

脆性硬質材料におけるプラストンの活性化

岸田 恭 輔¹⁾ 乾 晴 行²⁾

1. はじめに

半導体材料，セラミックス材料，金属間化合物材料などの結晶性材料は非常に高強度ではあるが，多くの場合一般的な変形条件では室温付近で脆性的な性質を示す，いわゆる脆性硬質材料である⁽¹⁾⁻⁽³⁾．これらの脆性硬質材料は，様々な構造用金属材料中に析出物として形成した場合にも材料全体の脆化を引き起こすことが多いため，しばしば忌み嫌われる存在として扱われてきた．一方最近の研究により，ステンレス鋼や新規構造材料の候補であるハイエントロピー合金において，適切な組織形態で析出させることでバランスに優れた力学特性を発現しうることが報告されるようになり，これらの合金系を中心に強化相としての脆性硬質材料が注目を集めるようになっている⁽⁴⁾⁽⁵⁾．これら脆性硬質材料の力学特性の理解には，複雑な結晶中の転位をはじめとする塑性変形の担い手(プラストン: *Plaston*)の理解が必要であると考えられるが，その詳細についてはいまだ不明な点が多い．その理由の一つとして，これら結晶のバルク材においては，プラストンの活性化のために必要な応力が，マイクロクラックなどの微小欠陥を起点とする破壊応力よりも高く，塑性変形の導入が困難であることが考えられる．近年，このような微小欠陥に起因した塑性変形導入の困難さに関してはミクロンサイズの微小単結晶試験片を用いることで回避でき，脆性硬質材料においても室温近傍で塑性変形能を示す場合があることが明らかにされてきた⁽⁶⁾⁻⁽¹²⁾．以下では，脆性硬質材料の例として6H型SiC⁽¹⁰⁾とFe-Cr系 σ 相⁽¹²⁾をとりあげ，それらにおける室温でのプラストンの活性化について詳述する．

2. 6H型SiC

六方晶多形のSiC(4H型，6H型)は，バルクサイズの単結晶の一軸圧縮試験では550°C以上の高温域においてのみ底面 a すべりの活動により塑性変形し，底面すべり以外の変形モードは活動しないことが知られている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾．また底面 a すべりを担う転位は高温域では2本のショックレー部分転位に分解したいわゆるグライド・セット転位として運動することが明らかにされている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾．このような6H型SiC(空間群: $P6_3/mc$ ， $a=0.31$ nm, $c=1.51$ nm)についてミクロンサイズの四角柱形状微小単結晶試験片(マイクロピラー試験片，正方形断面の辺の長さ $L=1\sim 7$ μm)を作製し，底面 a すべりが活動する方位(底面45°方位)で圧縮したところ，室温においても底面 a すべりによる塑性変形が可能であることがわかった(図1(a))．底面 a すべりの臨界分解せん断応力(CRSS)は5 GPa以上の非常に高い値をとり，軟質な面心立方金属や体心立方金属で報告されているような顕著な試験片サイズ依存性は見られない(図1(b))．また底面を運動する a 転位は，バルク材の高温変形後にみられる部分転位に分解したグライド・セットとは様相が大きく異なり，らせん方向に強く配向した完全転位であることがわかった(図2)．これまでに報告されている高温変形時のCRSSの温度依存性と室温マイクロピラー試験で得られたCRSSの値を比較してみると，室温でのCRSS値は高温変形時のCRSSの温度依存性の外挿から推定される値よりもはるかに低い値となっており，室温でのCRSSを決定する熱活性化過程が高温変形時のものとは全く異なっていることがわかる(図3)．さらに1300°Cで約7%の圧縮変形後のバルク単結晶試料から作製したマイクロピラーを室温にて再圧縮試験しても応力-ひずみ

* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻，京都大学構造材料元素戦略研究拠点；1)准教授，2)教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町) Activation of *Plaston* in Hard and Brittle Materials; Kyosuke Kishida* and Haruyuki Inui**(*Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto. **Center for Elements Strategy for Structural Materials (ESISM), Kyoto University, Kyoto)
Keywords: *plaston, hard and brittle materials, dislocations, zonal dislocations, micropillar compression*
2022年7月25日受理[doi:10.2320/materia.61.837]

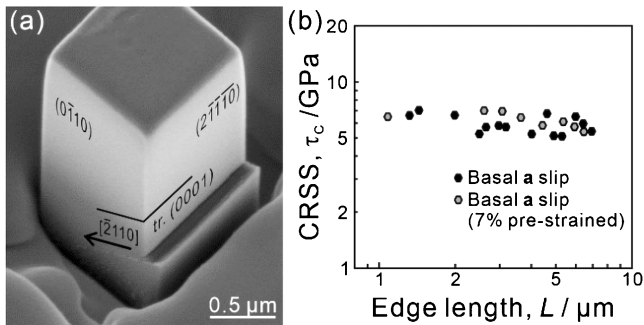


図1 6H型SiC単結晶マイクロピラーの室温圧縮変形。(a)変形後試料の外観、(b)底面aすべりのCRSSのサイズ依存性。

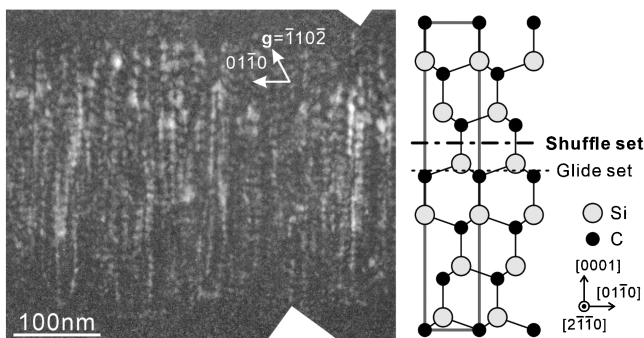


図2 6H型SiC単結晶マイクロピラー中で活動する底面a転位($b=1/3[2\bar{1}10]$)のウィークビーム像。

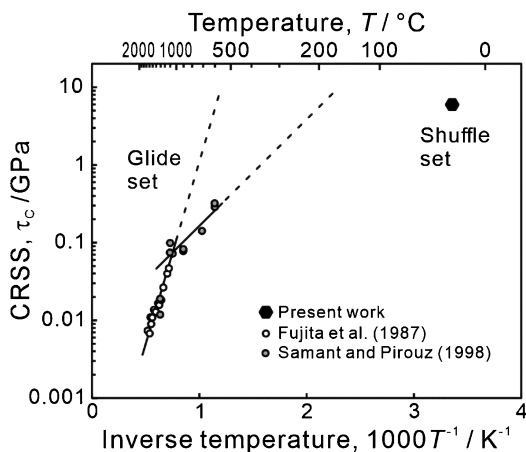


図3 6H型SiCの単結晶マイクロピラーの室温圧縮により得たCRSSと高温変形時のCRSSとの比較。

曲線の様相やCRSSの値にほとんど変化がなかったことから、高温で導入されたグライド・セット転位は室温ではすべり運動できず転位源とならないことも明らかとなった⁽¹⁰⁾。これらの結果から、6H型SiCの室温単結晶マイクロピラー圧縮において活性化されたプラストンはシャッフル・セット転位であり、実験により得たCRSSの値は試料表面でのシャッフル・セット転位(プラストン)の核生成に必要な応力に相当すると結論付けられる。

3. Fe-Cr系σ相

ステンレス鋼や耐熱鋼中の析出物としてしばしば観察されるσ相化合物は、その複雑な結晶構造のため脆性的であると考えられてきた。σ相の結晶構造は正方晶D8_b型(空間群： $P4_2/mnm$, $c/a \sim 0.5$)で、単位格子内に含まれる30個の原子が5種類の異なる原子サイトを占めている(図4(a))⁽¹⁵⁾。代表的なσ相であるFe-Cr系σ相では5種類の原子サイトはすべてFe原子とCr原子により混合占有されているため、実質的にはβ-Uの結晶構造である正方晶A_b型と等価な構造である。またD8_b/A_b型構造は3種の原子層(A, B, C層)がc軸方向にACBCの順で積層した構造と記述でき、これらの3種の原子層のうち同じカゴメ型原子配置をとるA, B層(以下ではAカゴメ層, Bカゴメ層と呼ぶ)はc軸周りに互いに90度の回転関係にある(図4(b))。D8_b/A_b型構造を有する結晶の塑性変形挙動に関しては、β-Uにおいて{110}[001]すべりが主として活動する⁽¹⁶⁾ことが報告され、またそのすべり変形を担う転位としてZonal転位という特異な転位のモデルがKronbergにより提案されている⁽¹⁷⁾。Zonal転位モデルでは2枚の平行なすべり面により定義されるShear Zoneと呼ばれる領域内において、転位が完全に通過することによりAカゴメ層だった原子層の原子配列がBカゴメ層のものへと変化する(またその逆の変化も起こる)ように、転位芯部分において協調的原子移動が生じていると考えられている。しかしながら、これまでそのモデルの実験的検証は全く行われていなかった。このようなD8_b/A_b型構造を有する結晶において活動する転位の詳細を明らかにするため、Fe-50at%Cr組成を有するσ相単相多結晶試料からFe-Cr系σ相の単結晶マイクロピラーを作製し、圧縮試験と転位組織観察を行った⁽¹²⁾。荷重軸方位 $[5\bar{6}11]$ を有する単結晶マイクロピラーを室温にて圧縮変形したところ、β-Uの主要な変形モードと同じ $(1\bar{1}0)[001]$ すべりの室温での導入に成功した(図5)。変形後の試料中に存在する $(1\bar{1}0)$ 上の

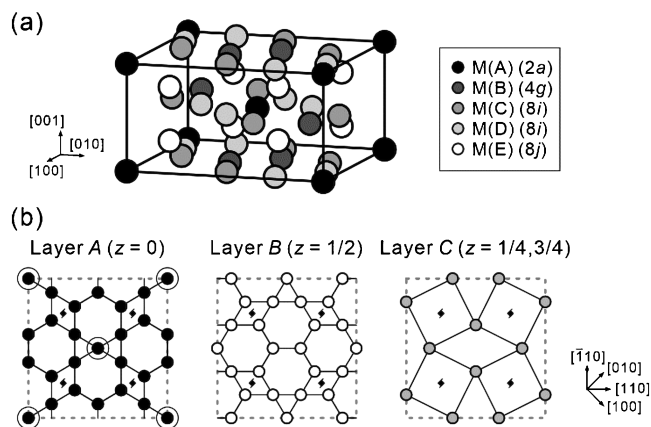


図4 (a) Fe-Cr系σ相の結晶構造ならびに(b)3種の原子層の原子配列。

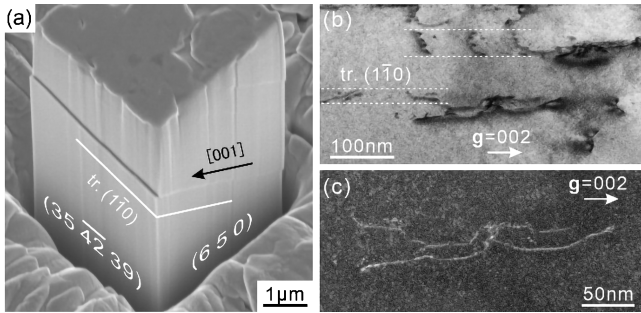


図5 Fe-Cr系 σ 相単結晶マイクロピラーの室温圧縮変形組織. (a) SEM像, (b) TEM明視野像, (c) ウィークビーム像.

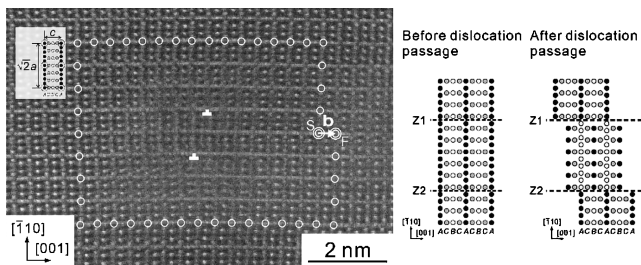


図6 Fe-Cr系 σ 相中の $(1\bar{1}0)[001]$ 刃状転位の転位芯部分の高分解能STEM像.

