

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2014

課題番号：26630346

研究課題名(和文)脆性ハードマテリアルの低温変形能 - 微小体積素片のみに現れる新規な材料物性

研究課題名(英文) Low-temperature deformability of brittle materials - New materials properties that can appear only for small volumes

研究代表者

乾 晴行 (INUI, HARUYUKI)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30213135

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：6H多形のSiC単結晶を唯一のすべり系である底面aすべりが活動する方位で圧縮すると、バルクでは最低でも1000℃の変形温度が必要であるが、ミクロンオーダーのマイクロピラー試験片では5 GPa程度の非常に高いCRSS値を伴って室温でも底面aすべりの活動が可能である。試験片サイズをサブミクロンオーダーまで小さくしても、そのCRSSは殆ど試験片サイズに依存せず一定値を示すことである。遷移金属シリサイドでも同様に低温変形能が観察された。これらの事実は、(1)バルクとは異なる新規で特異な変形機構が低温(室温を含む)で働いており、(2)このCRSSは転位の核生成応力そのものである可能性を示唆している。

研究成果の概要(英文)：Plastic deformation is observed by slip along the a-axis direction on basal planes even at room temperature when the specimen size is small of the order of micron meters in single crystals of 6H-SiC, in which high temperatures, at least 1000 °C, are usually needed to induce plastic deformation in bulk specimens. In micropillar specimens, basal slip is observed to occur accompanied by a very high critical resolved shear stress (CRSS) above 5 GPa. Of significance to note is that these CRSS values do not depend much on specimen size up to sub-micron meters. Room temperature deformation was similarly observed in transition-metal silicides. These facts may indicate that (1) a deformation mechanism different from that observed in bulk at high temperatures can operate in micropillars at low temperatures and that (2) the observed CRSS values correspond to the nucleation stress for dislocations responsible for the new deformation mechanism.

研究分野：材料物性

 キーワード：協調的原子集団励起 プラストン マイクロピラー 試験片サイズ依存性 臨界体積 転位 核生成  
収縮転位

### 1. 研究開始当初の背景

SiC や遷移金属シリサイドなどに代表される硬質 (Hard) 材料は、その名の通り非常に高い強度をもち、複合材料の強化相としてだけでなく、それ自身も超高温材料として期待されている。実用上の問題はその脆さにあり、硬質材料の変形開始温度は 1000 近傍にも達する場合が多く、それ以下の温度では変形能を全く示さない。これは、このような材料における転位運動がパイエルス機構に支配され、変形に熱活性化過程が必要なためである。しかし、最近の我々のマイクロピラー試験片を用いた研究から、変形開始温度が 1000 を超える多くの硬質材料でバルクでは発現しない低温変形能が存在することが明らかとなりつつあり、その活動応力にはバルク試験片の実験では明らかにできない特異な試験片サイズ依存性があることが明らかとなってきた。すなわち、6H 多形の SiC 単結晶を唯一のすべり系である底面  $a$  すべりが活動する方位で圧縮すると、バルクでは最低でも 1000 の変形温度が必要であるが、ミクロンオーダー (1~10 $\mu\text{m}$ ) のマイクロピラー試験片では数 GPa オーダーの非常に高い臨界せん断応力 (CRSS) を伴って室温でも底面  $a$  すべりの活動が可能となる。興味深いのは、試験片サイズをサブミクロンオーダー (500-800nm) まで小さくしても、その CRSS は殆ど試験片サイズに依存せず一定値を示すことである。低温変形能が非常に高い応力レベル (数 GPa オーダー) で起こり、CRSS が殆ど試験片サイズに依存しないという事実は、(1)バルクとは異なる新規で特異な変形機構が低温 (室温を含む) で働いており、(2) この CRSS は転位の核生成応力そのものであり、転位移動の活性化体積と同等あるいはそれより少し小さな転位核生成の臨界体積が存在する可能性を示唆している。このような核生成臨界体積内では原子が協調的励起を受けている可能性が高く、その臨界体積は微小な試験片体積で高い応力レベルの実験ができるマイクロピラー試験片によってはじめて実験的に評価できる可能性が高く、破断が先行するバルクでは発現しない新規な力学物性である「脆性硬質材料の低温変形能」をそのメカニズムとともに転位核生成の臨界体積 (活性化体積) という新規な観点から説明すべく、本研究の着想に至った。

