eta = \ln |\eta| - (\ln |\eta| + 2\pi i) = -2\pi i \quad (p > 0)$$

(x, 0⁺) (x, 0⁻)

$$\Delta \ln \eta = \mp 2\pi i, \quad \Delta f = \pm D \begin{cases} P > 0 \\ P < 0 \end{cases} \quad (7-2-2-11)$$

故に、(7-2-2-8)と(7-2-2-10)式よりD(n)に関する次の関形式が得られる。

$$\operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^3 \pm A_k(n) D(n) \right] = b_k \quad k = 1, 2, 3 \quad (7-2-2-12)$$

(ii) Net force = 0

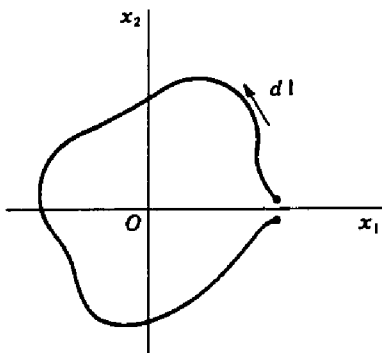


図7-2-4 Path of integration along the surface, parallel to the dislocation, of a rod containing the dislocation along the x₃ axis.

転位に平行な棒の表面に働く単位長さあたりのnet forceは

$$\frac{\mathbf{F}}{L} = \oint \boldsymbol{\sigma} \cdot (d\mathbf{l} \times \mathbf{e}_3) \quad (7-2-2-13)$$

$$d\mathbf{l} = \mathbf{e}_1 dx_1 + \mathbf{e}_2 dx_2, \quad \mathbf{F} = 0 \text{ ので}$$

$$\oint (\sigma_{11} dx_2 - \sigma_{21} dx_1) = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (7-2-2-14)$$

$$\oint \left(c_{11k1} \frac{\partial u_k}{\partial x_1} + c_{11k2} \frac{\partial u_k}{\partial x_2} \right) dx_2 - \oint \left(c_{12k1} \frac{\partial u_k}{\partial x_1} + c_{12k2} \frac{\partial u_k}{\partial x_2} \right) dx_1 = 0 \quad (7-2-2-15)$$

芯の外側の部分ではすでに平衡条件が満たされているので、積分経路は左図のように変えることができる。従って、

(7-2-2-15)式は次のようになる。

$$\operatorname{Re} \left[\oint (c_{12k1} + c_{12k2} p_n) A_k(n) \frac{\partial f_n}{\partial x_1} dx_1 \right] = 0 \quad (7-2-2-16)$$

$\oint \frac{\partial f_n}{\partial x_1} dx_1 = -\Delta f_n = \mp D(n)$ なので(7-2-2-16)式は最終的に以下の関係式でまとめることができる。

$$\operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^3 \pm B_{i2k}(n) A_k(n) D(n) \right] = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (7-2-2-17)$$

$$B_{ijk}(n) = c_{jk1} + c_{ijk2} p_n \quad (7-2-2-18)$$

上記の(i)、(ii)の条件よりD(n)が定まり、原理的に(7-2-2-10)式で示される変位U_kが求まった。

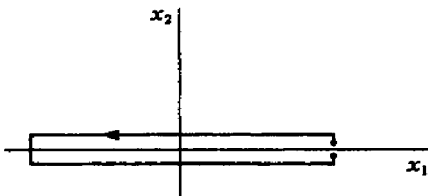


図7-2-5 A deformed path of integration of Fig. 7-2-4.

7-2-3. 応力と弾性エネルギー

応力はフックの法則 $\sigma_{ij} = C_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l}$ と(7-2-2-10)式より以下のようなになる。

$$\sigma_{ij} = \text{Re} \left[-\frac{1}{2\pi i} \sum_{n=1}^3 B_{ijk(n)} A_k(n) D(n) \eta_n^{-1} \right] \quad (7-2-3-1)$$

エネルギーは $x_2=0$ 面を切り、変位する時になす仕事である。この時 $\eta_n = x_1$ なので(7-2-3-1)式は

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{2\pi x_1} \text{Im} \left[\sum_{n=1}^3 B_{ijk(n)} A_k(n) D(n) \right] \quad (7-2-3-2)$$

