

|          |                        |
|----------|------------------------|
| 氏名       | 伊藤和博                   |
| 学位(専攻分野) | 博士(工学)                 |
| 学位記番号    | 工博第1533号               |
| 学位授与の日付  | 平成8年3月23日              |
| 学位授与の要件  | 学位規則第4条第1項該当           |
| 研究科・専攻   | 工学研究科金属加工学専攻           |
| 学位論文題目   | 遷移金属 disilicides の結晶塑性 |

論文調査委員 (主査) 教授 山口正治 教授 牧正志 教授 志賀正幸

### 論文内容の要旨

本論文は、一方向熔融凝固法により作製した  $\text{MoSi}_2$  基複相材の凝固組織と機械的性質、ならびに  $\text{MoSi}_2$  を含む3つの遷移金属ダイシリサイド単結晶の機械的性質と変形機構について研究した結果をまとめたもので、序論、総括と補章を含め7章より成っている。

第1章は序論である。第2章では、まず  $\text{MoSi}_2$  を超高温構造材として用いる時に改善すべき問題点、その一手法として研究されている複合化の問題点を検討して、一方向熔融凝固(DS)法により複相化を行う必要性を説明している。ついでDS法により得た複相組織とその凝固速度依存性および第2相の体積分率依存性、さらに母相と第2相の方位関係を明らかにし、DS法に見られるアークメルト材とは異った母相と第2相の方位関係はDS法が界面選択の自由度に制限がある結晶成長方法であるためと考察している。しかし、DS法による複相化によって高温強度は改善されるものの、室温靱性値は粉末冶金法で作製した複合材の場合ほど向上しない。その原因は補強第2相の体積分率が少ないことが問題であり、更に機械的性質を改善するにはDS材の補強第2相の体積分率を増加させる工夫が必要であると結論している。

第3章では、 $\text{MoSi}_2$  単結晶の結晶塑性について述べている。 $\text{MoSi}_2$  は単結晶でさえどの結晶方位についても  $1000^\circ\text{C}$  以下では変形しないと報告されていたが、 $[001]$  方位から遠く離れた方位に沿って変形すれば、はるかに低い室温付近からでも変形可能である事を見出す一方、 $[001]$  方位近傍では  $900^\circ\text{C}$  以上の温度でのみ変形可能であり、その降伏応力は大きく方位に依存する事を明らかにしている。活動するすべり系として  $\{013\}\langle 331\rangle$ ,  $\{110\}\langle 111\rangle$ ,  $\{011\}\langle 100\rangle$ ,  $\{010\}\langle 100\rangle$ ,  $\{023\}\langle 100\rangle$  の5つを同定し、各々の臨界分離せん断応力(CRSS)の温度依存性を明らかにしている。同定した5つのすべり系の中で  $\{110\}\langle 111\rangle$ ,  $\{013\}\langle 331\rangle$  すべりの転位は部分転位又はより小さいバーガース・ベクトルの転位に分解することを明らかにし、その面欠陥エネルギーを求めている。さらに  $\{023\}\langle 100\rangle$  すべり以外の4つのすべり系で観察した中間温度域でのCRSSの異常な増加について検討している。 $\{011\}\langle 100\rangle$ ,  $\{010\}\langle 100\rangle$  すべりに見られる  $600\sim 900^\circ\text{C}$  での大きなCRSSの増加の機構は不明であるが、 $800\sim 1100^\circ\text{C}$  で見

られる  $\{110\}\langle 111\rangle$  の CRSS の異常な増加は、不純物原子と転位の相互作用によるポルトバン・ルシャトリエ効果によること、 $[001]$  近傍の方位について  $1000\sim 1200^\circ\text{C}$  の狭い温度域で観察した  $\{013\}\langle 331\rangle$  すべりの CRSS の異常な増加は、 $1/2\langle 331\rangle$  転位の 2 つの完全転位  $1/2\langle 111\rangle$  と  $\langle 110\rangle$  への分解 (decomposition) 頻度が温度と共に増加することに起因することを考察している。低温で多結晶が変形する際に問題となる独立なすべり系の数は、低温から活動可能な  $\{011\}\langle 100\rangle$  と  $\{110\}\langle 111\rangle$  すべりの組み合わせを考慮しても 4 つで、von Mises の条件を満足せず低温で  $\{013\}\langle 331\rangle$  すべりの活動が多結晶の変形には必要不可欠である。従って単結晶  $\text{MoSi}_2$  の  $\{013\}\langle 331\rangle$  すべりの CRSS の強い方位依存性の機構を理解し、CRSS の方位依存性を軽減かつその値を減少させることが必要であると考察している。 $\{013\}\langle 331\rangle$  すべりは CRSS の高い  $[001]$  方位近傍と CRSS の低い  $[001]$  から約  $90^\circ$  離れた方位でのみ観察され、両方位において  $1/2\langle 331\rangle$  転位の 2 つの完全転位  $1/2\langle 111\rangle$  と  $\langle 110\rangle$  への decomposition と、同じ方向のバーガース・ベクトルを有する部分転位への分解と  $\{110\}$  面上への欠陥の拡張 (dissociation) によって転位が不動化される。 $[001]$  方位ではこの機構により  $1/2\langle 331\rangle$  転位が不動化する頻度が高く、他の方位では低いことが  $\{013\}\langle 331\rangle$  すべりの CRSS の大きな方位依存性の一原因である。しかし、この転位不動化の機構に加え、 $1/2\langle 331\rangle$  転位の複雑な転位芯構造に対する理解が、 $\{013\}\langle 331\rangle$  すべりの CRSS の方位依存性を根本的に理解するうえで必要不可欠であると考察している。

