二 硼 化 チ タ ン 単 結 晶 の 高 温 硬 度

中野喜久男* 松原弘美* 井村 徹**

Kikuo Nakano, Hiromi Matsubara and Toru Imura : High Temperature Hardness of TiB_2 Single Crystals. The Knoop hardness measurements from room temperature to 1100°C were made on $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$ and $\{11\bar{2}0\}$ planes of TiB_2 single crystals grown from iron, cobalt and nickel solutions. Changes in hardness anisotropy with temperature, the temperature dependence of the thermal softening coefficient, and the influence of the solvent on the hardness were discussed.

(Received May 6, 1976)

I. 緒 言

二硼化チタン(TiB_2)は常温および高温における曲げ強度、ヤング率、および硬度が大きく、いずれも硼化物中ではトップクラスに位置していて、常温および高温における構造材料としてすぐれている。

この物質の機械的強度については従来主として焼結試料について、常温⁽¹⁾⁽²⁾および高温⁽¹⁾⁽³⁾における曲げ強度、常温⁽⁴⁾⁽⁵⁾および高温⁽⁵⁾⁽⁶⁾の硬度が、単結晶体については常温⁽⁷⁾⁽⁹⁾および高温⁽¹⁰⁾硬度等が研究されてきた。

単結晶を用いた硬度の研究は、Lynch ら⁽⁷⁾が電気アークを用いたペルヌーイ法で育成した試料について常温における Knoop 硬度を測定したのが最初である。彼らは結晶の不完全性、圧子の方向、測定表面のエッチング、圧子に加える荷重および試料の annealing 等による硬度への影響について研究した。その後 Mersol ら⁽⁸⁾は同様の方法で育成した TiB_2 単結晶表面につけた圧痕のまわりの迂り線の観察から、圧子が結晶に作用した時の常温における迂り系を推定した。また我々はさきに鉄、コバルトおよびニッケル溶液から育成した単結晶の常温⁽⁹⁾における、また鉄溶液から育成した単結晶の高温⁽¹⁰⁾における硬度について報告した。

本研究においては鉄、コバルトおよびニッケル溶液から育成した単結晶の常温から 1100°C までの Knoop 硬度を測定し、硬度の異方性とその温度変化、硬度の温度依存性および硬度の結晶育成方法によるちがいを等について検討する。

II. 実 験 方 法

1. 試料の作成方法

鉄、コバルトおよびニッケル溶液から育成した単結晶⁽¹⁸⁾(外径: $2\sim 3\text{ mm}$)の中から結晶表面が平滑で、整った六角形状をした結晶および柱面を現わしているものを各溶媒ご

とに $10\sim 12$ 個ずつ選び出し、ダイヤモンド付ワイヤーカッターで切断して $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$ および $\{11\bar{2}0\}$ 面の出ている試料をつくり出し(それぞれの面ごとに $3\sim 4$ 個ずつ用意する)、アクリル樹脂中に埋込んで、それぞれの面を研磨した。研磨は $15, 9, 6, 3$ および 1μ の粒径のダイヤモンドペーストで逐次行い、最後は鏡面に仕上げた。研磨した試料を有機溶媒の中へ入れ、アクリル樹脂を溶かして硬度測定用単結晶試料を得た。

2. 測定方法

硬度は $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$ および $\{11\bar{2}0\}$ 面について Knoop ダイヤモンド圧子を用いて測定した。 $\{0001\}$ 面においては圧子の長軸が $\langle 12\bar{1}0 \rangle$ および $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向の場合について、 $\{10\bar{1}0\}$ 面では $[0001]$ および $\langle 12\bar{1}0 \rangle$ 方向について、 $\{11\bar{2}0\}$ 面では $[0001]$ および $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向についてそれぞれ測定した。測定は常温(20°C)、 $250, 500, 750, 1000$ および 1100°C の温度で行い、それぞれの温度においては同一圧痕面および方向について $3\sim 6$ 箇所ずつ測定し、その平均値および標準偏差を出した。温度測定には Pt(94)/Rh(6)-Pt(70)/Rh(30) サーモカップルを用い、熱電対の測定誤差は最大見積って 400°C の場合 7°C であり、 1100°C の場合 3°C であった。

高温硬度測定は、試料をモリブデン製の試料ホルダーに固定し、日本光学製 HT-5 型高温微小硬度計を用い、真空中($1\sim 2\times 10^{-5}\text{ mmHg}$)で、圧子に加える荷重は 100 g 、荷重保持時間は 15 sec の条件で行った。