$x_2=0$ 面で $x_1=r_0$ から $x_1=R$ まで切る時に単位長さあたりの転位がする仕事は、

$$\frac{W}{L} = -\frac{1}{2} \int_{r_0}^R \sigma_{i2} b u dx_1 \quad (7-2-3-3)$$

(7-2-3-2)式を(7-2-3-3)式に代入すると、

$$\frac{W}{L} = \frac{b_i}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \text{Im} \left[\sum_{n=1}^3 B_{i2k(n)} A_k(n) D(n) \right] \quad (7-2-3-4)$$

$$\frac{W}{L} = \frac{Kb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}, \quad Kb^2 = b_i \text{Im} \left[\sum_{n=1}^3 B_{i2k(n)} A_k(n) D(n) \right] \quad (7-2-3-5)$$

Kはエネルギー係数と、 $E = \frac{Kb^2}{4\pi}$ なるEをエネルギー因子という。

7-2-4. グライド・パラメーター(S)

S=(すべり面上で転位を動かすのに必要な力)/(ある原子の面を全て隣に動かすのに必要な力)
従って、低いエネルギーを有する転位の中で、最も低いSを有する転位がすべりを支配すると考えられる。(Sが小さい=転位が動きやすい)

$$S = 4\pi \frac{\delta}{b} \exp\left(\frac{-2\pi\delta}{b}\right) \quad (7-2-4-1)$$

$$\frac{\delta}{b} = \frac{1}{2} \frac{K}{c} \frac{d}{b} \quad (7-2-4-2)$$

δ : 転位芯の幅、c : すべり面上のすべり方向に働くせん断弾性率

7-2-5. 弾性エネルギーの方位依存性の計算プログラム(Mathematica 2.2 on Macintosh computer)

c1=230.98*10^9;c2=144.71*10^9;c4=83.87*10^9; ←各々の物質の異方性弾性定数を代入

```
C1=IdentityMatrix[9];
C1[[1,1]]=C1[[2,2]]=C1[[3,3]]=c1;
C1[[1,2]]=C1[[1,3]]=C1[[2,3]]=C1[[2,1]]=C1[[3,1]]=C1[[3,2]]=c2;
C1[[4,4]]=C1[[5,5]]=C1[[6,6]]=c4;
C1[[4,7]]=C1[[5,8]]=C1[[6,9]]=c4;
C1[[7,4]]=C1[[8,5]]=C1[[9,6]]=c4;
C1[[7,7]]=C1[[8,8]]=C1[[9,9]]=c4; ←{Cij}決定
```

B=.;L=.;X1=.;

B={1,0,0};L={0,0,1};X1={0,1,0};

M1=.;M1={X1,L,B};

B1=.;B1=M1.B;

QM1=.; $\left\{ \begin{array}{l} ij \text{ or } kl \\ m \text{ or } n \end{array} \right. \begin{array}{cccccccccc} 11 & 22 & 33 & 23 & 31 & 12 & 32 & 13 & 21 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 \end{array} \downarrow \text{変換}$

QM1=IdentityMatrix[9]

```
TF1[m_]:=Switch[m,1,{j=1,l=1},2,{j=2,l=2},3,{j=3,l=3},
4,{j=2,l=3},5,{j=3,l=1},6,{j=1,l=2},
7,{j=3,l=2},8,{j=1,l=3},9,{j=2,l=1}]
```

```
TF2[n_]:=Switch[n,1,{i=1,k=1},2,{i=2,k=2},3,{i=3,k=3},
4,{i=2,k=3},5,{i=3,k=1},6,{i=1,k=2},
7,{i=3,k=2},8,{i=1,k=3},9,{i=2,k=1}]
```

Do[

Do[TF1[m];

```
TF2[n];QM1[[m,n]]=M1[[i,j]]*M1[[k,l]],
{n,1,9}},
{m,1,9}]
```

← $\left\{ \begin{array}{l} \text{cubic axis} \\ \downarrow \text{座標変換} \\ \text{dislocation axis} \end{array} \right.$

C2=.;

C2=Transpose[QM1].C1.QM1;

i=.;j=.;k=.;l=.;m=.;n=.;