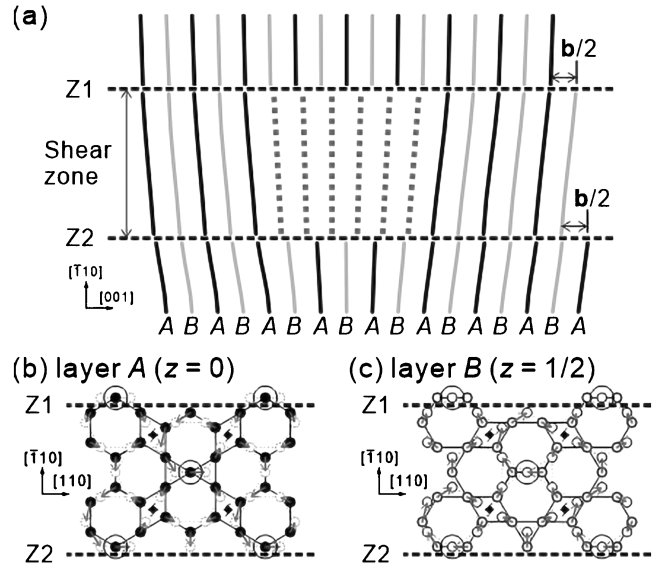


図7 Fe-Cr系 σ 相中の $\{110\}[001]$ 刃状転位のZonal転位モデル. (a) Shear zone内の転位芯近傍での層構造の変化(A, Bカゴメ層のみ表示), (b) A, Bカゴメ層内における原子移動モデル.

4. おわりに

$[001]$ 刃状転位の転位芯構造の高分解能走査透過電子顕微鏡観察により、完全転位のバーガースベクトル \mathbf{b} が $[001]$ であること、また $(1\bar{1}0)$ すべり面に対してほぼ垂直な方向に約1 nmほど離れた位置にあたかも2本の部分転位(バーガースベクトルはともに $1/2[001]$ に相当)が並んで存在しているように見える転位芯構造をとっていることがわかった(図6)。仮に通常の転位のように1枚のすべり面上で1本の $1/2[001]$ 部分転位がすべり運動した場合を考えると、その部分転位の後ろには積層欠陥(Aカゴメ層とBカゴメ層がすべり面で接する構造を持つ面欠陥)が形成されるはずであるが、転位芯の外側の領域ではそのような積層欠陥の形成は認められない。これらの結果により、Fe-Cr系 σ 相中で室温において活動する $(1\bar{1}0)[001]$ 転位が、2枚の原子面の間(Shear zone)に存在する転位芯部分での協調的原子移動を伴うタイプの転位、すなわちZonal転位であることが実証できた。さらに詳細に転位芯構造を見ていくと、Kronbergにより提案されたZonal転位モデル⁽¹⁷⁾とは(1)Shear zoneを規定する2枚のすべり面の位置と(2)Shear zoneの高さ(2枚のすべり面間の距離)が異なることが明らかとなったことから、観察結果を基にZonal転位の転位芯構造を再現しうる協調的原子移動モデルを新たに提案した(図7)。新しいモデルはKronbergモデルにおいて考えられていたカゴメ層間の原子移動を必要とせず、すべての原子移動がそれぞれのカゴメ層内でのみ協調的起こるタイプのものであり、Kronbergモデルよりもはるかに容易に起こりうるモデルであると考えられる。

脆性硬質材料である6H型SiCとFe-Cr系 σ 相において室温で活動可能なプラストンとその活性化のためのCRSSを、単結晶マイクロピラー圧縮試験法により同定した例を紹介した。いずれも従来法では同定が非常に困難なものであり、微小機械試験法が脆性硬質材料の室温力学特性の調査に非常に有効な手法であることがわかる。特にFe-Cr系 σ 相において、多くの原子の協調的移動を伴うタイプの特異な転位、Zonal転位の活動を世界で初めて実験的に確認できたことは、特筆すべき成果である。今後、同様の微小機械試験法を他の脆性硬質材料に対しても適用することで、脆性硬質材料全般の塑性変形機構の解明が進むとともに、得られた知見をもとにした脆性硬質材料の有効利用策の確立が大いに期待できる。本研究をご支援いただいた文部科学省およびその委託研究先・京都大学構造材料元素戦略研究拠点(ESISM)に感謝いたします。

文 献

- (1) 日本金属学会編：結晶の組成，丸善，(1977).
- (2) 山口正治，乾 晴行，伊藤和博：金属間化合物入門，内田老鶴圃，(2004).
- (3) 坂 公恭：結晶転位論-鉄から窒化ガリウムまで-，丸善出版，(2015).
- (4) C. H. Shek, D. J. Li, K. W. Wong and J. K. L. Lai: Mater. Sci. Eng. A, **266**(1999), 30-36.
- (5) Y. H. Jo, W. M. Choi, D. G. Kim, A. Zargarani, K. Lee, H. Sung, S. S. Sohn, H. S. Kim, B. J. Lee and S. Lee: Mater. Sci. Eng. A, **743**(2019), 665-674.
- (6) J. Michler, K. Wasmer, S. Meier, F. Östlund and K. Leifer: Appl. Phys. Lett., **90**(2007), 043123.