### 2. 研究の目的

SiC や遷移金属シリサイドなどに代表される硬質材料は、その名の通り非常に高い強度をもち、複合材料の強化相としてだけでなく、それ自身も超高温材料として期待されている。実用上の問題はその脆さにあり、硬質材料の変形開始温度は 1000 近傍にも達する場合が多く、それ以下の温度では変形能を全く示さない。しかし、最近の我々のマイクロピラー試験片を用いた研究から、このような硬質材料でバルクでは発現しない低温変形

能が存在することが明らかとなりつつある。本研究では、SiC、遷移金属シリサイド単結晶を用いて、破断が先行するバルクでは発現しない新規な力学物性である「脆性硬質材料の低温変形能」をそのメカニズムとともに転位核生成の臨界体積 (活性化体積) という新規な観点から説明することを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、SiC に加えバルクでの変形開始温度が系統的に変化する遷移金属シリサイド (VSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>) 単結晶を供試材として選定し、マイクロピラー試験から低温変形能における CRSS の試料サイズ依存性、低温変形能が出現する臨界試料サイズを求め、TEM, SEM, 放射光実験設備にマイクロピラー変形治具を組み込んだ動的マイクロピラー変形実験および第一原理局所格子安定性解析から転位核生成の核サイズの解明を試みる。特に、(1) CRSS の特異な試料サイズ依存性、低温変形能出現の臨界試料サイズは何により決定されるか、(2) 力学的に不安定な「協調的に励起された原子集団の体積」が転位核になる場合、その核のサイズは何により決定されるのか、を実験的に解明して、バルク試料では評価し得ない新規な力学物性パラメータである核生成臨界体積の物理的意味を解明し、プラストン、つまり「協調的に励起された原子集団の体積」として転位核生成の学術的記述を試みる。

### 4. 研究成果

6H 多形の SiC 単結晶を唯一のすべり系である底面  $a$  すべりが活動する方位で圧縮すると、バルクでは最低でも 1000 の変形温度が必要であるが、ミクロンオーダー (1~10 $\mu\text{m}$ ) のマイクロピラー試験片では 10-15GPa 程度の非常に高い降伏応力を伴って室温でも底面  $a$  すべりの活動が可能である (図 1)。底面すべりが活性化しない六方晶  $a$  軸方向から圧縮しても、マイクロピラー試験片では室温でも 15-20GPa 程度の非常に高い降伏応力を伴って柱面  $a$  すべりの活動により変形能が生じた (図 2)。興味深いのは、試験片サイズをサブミクロンオーダーまで小さくしても、その降伏応力は殆ど試験片サイズに依存しないことである (図 3)。降伏応力を観察されたすべり系に対する臨界せん断応力 (CRSS: Critical Resolved Shear Stress) に変換してある。底面すべりおよび柱面すべりの CRSS はそれぞれ 5.2 GPa, 5.5 GPa と見積もることができる。バルク試料では塑性変形は 1000 以上の高温でしか観察されないが、この高温での CRSS 値の室温での外挿値は、マイクロピラー試験で観察された室温での CRSS 値よりも遥かに高く、バルク試料の高温変形での変形メカニズムとは異なるメカニズムで、マイクロピラー試料が変形している可能性が高い。実際に変形試料を透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) 観察すると、

バルク試料では転位分解を伴ったグライド・セット転位として転位運動が行われるものの、マイクロピラー試料では転位分解が観察されない転位が多数存在し、シャッフル・セット転位として転位運動が行われているものと考えられる。即ち、マイクロピラー試験で観察された CRSS 値は、シャッフル・セット転位の転位核生成応力そのものであり、ミクロンオーダー(1~10 $\mu\text{m}$ )の範囲ではそれほど試験片サイズに依存しないことが明らかとなった。