CalcRes1={};CalcRes4={};Sglide1={};Wdislo1={};st=.;

Do[

Do[Switch[st,1,t=t,2,t=t+90];

x=Pi/180 t ;

q[x_]:=Sin[x] //N;r[x_]:=Cos[x] //N;

M2=.;M2=IdentityMatrix[3];

M2[[1,1]]=M2[[3,3]]=r[x];

M2[[1,3]]=-q[x];M2[[3,1]]=q[x];

$$M2 = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}$$

QM2=.;

QM2=IdentityMatrix[9];

Do[

Do[TF1[m];

```
TF2[n];QM2[[m,n]]=M2[[i,j]]*M2[[k,l]],
{n,1,9}},
```

変換マトリックス{QM2}

```

{m,1,9});

Clear[i,j,k,l,m,n];
B2={};B2=M2.B1;Clear[b1,b2,b3];          ←回転後の座標系から見たb
b1=B2[[1]]^2;b2=B2[[2]]^2;b3=B2[[3]]^2;
C3=.;C3=Transpose[QM2].C2.QM2;          ←回転後の{Cij}
p=.;Ma=IdentityMatrix[3];
TF3[i_]:=Switch[i,1,{m=1,n=6},2,{m=9,n=2},3,{m=5,n=7}];
TF4[k_]:=Switch[k,1,{j=1,l=6},2,{j=9,l=2},3,{j=5,l=7}];
Do[
Do[TF3[i];TF4[k];
Ma[[i,k]]=C3[[m,j]]+p*(C3[[m,l]]+C3[[n,j]])+p^2*C3[[n,l]],
{aik} =  $c_{1k1} + p(c_{1k2} + c_{12k1}) + p^2 c_{12k2}$           {k,1,3},
{m,j}          {m,l}  {n,j}          {n,l}          {i,1,3}];

Clear[i,j,k,l,m,n];
Mb=IdentityMatrix[3];
Do[
Do[TF3[i];TF4[k];
Mb[[i,k]]=C3[[n,j]]+p*C3[[n,l]],{k,1,3}},          B12k =  $c_{12k1} + c_{12k2} p$ 
{m,j}          {n,l}          {i,1,3}];

Clear[i,j,k,l,m,n];
Da=Det[Ma];
Xa=Solve[Da==0,p];
MList={};MList1={};MList2={};MList3={};
Pcheck={};MList1={};MList2={};MList3={};
Do[pche=.;pche=p;pchec:=pche/.Xa[[i]];
AppendTo[Pcheck,pchec],{i,1,6}];
Do[If[Im[Pcheck[[i]]]<0,Continue[]];
Maa:=Ma/.Xa[[i]];Mbb:=Mb/.Xa[[i]];
A1=Det[{{Maa[[1,2]],Maa[[1,3]],{Maa[[2,2]],Maa[[2,3]]}}/
Det[{{Maa[[1,1]],Maa[[1,2]],{Maa[[2,1]],Maa[[2,2]]}}];
A2=-Det[{{Maa[[1,1]],Maa[[1,3]],{Maa[[2,1]],Maa[[2,3]]}}/
Det[{{Maa[[1,1]],Maa[[1,2]],{Maa[[2,1]],Maa[[2,2]]}}];
A3=1;
MA={A1,A2,A3};
AppendTo[MAList,MA];
AppendTo[MAList1,Re[MA[[1]]]];AppendTo[MAList1,Im[MA[[1]]]];
AppendTo[MAList2,Re[MA[[2]]]];AppendTo[MAList2,Im[MA[[2]]]];
AppendTo[MAList3,Re[MA[[3]]]];AppendTo[MAList3,Im[MA[[3]]]];
MB=Mbb.MA;
AppendTo[MBList,Mbb];
AppendTo[MAList1,Re[MB[[1]]]];AppendTo[MAList1,Im[MB[[1]]]];
AppendTo[MAList2,Re[MB[[2]]]];AppendTo[MAList2,Im[MB[[2]]]];
AppendTo[MAList3,Re[MB[[3]]]];AppendTo[MAList3,Im[MB[[3]]]];
{i,1,6,1}];

i=.;

```

} $\{|a_{ik}|\} = 0 \Rightarrow p_n$ が得られる

} Ak(n)の決定

$$\operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^3 A_{k(n)} D(n) \right] = b_k$$

$$\operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^3 B_{i2k(n)} A_{k(n)} D(n) \right] = 0$$

```

MList={MAl1st1,MAl1st2,MAl1st3,MBList1,MBList2,MBList3};
B3=Join[B2,{0,0,0}];
SList={};SList1={};SList2={};
SList1=LinearSolve[MList,B3];
SList2=Partition[SList1,2];          ← D(n)を得る
Do[AppendTo[SList,First[SList2[[i]]]-Last[SList2[[i]]] I],{i,1,3}];  ← D(n)=l(n)-s(n)l
i=.;
KList=.;BAD={};KList1={};KList2=.;
Do[AppendTo[BAD,MBList[[i]].MAl1st[[i]]],{i,1,3}];          ← Bi2k(n)、Ak(n)
KList1=BAD[[1]]*SList[[1]] + BAD[[2]]*SList[[2]] + BAD[[3]]*SList[[3]];
Clear[i,j];
KList2=B2.KList1;
KList=Im[KList2]/(b1+b2+b3);
b4=B[[1]]^2+B[[2]]^2+B[[3]]^2;
Ene=.;Ene=KList*b4/c4;
Eb=.;Eb=KList/C3[[4,4]]/2*(1/2);
Sg=.;Sg=4*Pi*Eb*Exp[-2*Pi*Eb];
AppendTo[Sglist1,{x,Sg};
AppendTo[Wdisl1,{x,Eb};
AppendTo[CalcRes1,{x,Ene},
{t,2,88,2}],
{st,1,2}];

```

$$Kb^2 = \text{Im} \left[b_i \sum_{n=1}^3 B_{i2k(n)} A_{k(n)} D(n) \right] \begin{cases} B_{i2k(n)} = \text{MBList} \\ A_{k(n)} = \text{MAl1st} \\ D(n) = \text{SList} \end{cases}$$

$$\begin{cases} Ene = \frac{kb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) & \left[\frac{a^2 c_{44}}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \text{ 単位} \right] \\ Eb = \frac{\delta}{b} = \frac{1}{2} \frac{K}{c_{44}} \frac{d}{b} \\ Sg = S = 4\pi \frac{\delta}{b} \exp\left(\frac{-2\pi\delta}{b}\right) \end{cases}$$

```
P1=ListPlot[CalcRes1,.....]
```

付録-1

- (a) C_{ijkl} : 弾性スティフネステンソル (elastic stiffness tensor)
 - ... 歪一定(uniform strain)
- (a) S_{ijkl} : 弾性コンプライアンスステンソル (elastic compliance tensor)
 - ... 応力一定(uniform stress)

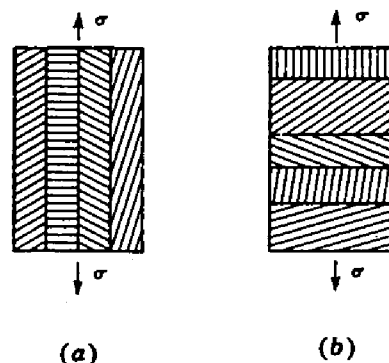


図7-2-6 Polycrystals under simple tension. Grain boundaries lie (a) parallel to the tensile axis (uniform strain) or (b) perpendicular to the tensile axis (uniform stress).

付録-2

4階テンソル C_{ijkl} とフォークト表記 C_{mn} との関係

ij or kl	11	22	33	23	31	12	32	13	21
m or n	1	2	3	4	5	6	7	8	9

付録-3

座標変換 $x'_i = T_{ij} x_j$ ($x_i = T_{ji} x'_j$)

$\{T_{ij}\}$: unitary orthogonal matrix

$$\sum_j T_{ij} T_{jp} = \delta_{ip} = \begin{cases} 0 & (i \neq j) \\ 1 & (i = j) \end{cases}$$

$$T_{ij} = \{\bar{T}_{ij}\} = \{T^{-1}_{ij}\}$$

歪の変換 $\varepsilon'_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x'_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x'_i} \right) \quad \frac{\partial}{\partial x'_i} = \frac{\partial x_j}{\partial x'_i} \frac{\partial}{\partial x_j} = T_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j}, \quad u'_i = T_{ij} u_j$

$$\varepsilon'_{ij} = \frac{1}{2} \left(T_{jm} \frac{\partial}{\partial x_m} T_{il} u_l + T_{il} \frac{\partial}{\partial x_l} T_{jm} u_m \right)$$

$$= T_{il} T_{jm} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{\partial u_m}{\partial x_l} \right) = T_{il} T_{jm} \varepsilon_{lm} \Leftrightarrow \{\varepsilon'\} = \{T\} \{\varepsilon\} \{T\}^{-1}$$

応力の変換 $\{F\} = \{\sigma\} A \{n\} = A \{\sigma\} \{n\}$
 $\{F'\} = A \{\sigma'\} \{n'\} = A \{\sigma'\} \{T\} \{n\}$
 $\{F'\} = \{T\} \{F\} = A \{T\} \{\sigma\} \{n\}$
 $\Rightarrow \{T\} \{\sigma\} \{n\} = \{\sigma'\} \{T\} \{n\} \Rightarrow \{\sigma\} = \{T\}^{-1} \{\sigma'\} \{T\} \Rightarrow \{\sigma'\} = \{T\} \{\sigma\} \{T\}^{-1}$
 $\therefore \sigma_{ij} = T_{il} T_{jm} \sigma_{lm}$

{Cij}の変換 $\sigma_{gh} = C_{ghmn} \varepsilon_{mn} \dots$ フックの法則
 $T_{ig} T_{jh} \sigma'_{ij} = C_{ghmn} T_{kn} T_{lm} \varepsilon'_{kl}$
 $\sigma'_{ij} = T_{ig} T_{jh} C_{ghmn} T_{kn} T_{lm} \varepsilon'_{kl}$
 $\therefore C'_{ijkl} = T_{ig} T_{jh} C_{ghmn} T_{kn} T_{lm}$
 $= Q_{ghij} C_{ghmn} Q_{mnpkl} \quad (Q_{mnpkl} = T_{kn} T_{lm})$

付録-4

(7-2-2-1)式の導出

転位の境界条件より変位、歪、応力は全てx3軸について独立である。従って、

平衡条件 $\dots \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \sigma_{i\alpha}}{\partial x_\alpha} = 0 \quad i=1,2,3 \Rightarrow \sum_{\alpha=1}^2 \frac{\partial \sigma_{i\alpha}}{\partial x_\alpha} = 0 \quad i=1,2,3 \quad \left(\frac{\partial}{\partial x_3} = 0 \right)$

ここで回転の偶力が生じない、つまり $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ なので $\frac{\partial u_k}{\partial x_l} = \frac{\partial u_l}{\partial x_k}$ である。従って、フックの法則は

$$\sigma_{i\alpha} = C_{i\alpha k\beta} \varepsilon_{k\beta}, \quad \varepsilon_{k\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_k} \right) \Rightarrow \sigma_{i\alpha} = C_{i\alpha k\beta} \frac{\partial u_k}{\partial x_\beta}$$

と表わせる。故に、平衡条件とフックの法則より

$$\sum_{\alpha=1}^2 \sum_{\beta=1}^2 C_{i\alpha k\beta} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} = 0 \quad i=1,2,3$$

付録-5

(7-2-2-1)式から(7-2-2-2)式の導出

$$\eta = x_1 + p x_2, \Rightarrow \frac{\partial \eta}{\partial x_1} = 1, \quad \frac{\partial \eta}{\partial x_2} = p \quad \text{従って、} \quad \frac{\partial u_k}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} = \frac{\partial \eta}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \eta}{\partial x_\beta} \frac{\partial^2 u_k}{\partial \eta^2}$$

