炭化珪素の高温変形

連 川 貞 弘*

1. は じ め に

炭化珪素や窒化珪素などの非酸化物セラミックスが次世代の高温構造材料として期待を集めて久しくなる。当初は脆くてほとんど塑性変形しないと信じられていたセラミックスも、結晶粒を微細化することにより高温で超塑性現象を示すことが見出され⁽¹⁾、今日では非酸化物セラミックスにおいても100%以上もの塑性伸びが報告されている⁽²⁾。

超塑性現象は粒界すべりを積極的に利用したものであるために、高い延性が得られる反面、高温強度が著しく低下してしまう欠点がある。塑性加工が重要視される場合は良いが、高温環境下で使用する場合は問題となる。構造材料として用いる場合には、強度を低下させることなく延性を高めることが重要である。粒界すべりのような不均一変形に頼ることなく、結晶の塑性変形能を高めることができれば、強度のばらつきを低減でき、材料の信頼性も向上する。しかし、このような観点からの研究は極めて少なく、ここで取り上げる炭化珪素についても結晶固有の塑性変形に関する知識は未だ十分に蓄積されていない。

本報では、これまで著者らが行ってきた研究を中心に、転位の運動による結晶の塑性変形という立場から炭化珪素の高温変形について述べてみたい。

2. 炭化珪素における多形

炭化珪素には多くの多形(同一の化学組成をもちながら、異なる結晶構造を有するもの。炭化珪素の場合には、単位胞の2次元の周期性は等しく、1つの方向に関する周期性が異なる。)が存在し、焼結過程において様々な相転移が起こる

ことが知られている⁽³⁾。これらは大別すると六方晶系の α -SiCと立方晶系の β -SiCに大別される。Ramsdellの記法⁽⁴⁾に従えば、六方晶系は2H, 4H, 6H, 立方晶系は3Cのように表される。記号中の数字は単位胞中の底面に平行な面の数を表し、アルファベットは結晶系を示す。六方晶系のnH構造は3C構造の双晶が積層したものと見なすこともでき、3C構造の結晶にShockleyの部分転位が周期的に走ることによって容易にnH構造に変わり得る⁽⁵⁾。図1はその1例を示したものである。左図の3C構造の左に太い矢印で示したところの $(11\bar{1})$ 面[†]においてShockleyの部分転位が周期的に運動することによって右図の6H構造へ変る。このような部分転位の運動に起因する β から α へあるいは α から β への多形変化の詳細については紙面の関係上、省略するが、この方面の研究はPirouzら⁽⁵⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾によって詳細な検討がなされている。

3. α 型(6H)単結晶の高温変形挙動

六方晶系の α -SiCの容易すべり系は $(0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle$ の底面すべりである。図2は底面すべりが活動しやすいように底面の法線方向、すなわち、C軸方向が圧縮軸に対してほぼ30°傾いた試料(a)と底面すべりが活動しないようにC軸方向と圧縮軸が平行となるようにした試料(b)とを温度1700 K、初ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_0 = 4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で変形させた際の応力ひずみ曲線^{††}を比較したものである⁽¹⁰⁾。試料(a)は、約70 MPaで降伏し、加工軟化を示した後、定常変形状態に至り高い延性を示す。これに対し、底面すべりの活動を押えた試料(b)では約2200 MPaもの高い応力でもほとんど塑性変形することなく図中の矢印で示した点において破壊に至っている。このことは、6H単結晶において底面すべりの活動が容易であるのに対し、例えば $\{11\bar{2}2\}\langle 1\bar{1}23 \rangle$ 錐面すべり等の非

* 1994年度日本金属学会奨励賞受賞者；九州大学大学院助手総合理工学研究科材料開発工学専攻

High Temperature Deformation of Silicon Carbides; Sadahiro Tsurekawa (Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka)

Keywords: silicon carbide, high-temperature deformation, polytypic transformation, partial dislocation, mobility, dynamic recrystallization, stacking fault energy, sintering aids

1995年2月20日受理

† 一般にダイヤモンド構造を有する結晶においてはすべり面は原子面間隔の広いA- α (またはB- β , C- γ)の間、あるいは原子面間隔の狭い α -C(または β -A, γ -B)の間の2通り(図1参照)が考えられ、前者が欠陥面となる場合をシャッフルセット、後者の場合をグライドセットと呼ぶ。いずれが欠陥面となるのか実験的な確証はないが、現在ではグライドセットとなる可能性が高いことが支持されている⁽⁶⁾。

†† 本報で示した応力ひずみ曲線のひずみには試験機の弾性ひずみが含まれる。応力-ひずみ曲線の立ち上がりの直線の勾配は試験機系の弾性定数を示すが、一般に試験機系の弾性定数 K は $1/K = 1/E + (1/k_M)(S/l)$ で表せる。ここで、 E , S , l はそれぞれ試験片のヤング率、断面積、ゲージ長さ、 k_M 試験機のばね定数である。本研究で用いた試験機⁽⁹⁾は、インストロントタイプの試験機よりも剛性が約1桁高い高剛性の試験機であるが、圧縮試験であるために、用いた試験片の断面積とゲージ長との比、 S/l が大きいので、試験機系の弾性定数 K と試料のヤング率 E との比 K/E が約0.1程度しか得られない。そのために、以下に示す応力-ひずみ曲線の中には弾性ひずみ域が数%に及ぶものもある。

図3 α -SiC と β -SiC の応力ひずみ曲線の比較⁽¹²⁾.

子顕微鏡観察したものである⁽¹²⁾が、多くの双晶が形成されており、例えば、写真中に枠で囲んだ部分の矢印の間に注目すると、積層の周期性が...ABCACBABCACB...と部分的に3C構造(...ABCABC...)から6H構造へ変化していることがわかる。

図5はX線回折の結果である⁽¹²⁾。図5(a)と図5(b)は変形前の α と β の回折パターン、図5(c)と図5(d)は β -SiCを2190 Kで約28%変形した後と2190 Kで応力を負荷せずに

図5 α -SiC(a)と β -SiC(b)～(d)のX線回折図形⁽¹²⁾。(a)と(b)は変形前、(c)は2190 Kで28%変形した後、(d)は応力を負荷せずに2190 Kで7.2 ks焼鈍したもの。

図4 2190 Kで28%変形した後の β -SiCの高分解能像⁽¹²⁾。

図6 30°部分転位(グライドセット)の転位心構造をすべり面に垂直な方向から見た図⁽⁵⁾。

7.2 ksの間焼鈍したもの((c)の変形と熱履歴がほぼ等しい)の回折パターンである。図5(c)からわかるように、変形後には6H構造や4H構造の存在を示す回折ピークが多数現れ、 β 構造から α 構造への相転移が起こったことを示している。このような構造変化は変形を加えずに焼鈍だけ行った場合(図5(d))には起こらないことから、変形によって一方のShockleyの部分転位が優先的に運動することによってはじめて起こることがわかる。

β -SiC中にこのような α 構造や多くの積層欠陥、双晶が存在すると八面体すべりが妨げられ、実質状のすべり系の数が制限される。これらのことが、 α と β で高温変形挙動に大きな差が認められなかった原因であると考えられる。 β -SiCに期待される延性を与えるためには、なんらかの方法で β 構造を安定化させる必要があると思われる。

ところで、炭化珪素では何故、構造変化が起こるような、一方の部分転位の優先的な運動が起こるのであろうか。

図6⁽⁵⁾はらせん転位が2つの30°部分転位に分解した時の転位心近傍の構造をすべり面に垂直な方向から眺めた図である。図中の黒丸と白丸はそれぞれシリコン原子と炭素原子を示しており、矢印で示したところが部分転位の位置である。部分転位はその結晶構造に起因して一方の部分転位の転位心はすべてC原子によって占められ(C転位)、他方はすべてSi原子によって占められている(Si転位)。そのため、2つの部分転位の易動度は異なり、Si転位の易動度が大きいといわれている⁽⁵⁾。C-Cの結合の方がSi-Siの結合よりも強いことを考えれば、定性的には理解し易い。

したがって、 β から α への構造変化はSi転位が優先的に運動することによって起こるものと考えられる。

5. β -SiCの高温変形における流動応力の振動—動的再結晶—

ところで、上述の変形条件よりもさらに高温低ひずみ速度の条件では、動きにくいC転位も熱活性化され2つの部分転位の易動度の差が小さくなる可能性がある。このような場合には、変形による構造変化が起きにくく、クラックの影響の入らない β -SiC固有の変形挙動を調べることができるもの

図7 図3に示した試験よりもひずみ速度が約1桁遅い速度で変形した際の β -SiCの応力-ひずみ曲線の温度依存性⁽¹⁴⁾。

と思われる。

そこで、図7は β -SiCを図3に示した試験よりも約1桁遅い $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で約10%変形した際の応力-ひずみ曲線である⁽¹⁴⁾。いずれの温度においても変形初期に加工軟化が生じた後、ひずみの増加に伴い変形応力の周期的な振動が現れている。応力の振動は温度の上昇とともに大きくなる傾向がある。

図8は温度2170 Kで変形した際の応力-ひずみ曲線のひずみ速度依存性を示したものである⁽¹⁴⁾。応力の振動はひずみ速度に著しく依存し、ひずみ速度の減少とともに、その周期は短くなり、振幅は大きくなっている。

なお、図7と図8のいずれの試料も約10%の変形の後においてもクラックの発生は認められなかった。

このように高温変形中に応力の変動が起こる現象は積層欠陥エネルギーの低いCu⁽¹⁵⁾やNi⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾などでも観察されており、変形に伴うひずみの復旧過程として動的に再結晶が起こる場合に生じることが知られている⁽¹⁹⁾。炭化珪素は動的再結晶を起こす金属以上に積層欠陥エネルギーが低く⁽²⁰⁾観察された変形挙動は動的再結晶が起こる金属で観察される挙動とよく類似している。ただし、金属の場合には、応力の振動は次第に減衰していくのに対し、 β -SiCでは応力の振動の減衰傾向はあまり見られない。

図9⁽¹⁴⁾は変形による結晶粒の形状の変化を調べるために

図8 温度2170 Kで変形した際の β -SiCの応力-ひずみ曲線のひずみ速度依存性⁽¹⁴⁾。

図9 β -SiC の走査電子顕微鏡像⁽¹⁴⁾.

(a)は変形前, (b)は2170 K で無負荷で10.8 ks 焼鈍した後, (c)と(d)は2170 K でそれぞれ $1 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ と $2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ のひずみ速度で約10%変形した後.

走査電子顕微鏡観察した結果である. 図の(a)は変形前, (b)は2170 K で応力を負荷せずに10.8 ks 間焼鈍した後, (c)と(d)は2170 K で $1 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ と $2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ のひずみ速度で約10%変形した後のものである. 一般に常圧焼結された β -SiC の結晶粒は針状であり, 図9(a)でも大部分が針状である. ところが, (c)と(d)のように応力振動が起こる条件で変形させた後には, 針状晶の割合が減少し, 結晶粒が等軸状へと変化している. このような結晶粒の形状の変化は(b)のように応力を負荷せずに焼鈍したものでは起こらないことから, 結晶粒の形状の変化が静的には起こらず, 変形によりはじめて起こることがわかる.

また, X 線回折では, 応力振動が起こらない場合には上述したような β 構造から α 構造への変化が起こるのに対し,

応力振動が起こる場合には, そのような構造変化は認められていない⁽¹⁴⁾. これらのことは, 変形によって増加した積層欠陥や α 構造を減少させ, β 構造を保存しようとする働きが生じ, 動的に再結晶が起こったことを示している. 実際, Nose ら⁽²¹⁾は, B と C を焼結助剤として添加した β -SiC を1870 K, 400 MPa の条件でクリープ試験を行い, 約20%のひずみを与えた後の変形組織を透過電子顕微鏡で観察し, β 構造をもつ新しい結晶粒の形成を認めている.

このような動的再結晶を利用することによって, 多結晶 β -SiC でも大きな延性を得ることが可能であり, 結晶粒を微細化することによる超塑性現象を利用するよりも高温構造材料として使用するにあたっては有利であると思われる.

図10 β -SiC の応力-ひずみ曲線の形状に及ぼすひずみ速度の影響⁽¹⁴⁾.

図11 助剤無添加 β -SiC と B+C 添加 β -SiC の応力-ひずみ曲線の比較⁽²⁷⁾.

図12 β -SiC を 2170 K で約10%変形した後の暗視野像⁽²⁷⁾.
(a)は助剤無添加材, (b)は B+C 同時添加材.

ところで、動的再結晶を示す金属の場合、組織の変化は極大応力を示すひずみの約7割付近から始まり⁽²²⁾、極大応力の出現とその後の軟化現象は加工硬化と再結晶による動的復旧過程によって起こると考えられている。本研究で得られた β -SiCの変形挙動も同様の機構で説明することが可能であろうか。

図10⁽¹⁴⁾は2270 Kでひずみ速度を図中に示した $\dot{\epsilon}_1$ から $\dot{\epsilon}_2$ へ急に変えた時の応力-ひずみ曲線と、はじめから $\dot{\epsilon}_2$ のひずみ速度で変形したときの応力-ひずみ曲線を比較したものである。 $\dot{\epsilon}_2$ のひずみ速度で比較すると、初めから $\dot{\epsilon}_2$ で変形したもの(曲線①)と $\dot{\epsilon}_1$ で変形した後 $\dot{\epsilon}_2$ へひずみ速度を増加して変形したもの(曲線②)とでは加工軟化後に現れる応力振動域の平均の変形応力レベルはほぼ等しいのに対し、最初のピ

ークでは、 $\dot{\epsilon}_1$ で変形した後 $\dot{\epsilon}_2$ で変形した方(曲線②)が、はじめから $\dot{\epsilon}_2$ で変形したもの(曲線①)よりも変形応力が低い。このことは、転位密度が高いほど変形応力が小さくなることを示している。したがって、 β -SiCで現れる加工軟化は、変形によって転位密度が増すと、平均転位速度が減少するため変形応力が低下する、いわゆる Johnston 機構⁽²³⁾による降伏点現象であると考えられる。

以上のことは、変形応力が転位の長距離相互作用で決まると考えられる金属の場合には、再結晶による転位密度の減少に起因する軟化と加工硬化の競合によって応力振動が現れるのに対し、パイエルズ応力が高いと考えられる β -SiCでは、転位密度が高くなると逆に軟化し、再結晶が起こり転位密度が減少すると硬化することにより変形応力の振動が現れるもの

と考えられる。すなわち、加工硬化過程では再結晶による転位密度の減少が優位となり、軟化過程では変形による転位密度の増加が優位となっているものと思われる。

6. 変形挙動に及ぼす焼結助剤(B+C)の影響

よく知られているように炭化珪素は難焼結性の材料であるので、焼結助剤を添加して緻密化を図る。助剤はしばしば粒界に偏析し酸化物などの不純物層を形成することによって高温強度を著しく低下させる場合が多いが、BとCを助剤として同時添加したものはそのような高温強度の著しい低下がない⁽¹³⁾。Hammingerら⁽²⁴⁾およびLaneら⁽²⁵⁾の粒界破面のオージェ分光分析や著者ら⁽²⁶⁾の透過電子顕微鏡ナノビーム法によるEELS分析の結果によれば、粒界にはBのピークが観察されないことから、助剤として添加されたBとCはマトリックス中に固溶しているものと推察される。ところが、結晶の固有の変形挙動に及ぼす添加元素の影響についてはほとんど注目されておらず、この方面に関する報告例は著者らの知る限りでは皆無である。

図11⁽²⁷⁾は β -SiCの高温変形挙動にBとCの添加がどのような影響を及ぼすのか調べた結果である。図中に示した助剤無添加材は、大阪大学(現：京都大学)の田中 功博士の好意によってHIP法で作製されたもので、理論密度の99.2%まで緻密化したものである。なお、出発粉末はB+C添加材と同一である。当初、炭化珪素はB+Cの添加によって固溶硬化されているものと推測したが、予想に反し、助剤無添加材は定常変形応力(ただし、B+C添加材は振動応力の平均)で比較するとB+C添加材の約2倍の非常に高い強度を示す。また、B+C添加材で現れる応力振動は助剤無添加材ではほとんど現れていない。

図12⁽²⁷⁾はその原因を示唆するTEM観察の1例で、図(a)および図(b)はそれぞれ助剤無添加材とB+C添加材を温度2170 K、ひずみ速度 $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の条件で約10%変形した後の暗視野像である。B+C添加材では結晶粒一面に積層欠陥が著しく広くひろがっているのに対し、助剤無添加材では積層欠陥の幅は狭くリボン状となっており、積層欠陥エネルギーがB+C添加材よりも高いことを示している。すなわち、B+Cの添加は炭化珪素の積層欠陥エネルギーを下げる効果があることがわかる。

また、このことに対応して助剤無添加材では変形後においてB+C添加材で認められたような六方構造の形成も認められていない⁽²⁷⁾。

これらのことより、B+C添加材では第4章で述べたSi転位の運動がすべり変形を律速していると考えられるのに対し、助剤無添加材では、積層欠陥エネルギーが高いために、転位の運動による粒内変形が進行するためには、易動度の低い、すなわち、パイエルス抵抗が大きなC転位の運動が必要となると考えられる。その結果、変形応力がB+C添加材よりも高くなったものと推察される。また、積層欠陥エネルギーがB+C添加材よりも高いために、動的再結晶も起こらなかったのであろう。