硬度測定試料をダイヤモンドペーストで機械研磨した場合の表面加工硬化の測定硬度に及ぼす影響を調べるために、鉄溶液から育成した TiB_2 単結晶の $\{0001\}$ 面を研磨し、エッチングして硬度の変化を調べた。その結果エッチングの前と後で硬度にほとんど差のないことが示された。したがって以後の硬度測定は機械研磨したままの試料について行った。

* 名古屋工業技術試験所 (Government Industrial Research Institute Nagoya, Nagoya)

** 名古屋大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

3. 試料の組成分析

試料の B/Ti の原子比および不純物の量を求めるために、硬度測定後の試料について X 線マイクロアナライザー (EPMA) による組成分析を行った。分析測定は島津製作所製の EMX-SM 型装置 (豊田中央研究所) を用い、各試料について任意の 5 箇所について行い、その平均値を出した。測定した元素は主成分の Ti, B および主要不純物である Fe, Co, Ni, Al および Si 等である。B の K_{α} 特性 X 線は超軟 X 線であるため、B を EPMA で精度よく定量することは困難である。そこで各試料につき Ti を定量し、残りを B とした。そのため不純物元素の量が B 元素の重量濃度の誤差となるため、主要不純物は別途測定した。Ti の定量には 100.0% Ti の標準試料を用いた。

不純物の分析結果では、鉄溶液から育成された TiB_2 単結晶については Fe, Co および Ni 元素はいずれも 0.01 wt% 以下また Al, Si 元素は ~ 0.01 wt% であり、コバルト溶液から育成されたものでは Co および Al 元素は約 0.01 wt%, ニッケル溶液から育成されたものでは Ni 元素は約 0.05 wt%, Al 元素は約 0.01 wt% であった。なお本分析においては吸収補正, 原子番号補正および励起補正等を行った⁽¹¹⁾。

主成分分析より求められる原子比の誤差 (ΔX) は計算によると TiB_2 組成の場合, $\Delta X = 0.044 \sim 0.05$ である。すなわち誤差を表示した化学式として $\text{TiB}_{2 \pm 0.05}$ とかける。

III. 硬度測定結果

各硬度測定面当り 3~4 個の試料で測定を行ったが、以下に列挙する測定結果はそれらのうち各測定面当り代表的な 2 例について報告する。

1. 底面の硬度

Fig.1 にそれぞれ鉄, コバルトおよびニッケル溶液から育成した TiB_2 単結晶の (0001) 面の硬度 - 温度関係図を示

す。この場合横軸には homologous temperature (T/T_m ; T_m は融点を絶対温度で表わしたもので、 TiB_2 の場合 $T_m = 3253 \text{ K}$ ⁽¹²⁾ とした) を、また縦軸には Knoop 硬度をとった。以下、硬度 - 温度関係図においては同様な方式でプロットした。またこれらの図中、曲線番号の後に記されている数字は B/Ti の原子比を表わす。

これら 3 種の図から理解されることは、いずれの溶液から育成された TiB_2 単結晶においても、常温では圧子の長軸が $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 方向の場合の硬度が $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向のそれより高い値を示すが、温度が上昇するにつれて、それぞれの圧子長軸方向の硬度は単調に減少し、 T_c 温度 (約 250°C) で両硬度曲線は交叉し、さらに温度が上昇すると逆に $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 方向の硬度が $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向のそれより低い値を示すようになり、そのまま両硬度曲線とも減少を続けていく。1100°C では $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 方向の硬度は、鉄溶液から育成された結晶では常温のその約 36% に、コバルト溶液からの結晶では約 31% に、そしてニッケル溶液からの結晶では約 32% にそれぞれ減少し、また $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向の硬度は常温のその約 41% (Fe 溶液), 42% (Co 溶液) および 39~42% (Ni 溶液) にそれぞれ減少する。

常温においてはコバルトおよびニッケル溶液から育成した単結晶の硬度は、 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 方向の場合は鉄溶液から育成された結晶のそれより高く、また誤差も大きい傾向にある。ところが $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向の硬度は結晶育成溶媒による差はあまりみられない。またコバルトおよびニッケル溶液から育成された結晶では、温度の比較的低い領域 (約 500°C 以下) では両圧子方向の場合とも鉄溶液から育成されたものに比べて高い値を示すが、温度がさらに上昇すると急激に下降し、1100°C では鉄溶液から育成された結晶の硬度とあまり差のない値を示すようになる。

つぎに常温におけるこの面の圧痕の盛り上りおよび窪みの状態をみるために水銀光 (波長 5461 Å) を用いた干渉顕微鏡で撮影した写真を Photo.1 に示す。この写真 (b) およ

Fig.1 The Knoop hardness vs. homologous temperature curves of (0001) plane in TiB_2 single crystals grown from several solutions.

(a) from iron solution, (b) from cobalt solution, (c) from nickel solution. The double figures following after the curve numbers ① and ② correspond to the atomic ratio of B/Ti.

Photo.1 Photographs of the Knoop indentation on (0001) plane of TiB_2 single crystal at room temperature. The long axis of the indentation is along $[\bar{1}210]$ direction. (a) under white light, (b), (c) under interference fringe of mercury vapor light

び(c)で干渉縞のずれの度合は結晶表面の凹凸の程度に対応するが、それによると圧痕のまわりの盛り上り量はわずかで、しかも盛り上りを示す領域が狭く、せいぜい直径が圧痕の長軸の長さを直径とする円以内の領域であることがわかる。

2. 柱面の硬度

鉄、コバルトおよびニッケル溶液から育成された TiB_2 単結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面の硬度-温度曲線を Fig.2 に、また $\{11\bar{2}0\}$ 面のそれを Fig.3 にそれぞれ示す。

常温ではいずれの溶液から育成された単結晶においても、 $\{10\bar{1}0\}$ 面では圧子の長軸が $[0001]$ 方向の硬度が $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 方向のそれより、また $\{11\bar{2}0\}$ 面においては $[0001]$ 方向の硬度が $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向のそれよりいずれもかなり高い値を示す。ところが温度上昇とともに両面における $[0001]$ 方向の硬度は他の方向のそれより急激な下降を示し、 T_c 温度でそれぞれの面における両硬度曲線は交叉し、さらに温度が上昇すると逆に $[0001]$ 方向の硬度

が他の方向のそれより低い値を示すようになり、いずれの曲線も単調に減少する。 $\{10\bar{1}0\}$ および $\{11\bar{2}0\}$ 面の硬度の温度変化は互いに類似したパターンを示す。

常温においてはコバルトおよびニッケル溶液から育成された単結晶の硬度およびその誤差は、いずれの柱面においてもそれぞれの対応した圧子長軸方向において、鉄溶液から育成された結晶のそれらより高い値を示す傾向にあり、とくに $[0001]$ 方向において、より顕著である。またコバルトおよびニッケル溶液から育成された単結晶の場合は、約 500°C 以下の低い温度領域で、いずれの柱面でも対応した圧子長軸方向において鉄溶液育成結晶より高い硬度値を保っているが、さらに温度が上昇すると鉄溶液育成結晶の場合とあまり差の無い値を示すようになる。 1100°C における $\{10\bar{1}0\}$ 面の硬度は $[0001]$ 方向の場合常温のその約 14% (Fe 溶液)、11% (Co 溶液) および 10% (Ni 溶液) に、また $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 方向では約 30% (Fe 溶液)、25% (Co 溶液) および 24~25% (Ni 溶液) にそれぞれ減少する。またこの

Fig.2 The Knoop hardness vs. homologous temperature curves of a $\{10\bar{1}0\}$ plane in TiB_2 single crystals. (a) from iron solution, (b) from cobalt solution, (c) from nickel solution

Fig.3 The Knoop hardness vs. homologous temperature curves of a {1120} plane in TiB_2 single crystals. (a) from iron solution, (b) from cobalt solution, (c) from nickel solution

温度で {1120} 面の硬度は [0001] 方向の場合常温のその約 14% (Fe 溶液), 11% (Co 溶液) および 11% (Ni 溶液) に, また $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向では約 30% (Fe 溶液), 25% (Co 溶液) および 23~25% (Ni 溶液) にそれぞれ減少する。

IV. 考 察

1. 硬度の異方性

単結晶の硬度は圧子が結晶面に作用するとき, その結晶中の active な回り系へおよぼす分解剪断応力 (resolved shear stress) の大きさと, その回りの容易さを制御している因子とによって支配されると考えられる。Daniels と Dunn⁽¹³⁾ は硬度の異方性が前者の因子, すなわち分解剪断応力の大きさによって決まることを示した。彼らの考えの要点は, 圧子が作用するとき各々の圧子面の最も急な傾斜に平行なシリンダーを仮定し, さらに回りの結果起る試料回転ともなう拘束力を考慮して分解剪断応力を求めることにある。その後 Brookes ら⁽¹⁴⁾ はこの考えを改善して, 種々の結晶構造をもつ多数の単結晶の硬度の異方性を良く説明し得ることを示した。彼らによると圧子が作用したとき回り系に及ぼす分解剪断応力 τ_e は次の式で与えられる。

$$\tau_e = \frac{F}{A} \cos \lambda \cos \phi \cdot \frac{1}{2} (\cos \phi + \sin r) \quad (1)$$

ここで F は圧子面の最大傾斜方向に加える力, A はその力の作用する断面積, λ は回り方向と力 F との間の角度,

ϕ は回り面に垂直な方向と力 F との間の角度, ϕ はシリンダーに接している圧子面に平行で F に直角な方向 HH と, 考慮している回り系に対する回転軸との間の角度であり, r は回り方向と HH との間の角度である。式 (1) を

$$\tau_e = \frac{F}{A} f(\lambda, \phi, \phi, r)$$

とかくと, $1/f$ の大きさは硬度の大きさに対応する。多くの六方晶系構造をもつ結晶は底面回り, $(0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle$, あるいは柱面回り, $\{10\bar{1}0\}\langle 1\bar{2}10 \rangle$, をもつので⁽¹⁴⁾, 六方晶系 TiB_2 単結晶の場合も圧子が結晶に作用するとき, このどちらかまたは両方の回り系が活動するものと仮定してそれぞれの硬度測定面について底面回り, または柱面回りが active な回り系である場合の $1/f$ の値を計算し, そのうちの最小値を Table 1 に示す (同一種類の回り系が作用するとき, 硬度は第 1 次近似として, そのうちの最も大きな τ_e , したがって最も小さな $1/f$ によって支配されると考える)。ここで $1/f$ の値が大きな (小さな) 値ほど硬度は高い (低い)。

この表から予言される硬度の大小関係を整理する。

(i) $(0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 回り系が active である場合

(i-1) 同一圧痕面内

$$H_{\{1\bar{2}10\}(0001)} \geq H_{\{10\bar{1}0\}(0001)}, H_{\{0001\}(1\bar{1}00)} \gg H_{\{1\bar{2}10\}(10\bar{1}0)},$$

$$H_{\{0001\}(11\bar{2}0)} \gg H_{\{1\bar{1}00\}(11\bar{2}0)}$$

ここで H の suffix は圧痕の長軸方向および面を表わす。

Table 1 $1/f$ values for each indentation plane.

Indentation plane	(0001)		(10 $\bar{1}$ 0)		(11 $\bar{2}$ 0)	
Slip system	*[1 $\bar{2}$ 10]	[10 $\bar{1}$ 0]	[0001]	[1 $\bar{2}$ 10]	[0001]	[1 $\bar{1}$ 00]
(0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3.02	2.65	17.39	2.99	15.12	2.69
{10 $\bar{1}$ 0} $\langle 1\bar{2}10 \rangle$	6.39	18.07	2.19	44.18	2.63	31.06

*: directions of the long axis of the Knoop indentation.

(i-2) 各圧痕面間

$$H_{\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle} > H_{\{0001\}\langle 1120 \rangle} \gg H_{\{12\bar{1}0\}\langle 0001 \rangle} \gtrsim H_{\{12\bar{1}0\}\langle 10\bar{1}0 \rangle} \\ \gtrsim H_{\{1\bar{1}00\}\langle 1120 \rangle} \gtrsim H_{\{10\bar{1}0\}\langle 0001 \rangle}$$

(ii) $\{10\bar{1}0\} < \{12\bar{1}0\}$ 圧り系が active である場合

(ii-1) 同一圧痕面内

$$H_{\{12\bar{1}0\}\langle 0001 \rangle} < H_{\{10\bar{1}0\}\langle 0001 \rangle}, H_{\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle} \ll H_{\{12\bar{1}0\}\langle 10\bar{1}0 \rangle}, \\ H_{\{0001\}\langle 1120 \rangle} \ll H_{\{1\bar{1}00\}\langle 1120 \rangle}$$

(ii-2) 各圧痕面間

$$H_{\{12\bar{1}0\}\langle 10\bar{1}0 \rangle} > H_{\{1\bar{1}00\}\langle 1120 \rangle} \gg H_{\{10\bar{1}0\}\langle 0001 \rangle} > H_{\{12\bar{1}0\}\langle 0001 \rangle} > \\ H_{\{0001\}\langle 1120 \rangle} \gtrsim H_{\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle}$$

一方実験結果から次の関係が成り立つ。

(A) 常温

(A-1) 同一圧痕面内

いずれの溶液から育成された単結晶についても以下の関係が成り立つ。

$$H_{\langle 12\bar{1}0 \rangle \langle 0001 \rangle} > H_{\langle 10\bar{1}0 \rangle \langle 0001 \rangle}, H_{\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle} \gg \\ H_{\langle 12\bar{1}0 \rangle \langle 10\bar{1}0 \rangle}, H_{\{0001\}\langle 1120 \rangle} \gg H_{\langle 1\bar{1}00 \rangle \langle 1020 \rangle}$$

(A-2) 各圧痕面間

Fe 溶液から育成された単結晶の場合：

$$H_{\{0001\}\langle 1120 \rangle} \gtrsim H_{\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle} \gg H_{\langle 12\bar{1}0 \rangle \langle 0001 \rangle} > \\ H_{\langle 10\bar{1}0 \rangle \langle 0001 \rangle} \gtrsim H_{\langle 12\bar{1}0 \rangle \langle 10\bar{1}0 \rangle} \gtrsim H_{\langle 1100 \rangle \langle 1120 \rangle},$$

Co 溶液から育成された単結晶の場合：

$$H_{\{0001\}\langle 1120 \rangle} \gtrsim H_{\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle} \gg H_{\langle 12\bar{1}0 \rangle \langle 0001 \rangle} > H_{\langle 12\bar{1}0 \rangle \langle 10\bar{1}0 \rangle} \\ > H_{\langle 1\bar{1}00 \rangle \langle 1120 \rangle} \gtrsim H_{\langle 10\bar{1}0 \rangle \langle 0001 \rangle}$$

Ni 溶液から育成された単結晶の場合：

$$H_{\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle} \gtrsim H_{\{0001\}\langle 1120 \rangle} \gg H_{\langle 12\bar{1}0 \rangle \langle 0001 \rangle} \gtrsim \\ H_{\langle 12\bar{1}0 \rangle \langle 10\bar{1}0 \rangle} \gtrsim H_{\langle 10\bar{1}0 \rangle \langle 0001 \rangle} > H_{\langle 1\bar{1}00 \rangle \langle 1120 \rangle}$$

(B) 常温 $\sim T_c$ (各々の圧痕面において、それぞれの圧子長軸方向の硬度曲線が交叉する点の温度)

(B-1) 同一圧痕面内

いずれの溶液から育成された単結晶についても (A-1) の関係が成り立つ。

(C) T_c およびそれ以上の温度領域

(C-1) 同一圧痕面内

いずれの溶液から育成された単結晶についても以下の関係が成り立つ。

$$H_{\langle 12\bar{1}0 \rangle \langle 0001 \rangle} \lesssim H_{\langle 10\bar{1}0 \rangle \langle 0001 \rangle}, H_{\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle} \lesssim \\ H_{\langle 12\bar{1}0 \rangle \langle 10\bar{1}0 \rangle}, H_{\{0001\}\langle 1120 \rangle} \lesssim H_{\langle 1\bar{1}00 \rangle \langle 1120 \rangle}$$

ここで $\sim$ 記号が成り立つ場合は T_c 温度附近である。

(C-2) 各圧痕面間 (750, 1100°C)

いずれの溶液から育成された単結晶についても以下の関係が成り立つ。

$$H_{\langle 10\bar{1}0 \rangle \langle 0001 \rangle} > H_{\langle 12\bar{1}0 \rangle \langle 0001 \rangle} > H_{\langle 12\bar{1}0 \rangle \langle 10\bar{1}0 \rangle} > \\ H_{\langle 1\bar{1}00 \rangle \langle 1120 \rangle} > H_{\{0001\}\langle 1120 \rangle} \gtrsim H_{\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle}$$

以上に述べて来た理論的予言を実験結果と対比することによって以下の事柄が推論される。(i-1) と (A-1) および (i-2) と (A-2) をそれぞれ比べることによって、常温ではいずれの溶液から育成された単結晶においても圧子が作用するときに働く主圧り系は底面圧りであって、もし柱面

圧りがあってもそれはわずかである。(i-1) と (B-1) を比べることによって、常温から T_c までの温度範囲では柱面圧りもいくぶん働くが、なお主圧り系は底面圧りである。(i-1), (ii-1) と (C-1) を比べることによって、 T_c 温度附近では両圧り系が同程度に活動的であり、 T_c 以上の温度領域では逆に柱面圧りが主圧り系となる。ここでもし柱面圧りのみであれば各圧痕面を通して (ii-2) で示したような関係が存在しなくてはならない。ところが実際には高温においては (C-2) で代表されるような硬度の大小関係が存在する。したがって T_c 以上の温度領域では柱面圧りが優勢であるが、底面圧りもかなり働いていると考えることが妥当であろう。

Arnell⁽¹⁵⁾ はコバルトの単結晶を用いて種々の結晶学的な面についての Knoop 硬度の異方性について研究し、Brookes の式(式(1))は 1 次圧りが変形の仕方に支配的な影響を与えるとき、高い対称性をもった結晶面についてよく実験結果と一致すること、および圧痕された面のトポグラフィカルな変化のあまり起きないときに適用されること等を結論した。もしこの結論が TiB_2 単結晶の場合にも適用されるなら、本実験の場合、圧痕した結晶面はいずれも高い対称性をもった面であり、また Photo.1 に示されたように圧痕のまわりの盛り上りによる結晶面のトポグラフィカルな変化もわずかであるので、Brookes の式の本実験結果への適用は妥当なものと考えられる。

2. 硬度の温度依存性

Westbrook⁽¹⁶⁾ は純金属の硬度の温度依存性を研究し、硬度 H が次の式でよく表現されることを示した。

$$H = A \exp(-BT) \quad (2)$$

ここで T は絶対温度、 A は $T=0$ における intrinsic な硬度であり、 B は軟化係数である。したがってもし実験結果が式(2)に従うなら、 $\ln(H)$ と T は直線関係にならなければならない。そこで鉄溶液から育成した単結晶の $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$ および $\{1120\}$ 面の硬度-温度関係のうち、代表的な一例をそれぞれピックアップして $\ln(H)$ と T の関係を図示したものを Fig. 4 に示す。この図からわかるように、おのおのの圧痕面および圧子長軸方向における硬度測定点は直線の近くに位置している。コバルトおよびニッケル溶液から育成された単結晶の場合も、硬度測定点はこの程度に直線の近傍に位置している。これらの直線部分の勾配から最小自乗法によって、軟化係数 B を求めて Table 2 に示す。

この表で、それぞれの溶液から育成された単結晶において同一圧痕面および方向における B の大きさの比較をすると、ここに列挙した B/Ti の値の程度の差では軟化係数 B にはほとんど差のないことが結論される。いずれの溶液から育成された結晶においても、底面における硬度の軟化係数 B の大きさにはほとんど差がないが、両柱面においては $[0001]$ 圧子長軸方向の係数が他の方向のそれより大きい。柱面においては鉄溶液育成結晶よりコバルトおよび

Fig.4 $\ln(H)$ vs. T for typical examples of TiB_2 single crystal grown from iron solution.

ニッケル溶液育成結晶において B の値がいくぶん大きい傾向にある。ここで求めた柱面における $[0001]$ 方向の B の値は以前に TiB_2 結晶で求めた値⁽¹⁷⁾, $1.9 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ とよく一致している。

3. 硬度の結晶育成溶媒によるちがい

単結晶の硬度を支配している因子は結晶中の active な迂り系へ及ぼす分解剪断応力の大きさと、その迂りの容易さを制御している因子とによって支配されと考えられることは本節の冒頭で述べた。ここで議論するような溶媒金属のちがいによる硬度差を考える場合は後者の因子、すな

わち迂りの容易さを制御している因子について考察する必要がある。このような因子として考えられるものは試料結晶の stoichiometry (B/Ti) と不純物の種類および濃度である。ここで扱ったそれぞれの圧痕面内では、いずれの溶液から育成した単結晶においても誤差範囲内で stoichiometry に差がないのでこれは原因とは考えられない (Fe 溶液から育成した単結晶の底面の場合、すなわち Fig.1 の場合を除いて)。ところが同一圧痕面および圧子長軸方向について比較した場合、育成溶媒のちがいによっては硬度にかなり差が存在する。したがってこの原因は不純物にあると考えることは妥当である。 TiB_2 結晶中の不純物の量は溶媒金属を含めて、鉄溶液から育成されたものよりコバルトおよびニッケル溶液から育成された結晶の方が多⁽⁹⁾⁽¹⁸⁾。それゆえコバルトおよびニッケル溶液から育成された単結晶の場合、迂りに対する不純物の影響が鉄溶液から育成されたものより大きいと推察される。その影響の大きさ、つまり不純物のために迂りが起り難くなる程度は式(1)の τ_a の値の小さいほど ($1/f$ の値の大きいほど、すなわち硬度が高いほど)、また迂りが活動的でないほど大きいと考えられる。常温では底面迂りが active と考えられるから、両柱面における $[0001]$ 圧子長軸方向の場合が不純物の影響をより大きく受けて、コバルトおよびニッケル溶液から育成された単結晶の両柱面の $[0001]$ 方向の硬度が鉄溶液から育成された結晶のそれよりかなり高い値となる。ところが温度が上昇すると、底面迂りの他に柱面迂りも次第に active となり、 T_c 以上の温度領域では底面迂りもかなり active となるが、柱面迂りはそれ以上に active となり全体としては迂りの活動性がかなり増大する。そのため温度が高くなると不純物による迂りへの抵抗が少なくなって 3 種の溶液から育成された単結晶の硬度はほとんど

Table 2 Softening coefficient B for several stoichiometric TiB_2 single crystals.

Indentation plane	(0001)				{1010}				{1120}			
Direction of the long axis of the Knoop indentation	$\langle 12\bar{1}0 \rangle$	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$	$\langle \bar{1}210 \rangle$	$\langle 1010 \rangle$	[0001]	$\langle 1210 \rangle$	[0001]	$\langle 1210 \rangle$	[0001]	$\langle 1100 \rangle$	[0001]	$\langle 1\bar{1}00 \rangle$
Solvent	Fe											
B/Ti	1.7 ± 0.05		1.9 ± 0.05		1.9 ± 0.05		1.9 ± 0.05		1.8 ± 0.05		1.9 ± 0.05	
$B(\times 10^{-3} \text{ deg}^{-1})$	0.9 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1	1.9 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.9 ± 0.1	1.2 ± 0.1	2.0 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.9 ± 0.1	1.5 ± 0.1
Temperature range ($^{\circ}\text{C}$)	250~1100				20~1100	500~1100	20~1100	500~1100	20~1100	500~1100	20~1100	500~1100
Solvent	Co											
B/Ti	1.9 ± 0.05		1.9 ± 0.05		1.9 ± 0.05		1.9 ± 0.05		1.9 ± 0.05		1.9 ± 0.05	
$B(\times 10^{-3} \text{ deg}^{-1})$	1.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.9 ± 0.1	2.0 ± 0.1	1.2 ± 0.1	2.0 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.9 ± 0.1	1.3 ± 0.1	2.1 ± 0.1	1.7 ± 0.1
Temperature range ($^{\circ}\text{C}$)	250~1100				20~1100	500~1100	20~1100	500~1100	20~1100	500~1100	20~1100	500~1100
Solvent	Ni											
B/Ti	1.9 ± 0.05		1.9 ± 0.05		1.9 ± 0.05		2.0 ± 0.05		1.9 ± 0.05		1.9 ± 0.05	
$B(\times 10^{-3} \text{ deg}^{-1})$	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.1	2.1 ± 0.1	1.5 ± 0.1	2.2 ± 0.1	1.6 ± 0.1	2.0 ± 0.1	1.5 ± 0.1	2.0 ± 0.1	1.5 ± 0.1
Temperature range ($^{\circ}\text{C}$)	250~1100				20~1100	500~1100	20~1100	500~1100	20~1100	500~1100	20~1100	500~1100

似た値を示すようになると考えられる。

最後に stoichiometry が硬度に及ぼす影響について少し触れてみたい。遷移金属の侵入型化合物の物性を扱うとき問題となることの一つは stoichiometry の物性へ及ぼす影響である。硬度または降伏応力の温度変化についても stoichiometry が大きく影響している例は知られている。とくに遷移金属の monocarbide についてはその影響がかなりあることが知られている^{(19)~(22)}。Samsonov ら⁽¹⁹⁾の報告から TiC の硬度(ピッカース硬度)変化に与える C/Ti の影響について概算すると、常温では $\text{TiC}_{0.94}$ から $\text{TiC}_{0.83}$ へ C/Ti の値にして約 12% 組成が変化すると硬度は常温で約 10.2%, また 1000°C で約 26% それぞれ減少する。TiB₂ 結晶の場合、本実験から得られたデータ (Fig. 1) から計算すると、誤差を考慮して $\text{TiB}_{1.85}$ から $\text{TiB}_{1.75}$ へ B/Ti の値にして約 5.5% 変化した場合、常温では約 2% また 1000°C では約 6.2% それぞれ変化する。したがって TiC より TiB₂ の方が硬度に与える stoichiometry の影響は小さいといつてよいだろう。このことは TiB₂ の結晶構造⁽²³⁾においては、B 原子どうしがつくる 2 次元の六角網目構造がしっかりしていて、少しぐらいの B 原子の濃度の変化では結晶中の結合力にあまり変化を生じないためと考えることができるだろう。

V. 総 括

鉄、コバルトおよびニッケル溶液から育成した TiB₂ 単結晶の {0001}, {1010} および {1120} 面の常温から 1100°C までの Knoop 硬度を測定し、その結果次の事柄が明らかとなった。