遷移金属シリサイドでも同様に低温変形能が観察された。C40 型結晶構造を持つ遷移金属シリサイド NbSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub> はいずれも、バルク試料では 500 を越える高温でのみ塑性変形が起こり、観察されるすべり系は a 転位の運動を伴う底面すべりのみである。この底面すべりが活動できるように底面を圧縮軸から 45 度傾けて変形すると、すべての C40 型遷移金属シリサイドで室温でも塑性変形が観察された(図 4)。また、C11b 型遷移金属シリサイド MoSi<sub>2</sub> でも、バルク試料では室温で変形能を示さないすべり系が活動する試料方位で室温変形能が観察された。マイクロピラー試験片で観察された各すべり系に対する CRSS を試料サイズの関数としてプロットすると、MoSi<sub>2</sub> ではすべり系に依存して、また、C40 型遷移金属シリサイドではシリサイドに依存して、異なる CRSS の試験片サイズ依存性が観察された(図 5)。基本的には、バルクでの CRSS 値が大きいほど CRSS の試料サイズ依存性は小さくなる傾向がある。これは、CRSS の試料サイズ依存性は、変形前に試料内に存在した片持ち(single-arm)転位源のサイズの試料サイズ依存性によると考えられる。即ち、SiC とは少し異なり、遷移金属シリサイドの変形メカニズムは、バルクと同じであり、マイクロピラーの変形では、転位の核生成により変形が生じるのではなく、予め存在する転位を利用して、その増殖により変形が起こるものと考えられる。唯一の例外は、C40 型遷移金属シリサイド CrSi<sub>2</sub> である。このシリサイドはバルク試料では特に変形開始温度が高く、シンクロシア機構という連続した 2 枚の底面でのすべりを伴う特殊な変形機構で変形することが知られている。この高温での CRSS 値の室温での外挿値は、マイクロピラー試験で観察された室温での CRSS 値よりも遥かに高く、バルク試料の高温変形での変形メカニズムとは異なるメカニズムで、マイクロピラー試料が変形している可能性が高い。実際に変形試料を TEM 観察すると、バルク試料とは異なり、マイクロピラー試料では変形は 1 面の底面で行われており、明らかにシンクロシア機構とは異なる、通常の変形機構で変形することが明らかになった(図 6)。この場合、底面すべりの CRSS の試料サイズ依存性は非常に小さく、マイクロピラー試験で観察された CRSS 値は、転位核生成応力そのものであ