7. あとがき

炭化珪素の固有の塑性変形機構を理解し、信頼性ある材料の設計指針を得ることを目的として以上のような研究を進め

ている。現在では、セラミックスについての一時期のブームはなくなった。しかしながら、まだまだ、本質的な変形挙動そのものの理解さえも不十分であり、変形機構を議論するための基礎物性値さえも十分明らかになっていないことが多く、今後の課題として残されている。

本報はこれまでの著者らの研究を中心に述べてきたが、トピックス的な内容となってしまったことをご容赦頂きたい。拙報が少しでもこの方面の研究者のみなさんのお役に立てれば甚幸である。

最後に、この研究を遂行するにあたり常に励ましと助言を頂いた九州大学大学院総合理工学研究科の吉永日出男教授(現在：九州大学名誉教授)、中島英治助教授および財フェイソセラミックスセンターの幾原雄一博士に心から感謝の意を表す。また、本研究は九州大学吉永研究室の多くの卒業生のみなさんの協力の上に行われたものである。それらの方々の名前を列举する余白がないが、参考文献の共著者としてその一部を知っていただけたら幸いである。

文 献

- (1) F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno: *Advanced Ceramic Materials*, **1**(1986), 259.
- (2) F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara: *Nature*, **344**(1990), 421.
- (3) 添田厚子, 前田邦裕, 鈴木康隆: 窯業協会誌, **94**(1986), 651.
- (4) R. S. Ramsdell: *Am. Min.*, **32**(1947), 64.
- (5) P. Pirouz and J. W. Yang: *Ultramicroscopy*, **51**(1993), 189.
- (6) 鈴木平 編著: 転位のダイナミックスと塑性, 裳華房, (1985), 123.
- (7) P. Pirouz: *Scripta Met.*, **23**(1989), 401.
- (8) P. Pirouz: *Twinning in Advanced Materials*, TEM Symposium Proceedings Ed. by M. H. Yoo and M. Wutting Pittsburgh, (1994).
- (9) H. Kurishita, K. Nakajima and H. Yoshinaga: *Mater. Sci. Eng.*, **54**(1982), 177.
- (10) 川原浩一, 連川貞弘, 中島英治, 吉永日出男: 日本金属学会誌へ投稿予定.
- (11) R. von Mises: *Z. ang. Math. Mech.*, **8**(1928), 161.
- (12) S. Tsurekawa, Y. Hasegawa, K. Sato, Y. Sakaguchi and H. Yoshinaga: *Mater. Trans., JIM*, **34**(1993), 675.
- (13) 幾原雄一, 栗下裕明, 吉永日出男: 窯業協会誌, **95**(1987), 638.
- (14) 連川貞弘, 長谷川雄一, 吉永日出男, 幾原雄一: 日本金属学会誌, **59**(1995), 263.
- (15) Shuh Rong Chen and U. F. Kocks: *Scripta Met.*, **27**(1992), 1587.
- (16) M. J. Luton and C. M. Sellars: *Acta Met.*, **17**(1969), 1033.
- (17) C. M. Sellars: *Phil. Trans. R. Soc., London*, **A228**(1978), 147.
- (18) G. J. Richardson, C. M. Sellars and W. J. McG. Tegart: *Acta Met.*, **14**(1966), 1225.
- (19) 例えば, 酒井 拓: 鉄と鋼, **81**(1995), 1.
- (20) K. Maeda, K. Suzuki, S. Fujita, M. Ichihara and S. Hyodo: *Phil. Mag. A*, **57**(1988), 573.
- (21) T. Nose, T. Fujii and H. Kubo: *Proc. MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats.*, **7**(1989), 293.
- (22) 作井誠太, 酒井 拓, 武石和夫: 鉄と鋼, **62**(1976), 856.
- (23) W. G. Johnston: *J. Appl. Phys.*, **33**(1962), 2716.
- (24) R. Hamminger, G. Grathwohl and F. Thummler: *J. Mater. Sci.*, **18**(1983), 3154.
- (25) J. E. Lane, C. H. Carter, Jr. and R. F. Davis: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1988), 281.
- (26) S. Tsurekawa, S. Nitta, H. Nakashima and H. Yoshinaga: *Interface Science.*, **3**(1995), 75.
- (27) 川原浩一, 長谷川雄一, 連川貞弘, 中島英治, 吉永日出男: 日本金属学会誌へ投稿予定.