(1) 常温から T_c までの温度範囲ではいずれの溶液から育成された単結晶の場合も、各圧痕面における硬度の間には以下の関係が存在する。

$$H_{\langle 1210 \rangle \langle 0001 \rangle} \geq H_{\langle 1010 \rangle \langle 0001 \rangle}, H_{\langle 0001 \rangle \langle 1010 \rangle} \geq$$

$$H_{\langle 1210 \rangle \langle 1010 \rangle}, H_{\langle 0001 \rangle \langle 1120 \rangle} \geq H_{\langle 1100 \rangle \langle 1120 \rangle}$$

また T_c 以上の温度領域ではこれとは逆の大小関係が成り立つ。

(2) 硬度の軟化係数 B の値は、いずれの溶液から育成された単結晶においても、底面においては圧子方向による差はほとんど無いが、両柱面においてはいずれの場合も [0001] 方向の係数が他の方向のそれより大きな値を示す。柱面においては鉄溶液育成結晶よりコバルトおよびニッケル溶液育成結晶の方が大きな B の値をもつ傾向にある。 B の値の stoichiometry による差は、本実験で扱った組成範囲では見出すことができなかった。

(3) 常温から約 500°C までの温度領域においては、いずれの圧痕面および圧子長軸方向においても鉄溶液育成結晶よりはコバルトおよびニッケル溶液育成結晶の方が高い

硬度値をもつ傾向にあり、とくに両柱面の [0001] 圧子長軸方向においてより顕著である。ところがこれより高い温度領域では、これら 3 種の溶液から育成した結晶の対応した面および方向における硬度は互いにあまり差の無い値を示すようになる。

文 献

- (1) V. Mandorf, J. Hartwig and E. J. Seldin: *High Temperature Materials II*, Interscience Pub., New York, (1963), 455.
- (2) 橋本八郎, 樋端保夫: 大阪工業技術試験所季報, **18** (1967), 224.
- (3) G. V. Samsonov, V. K. Kharchenko and I. L. Struk: *Porosh. Met.*, **8** (3) (1968), 59.
- (4) G. V. Samsonov: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **86** (1952), 329.
- (5) L. Kaufman and E. V. Clougherty: *ManLabs, Inc.*, Report No. RTD-TDR-63-4096 (December, 1963), part I.
- (6) R. D. Koester and D. P. Moak: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50** (6) (1967), 290.
- (7) C. T. Lynch, S. A. Mersol and F. W. Vahldiek: *Trans. Met. Soc. AIME*, **233** (4) (1965), 631.
- (8) S. A. Mersol, C. T. Lynch and F. W. Vahldiek: *Anisotropy in Single Crystal Refractory Compounds*, Plenum Press, New York, (1968), Vol. 2, p. 41.
- (9) 中野喜久男, 井村 徹: 金属学会誌, **37** (1973), 617.
- (10) K. Nakano, H. Matsubara and T. Imura: *Jap. J. Appl. Phys.*, **13** (6) (1974), 1005.
- (11) Toyota Central Laboratory: *Diagrams and Tables for Quantitative Electron Probe Microanalysis*, (1970), 9.
- (12) G. V. Samsonov: *Plenum Press Handbooks of High Temperature Materials*, Plenum Press, New York, (1964), No. 2, p. 94.
- (13) F. W. Daniels and C. G. Dunn: *Trans. Amer. Soc. Metals*, **41** (1949), 419.
- (14) C. A. Brookes, J. B. O'Neill and B. A. W. Redfern: *Proc. Roy. Soc. London, A*, **322** (1971), 73.
- (15) A. D. Arnell: *J. Phys. D; Appl. Phys.*, **7** (1974), 1225.
- (16) J. H. Westbrook: *Trans. Amer. Soc. Metals*, **45** (1953), 221.
- (17) J. H. Westbrook: *Proceedings of an International Symposium on High Temperature Technology*, Asilomar Conference Grounds, Calif., 6-9, October, McGraw-Hill, New York, (1960), 113.
- (18) K. Nakano, H. Hayashi and T. Imura: *J. Cryst. Growth*, **24**, **25** (1974), 679.
- (19) G. V. Samsonov, M. S. Kovalchenko, V. V. Dzemelinskii and G. S. Upadyaya: *Phys. Stat. Solidi*, (a), **1** (1970), 327.
- (20) D. L. Kohlstedt: *J. Mater. Sci.*, **8** (1973), 777.
- (21) A. Kelly and D. J. Rowcliffe: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50** (5) (1967), 253.
- (22) G. E. Hollox: *Mater. Sci. Eng.*, **3** (1968/69), 121.
- (23) B. Aronsson, T. Lundström and S. Rundqvist: *Borides, Silicides and Phosphides*, Methuen, London, (1965), 46.