る可能性が非常に高い。

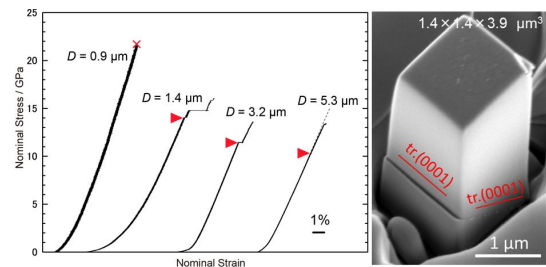


図 1. 圧縮軸が a 軸方向から 45 度傾いた SiC 単結晶マイクロピラーの応力 - 歪曲線と変形試料の外観。

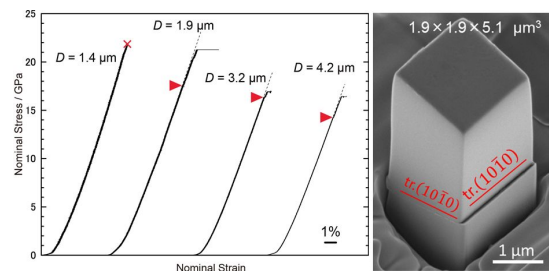


図 2. 圧縮軸が a 軸方向の SiC 単結晶マイクロピラーの応力 - 歪曲線と変形試料の外観。

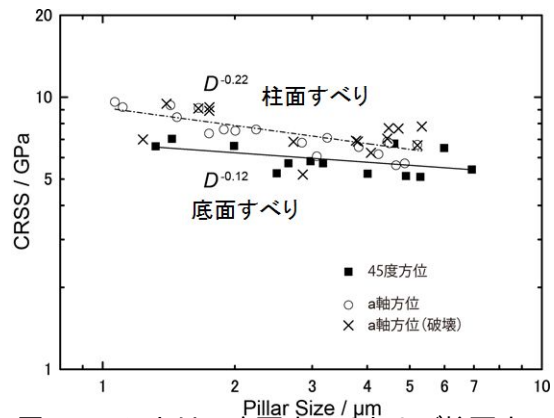


図 3. SiC における底面すべりおよび柱面すべりの CRSS の試料サイズ依存性。

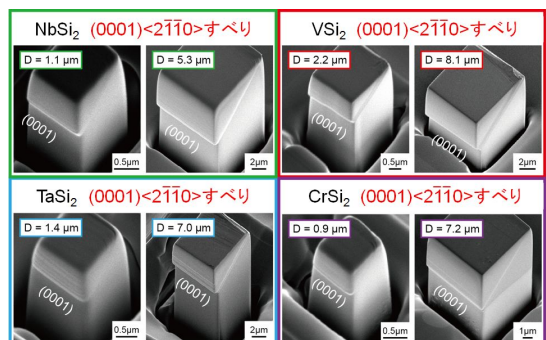


図 4. 圧縮軸が a 軸方向から 45 度傾いた C40 型遷移金属シリサイド単結晶マイクロピラーの変形試料の外観。

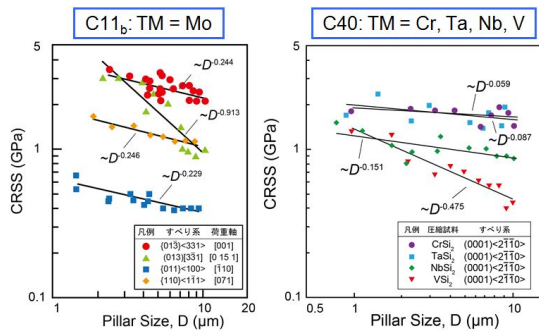


図 5. (a) C11<sub>b</sub> 型遷移金属シリサイド MoSi<sub>2</sub> 単結晶および(b) C40 型遷移金属シリサイド単結晶の各すべり系の CRSS の試料サイズ依存性.

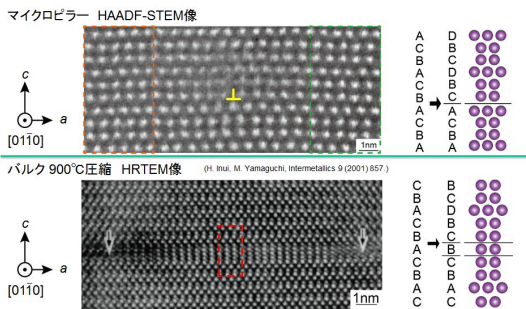


図 6. 40 型遷移金属シリサイド CrSi<sub>2</sub> 単結晶の a 転位の転位芯構造 ;(a)マイクロピラー試料, (b)バルク試料.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

1. V. Paidar, M. Čák, M. Sob and H. Inui, Planar Defects and Dislocations in Transition-Metal Disilicides, *Intermetallics*, 査読有, Vol. 58(2015), 43-49.

DOI:10.1016/j.intermet.2014.11.003

2. Norihiko L. Okamoto, Daisuke Kashioka, Tetsuji Hiratoh, and Haruyuki Inui, Specimen- and Grain-Size Dependence of Compression Deformation Behavior in Nanocrystalline Copper, *International Journal of Plasticity*, 査読有, Vol. 56(2014), 173-183.

DOI: 10.1016/j.ijplas.2013.12.003

3. Norihiko L. Okamoto, Masahiro Inomoto, Hiroki Adachi, Hiroshi Takebayashi, and Haruyuki Inui, Micropillar Compression Deformation of Single Crystals of the Intermetallic Compound -FeZn13, *Acta Materialia*, 査読有, Vol. 65(2014), 229-239.

DOI: 10.1016/j.actamat.2013.10.065

4. Masahiro Inomoto, Norihiko L. Okamoto, and Haruyuki Inui, Compression of Single-Crystal Micropillars of the Intermetallic Phase in the Fe-Zn System, *Advanced Materials Research*, 査読有, Vol.

922(2014), 264-269.

DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.922.264

[学会発表](計 15 件)

1. 道下 勝太, 岡本 範彦, 乾 晴行, GA 鋼板めっき被膜を構成する Fe-Zn 系金属間化合物単相/複相マイクロ試料の塑性・破壊挙動解析, 日本金属学会春期(第 156 回)大会, 2015 年 3 月 18 日-20 日, 東京大学.