第 4 章では、 $\text{MoSi}_2$  と同じ結晶構造を有し物理的性質が類似した  $\text{WSi}_2$  について活動するすべり系、変形応力の温度依存性とその変形機構を研究した結果を述べ、 $\text{MoSi}_2$  との差異について考察している。 $\text{WSi}_2$  は  $1100^\circ\text{C}$  以上の高温でのみ変形可能であり、 $\text{MoSi}_2$  と共通するすべり系の CRSS は  $\text{MoSi}_2$  のそれと比較してはるかに大きい。また、 $\text{MoSi}_2$  で観察された  $\{013\}\langle 331\rangle$  すべりの活動は不可能で、 $\text{MoSi}_2$  では活動しない  $\{001\}\langle 100\rangle$  すべりを観察している。このような差異は、 $\text{MoSi}_2$  と比較して  $\text{WSi}_2$  で非常に多く観察された as-grown の  $\{001\}$  面上の積層欠陥の存在によって、 $\{001\}\langle 100\rangle$  すべり以外のすべり系の CRSS が上昇し、積層欠陥を横切らない  $\{001\}\langle 100\rangle$  すべりの CRSS と同程度となったためと考察している。

第 5 章では、融点は  $1326^\circ\text{C}$  と低いものの、 $\text{MoSi}_2$  と同様の優れた耐酸化性を示し、立方晶 C1 型構造を有する  $\text{CoSi}_2$  の活動すべり系、変形応力の温度依存性とその変形機構について述べている。室温から  $1000^\circ\text{C}$  の範囲で活動する主すべり系  $\{001\}\langle 100\rangle$  すべりは C1 型構造を有する化合物の中で  $\text{CoSi}_2$  特有のすべり系であり、このすべり系の出現を  $\text{CoSi}_2$  における原子結合の特徴から理解できることを示している。このすべり系により生ずる独立なすべり系の数は 3 つであるため、2 次すべり系の  $\{111\}\langle 110\rangle$  と  $\{110\}\langle 110\rangle$  すべりが活動する  $500^\circ\text{C}$  以上の温度でのみ多結晶は変形可能となる事を明らかにしている。熱活性化の解析により、 $700^\circ\text{C}$  以下の 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、 $800^\circ\text{C}$  以上ではどのすべり系の CRSS ももはや温度には依存せず、いわゆる高温変形機構が働くことを明らかにしている。

第 6 章総括では本論文で得た結果を要約し、第 7 章では破壊靱性値の評価方法と異方性弾性論による転位の弾性エネルギーの計算方法を解説している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、一方向溶融凝固法により作製した  $\text{MoSi}_2$  基複相材の凝固組織と機械的性質、および  $\text{MoSi}_2$  を含む3つの遷移金属ダイシリサイド単結晶の機械的性質と変形機構を研究したもので、得られた結果を要約すると以下の通りである。

1. 粉末冶金法で作製した複相材の不十分な高温強度の一原因である粒界シリカ相を除去可能な一方向溶融凝固法により組織を制御した  $\text{MoSi}_2$  複相材料を作製し、その室温靱性と高温強度を測定して粉末冶金法で作製した複相材と比較し、一方向凝固法による複相化の成果と問題点を考察すると共に、今後の展望を示している。
2.  $1000^\circ\text{C}$  以上の高温でのみ変形可能と考えられていた  $\text{MoSi}_2$  単結晶が結晶方位を選択すれば、室温付近から変形することを見出している。さらに、新たに見出したすべり系も含めて5つのすべり系を同定し、そのCRSSの温度依存性を明らかにしている。4つのすべり系で観察した異常なCRSSの増加の機構を明らかにし、更に、多結晶の低温での変形に重要な役割を果たす  $[013] \langle 331 \rangle$  すべりのCRSSの大きな方位依存性の機構を詳細な実験結果を基に考察している。
3.  $\text{MoSi}_2$  と同じ結晶構造を有し物理的性質が類似した  $\text{WSi}_2$  で活動するすべり系、変形応力の温度依存性とその変形機構を明らかにし、 $\text{MoSi}_2$  と共通するすべり系のCRSSが  $\text{MoSi}_2$  のそれと比較して大きく、 $\text{WSi}_2$  でのみ活動する、また  $\text{WSi}_2$  では活動しないすべり系を見出し、これらの差異が  $\text{WSi}_2$  に非常に多い as-grown の (001) 面上の積層欠陥に起因することを明らかにしている。
4. 融点は  $1326^\circ\text{C}$  と低いものの、 $\text{MoSi}_2$  と同様の優れた耐酸化性を示し、立方晶 C1 型構造を有する  $\text{CoSi}_2$  の活動すべり系、変形応力の温度依存性とその変形機構を明らかにしている。特に、 $\text{CoSi}_2$  の主すべり系  $\{001\} \langle 100 \rangle$  は C1 型構造を有する化合物の中で特有であり、 $\text{CoSi}_2$  の原子結合の特徴を基にその出現が理解できることを示唆している。

以上、要するに、本論文は超高温構造材料の候補材料である遷移金属ダイシリサイドに工業的ならびに学術的な立場から着目し、その機械的性質と変形機構を探究したもので、得られた成果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成8年1月29日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。