付録-6

$A_k(n)$ の決定 $\dots A_3(n) \neq 0$ の時、 $A_3(n)=1$ として $A_1(n)$ と $A_2(n)$ を求める。

$$A_1(n) = \begin{vmatrix} a_{12}(n) & a_{13}(n) \\ a_{22}(n) & a_{23}(n) \end{vmatrix} \div \begin{vmatrix} a_{11}(n) & a_{12}(n) \\ a_{21}(n) & a_{22}(n) \end{vmatrix}, \quad A_2(n) = - \begin{vmatrix} a_{11}(n) & a_{13}(n) \\ a_{21}(n) & a_{23}(n) \end{vmatrix} \div \begin{vmatrix} a_{11}(n) & a_{12}(n) \\ a_{21}(n) & a_{22}(n) \end{vmatrix}, \quad A_3(n) = 1$$

付録-7

(7-2-2-9)式の導出

$\frac{\partial f(\theta)}{\partial \eta}$ は原点を除いて1つの値しか持たず連続である。従って、Laurent seriesで表わすことができる。よって、 $\frac{\partial f}{\partial \eta} = \sum_{n=1}^{\infty} a'_n \eta^n$ 。(7-2-2-9)式の $\ln \eta$ は $a'_1 \eta^{-1}$ より導かれた。

付録-7

(7-2-3-1)式の導出

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= C_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} = \text{Re} \left[-\frac{1}{2\pi i} \sum_{n=1}^3 A_k(n) D(n) \frac{\partial \ln \eta_n}{\partial x_l} \right] \leftarrow (7-2-2-10) \text{式を代入} \\ \left[\frac{\partial \ln \eta_n}{\partial x_l} = \frac{1}{\eta_n} \frac{\partial \eta_n}{\partial x_l} = \frac{1}{\eta_n} \left(C_{ijk1} \frac{\partial \eta_n}{\partial x_1} + C_{ijk2} \frac{\partial \eta_n}{\partial x_2} \right) = \frac{1}{\eta_n} (C_{ijk1} + p_n C_{ijk2}) \right] \\ &= \text{Re} \left[-\frac{1}{2\pi i} \sum_{n=1}^3 (C_{ijk1} + p_n C_{ijk2}) A_k(n) D(n) \eta_n^{-1} \right] \\ &= \text{Re} \left[-\frac{1}{2\pi i} \sum_{n=1}^3 B_{ijk(n)} A_k(n) D(n) \eta_n^{-1} \right] \end{aligned}$$

参考文献

- Hirth J.P. and Lothe J., 1992, Theory of Dislocations 2nd ed., originally published by John Wiley & Sons, New York., 423.
 Lloyd C.H. and Loretto M.H., 1970, Phys. Status Sol., 39, 163.
 Potter D.I., 1969/1970, Mater. Sci. Eng., 5, 201.

謝辞

本稿で記述した研究は、京都大学大学院工学研究科 山口正治教授の下で行ったもので、本研究の遂行に関し絶えず暖かくまた厳しい助言ならびに援助を頂きました。本論文のとりまとめに際し、京都大学教授 志賀正幸先生、同教授 牧 正志先生に貴重な御助言を賜りました。京都大学助手 乾 晴行助手には本研究を直接指導して頂き、有益な御討論、御教示を賜りました。また、京都大学助教授(現大阪大学教授) 白井泰治先生、同助手 西谷滋人先生に多くの有益な御助言、御助力賜りました。本論文中、第2、4章は矢野尊之氏、第3章は中本貴之氏に大いに御協力頂きました。また、David R. Johnson博士、横島重信氏、岸田恭輔氏、島田 裕氏、森脇雅也氏をはじめとする山口研究室の皆様には本論文作製の際に惜しみない御協力を頂きました。これらの方々に記して深く感謝いたします。

CoSi₂単結晶育成用の棒状母材作製に際し御協力頂き、また他の遷移金属シリサイド単結晶育成に有益な御教示を賜った金属材料技術研究所室長 平野敏幸博士に心より感謝致します。

高純度Moを御提供下さいました日鉱特殊金属株式会社 湯川康正博士、新良貴 健氏に厚く感謝致します。また、高純度Siを御提供下さいました住友シチックス株式会社 白石博章博士に深く感謝致します。

本研究を行うにあたり日本学術振興会特別研究員制度の御支援を頂きました。ここに謝意を表します。

最後に本研究の遂行に心より援助してくれた家族に感謝します。