2. 陳 正昊, 岡本 範彦, 乾 晴行, L12 型 Co3(Al,W)の単結晶マイクロピラー圧縮試験, 日本金属学会春期(第 156 回)大会, 2015 年 3 月 18 日-20 日, 東京大学.

13. 新貝 康晴, 岸田 恭輔, 乾 晴行, 硬質材料単結晶マイクロピラーの圧縮変形挙動, 日本金属学会春期(第 156 回)大会, 2015 年 3 月 18 日-20 日, 東京大学.

4. S. Nakatsuka, K. Kishida, H. Inui, Micropillar Compression of MoSi<sub>2</sub> Single Crystals, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2014 年 11 月 30 日-12 月 5 日, Boston, MA, U.S.A.

5. Hirotaka Matsunoshita, Kosuke Fujiwara, Yuta Sasai, Yuichiro Kondo, Kyosuke Kisida, Haruyuki Inui, Microstructures and Mechanical Properties of MoSi<sub>2</sub> / Mo5Si3 / Mo5Si3C Ternary Eutectic Composite, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2014 年 11 月 30 日-12 月 5 日, Boston, MA, U.S.A.

6. Vaclav Paidar, Miroslav Čak, Mojmir Sob, Haruyuki Inui, Structure of Planar Defects and Their Impact on Dislocation Core Configurations in Transition-Metal Disilicides, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2014 年 11 月 30 日-12 月 5 日, Boston, MA, U.S.A.

7. Norihiko L. Okamoto, Masahiro Inomoto, Haruyuki Inui, Micropillar Compression Deformation of Single Crystals of Fe-Zn Intermetallic Compounds Constituting the Coating Layer of Galvannealed Steels, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2014 年 11 月 30 日-12 月 5 日, Boston, MA, U.S.A.

8. 岡本 範彦, GA 鋼板のめっき被膜を構成する Fe-Zn 系金属間化合物の結晶構造と力学特性, 日本金属学会秋期(第 155 回)大会, 2014 年 9 月 24 日-26 日, 名古屋大学.

9. 新貝 康晴, 中塚 怜志, 中原 基希, 岸田 恭輔, 乾 晴行, 6H-SiC 単結晶マイクロピラーの圧縮変形挙動, 日本金属学会秋期(第 155 回)大会, 2014 年 9 月 24 日-26 日, 名古屋大学.

10. 道下 勝太, 岡本 範彦, 乾 晴行, Fe-Zn 系金属間化合物複相マイクロピラーの圧縮試験その場観察, 日本金属学会秋期(第 155 回)大会, 2014 年 9 月 24 日-26 日, 名古屋大学.

11. 松本 淳史, 岸田 恭輔, 乾 晴行, Ti3Al 単結晶マイクロピラーの圧縮試験, 日本金

属学会秋期(第 155 回)大会, 2014 年 9 月 24 日-26 日, 名古屋大学.

12. 中塚 怜志, 岸田 恭介, 乾 晴行, C11b 型および C40 型遷移金属ダイシリサイド単結晶のマイクロピラー圧縮変形, 日本金属学会秋期(第 155 回)大会, 2014 年 9 月 24 日-26 日, 名古屋大学.

13. H. Inui, Plasticity of Transition-Metal Silicides with C11b and Its Derivative Structures at Different Length Scales, Czech-Japanese Workshop on High-Temperature Intermetallics, 2014 年 9 月 13 日-16 日, Brno, Czech.

14. Haruyuki Inui, Single crystal mechanical properties of complex materials, Compositionally Complex Alloys 2014, 2014 年 7 月 15 日-2014 年 7 月 18 日, Munich, Germany.

15. H. Inui, Micropillar Compression Testing as a Vehicle to Understand Deformation Behavior and Mechanism of Materials, International Workshop on Deformation, Damage and Life Prediction of Structural Materials, 2014 年 6 月 23 日-24 日, Tsukuba, Japan.

〔図書〕(計 0 件)  
該当なし

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)  
該当なし  
取得状況(計 0 件)  
該当なし

〔その他〕  
ホームページ等  
<<http://imc.mtl.kyoto-u.ac.jp/>>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

乾 晴行 (INUI HARUYUKI)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 30213135

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし