

## 構造材料の粒界構造とその破壊強度に関する研究

森田, 孝治

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

<https://doi.org/10.11501/3123078>

---

出版情報 : 九州大学, 1996, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

## 第5章 モリブデンの粒界構造とそのエネルギー

### 5-1 緒言

高分解能電子顕微鏡(HRTEM)の登場により、結晶粒界の構造を原子スケールで直接観察することが可能となり、低指数の回転軸を有する傾角粒界においてすでに多くの粒界構造に関する知見が得られている。特に、fcc材料の $\langle 110 \rangle$ 回転軸を有する粒界では、方位制御した双結晶を用いた研究<sup>(63-68)</sup>が盛んに行われている。しかしながら、bcc材料の粒界構造に関する研究は、 $\langle 110 \rangle$ 回転軸の粒界については連川ら<sup>(69)(70)</sup>により、また $\langle 001 \rangle$ 回転軸の粒界構造についてはPenissonら<sup>(71-74)</sup>のグループによって行われているのみであり、fcc材料の場合に比べ観察例は少ない。さらに、これまでの研究は、fcc材料の場合を含めても低 $\Sigma$ 値を有する特殊な粒界の構造に注目したもの<sup>(75-77)</sup>が多く、系統的にその粒界構造を評価したものはない。

一般に、結晶粒界の構造は、粒界の性格(隣接する結晶粒の方位関係や粒界面の面方位)に依存する。したがって、結晶粒界の構造を十分理解するためには、種々の粒界の構造について系統的な検討が必要である。

そこで本章では、純化处理を施したモリブデンの $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界について透過電子顕微鏡観察と分子動力学(MD)法を用いた数値計算を行い、原子スケールで粒界構造の傾角依存性について検討する。得られた粒界構造の周期性の解析にはCSL理論<sup>(21)(22)</sup>とO-格子理論<sup>(23-25)</sup>を用い、また粒界面上の原子配列の解析には構造ユニッ

トモデル<sup>(26-30)</sup>を用いて検討する。さらに、構造解析により得られた結果をもとに、粒界構造と粒界エネルギーとの相関についても検討する。

## 5 - 2 結果および考察

### 5 - 2 - 1 粒界エネルギー

図5-1(a)は、MD法で求めた粒界エネルギー  $\gamma_{gb}$  を傾角  $\phi$  に対してプロットしたものである。また、比較のため図5-1(b)のThermal Grooving法で測定した粒界エネルギーの相対値 ( $\gamma_{gb}/\gamma_s$ ) の結果も示した。

図5-1(a)では、粒界エネルギー  $\gamma_{gb}$  は傾角  $\phi$  に著しく依存して変化しており、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$  と  $(1\bar{2}0)\Sigma 5$  対応粒界において大きなエネルギーの極小が、 $(1\bar{5}0)\Sigma 13$  と  $(2\bar{3}0)\Sigma 13$  対応粒界においてそれぞれ小さなエネルギーの極小が見出せる。このうち、特に  $(1\bar{3}0)\Sigma 5$  対応粒界において最も大きなエネルギーの極小が認められる。一方、図5-1(b)の実測値および同様な計算手法を用いた図4-1(b)のWolfによる計算結果でも、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$  と  $(1\bar{2}0)\Sigma 5$  対応粒界において大きなエネルギーの極小が、 $(1\bar{5}0)\Sigma 13$  対応粒界において小さなエネルギーの極小が見出されており、本研究の計算結果と非常に良く対応している。しかし、本研究では  $(2\bar{3}0)\Sigma 13$  対応粒界近傍のエネルギー測定の結果がなく、この小さなエネルギーの極小の存在が見出せなかった。

以上の結果より、MD法を用いて求めた粒界エネルギーは傾角に著しく依存しており、Thermal Grooving法で実験的に求めた粒界

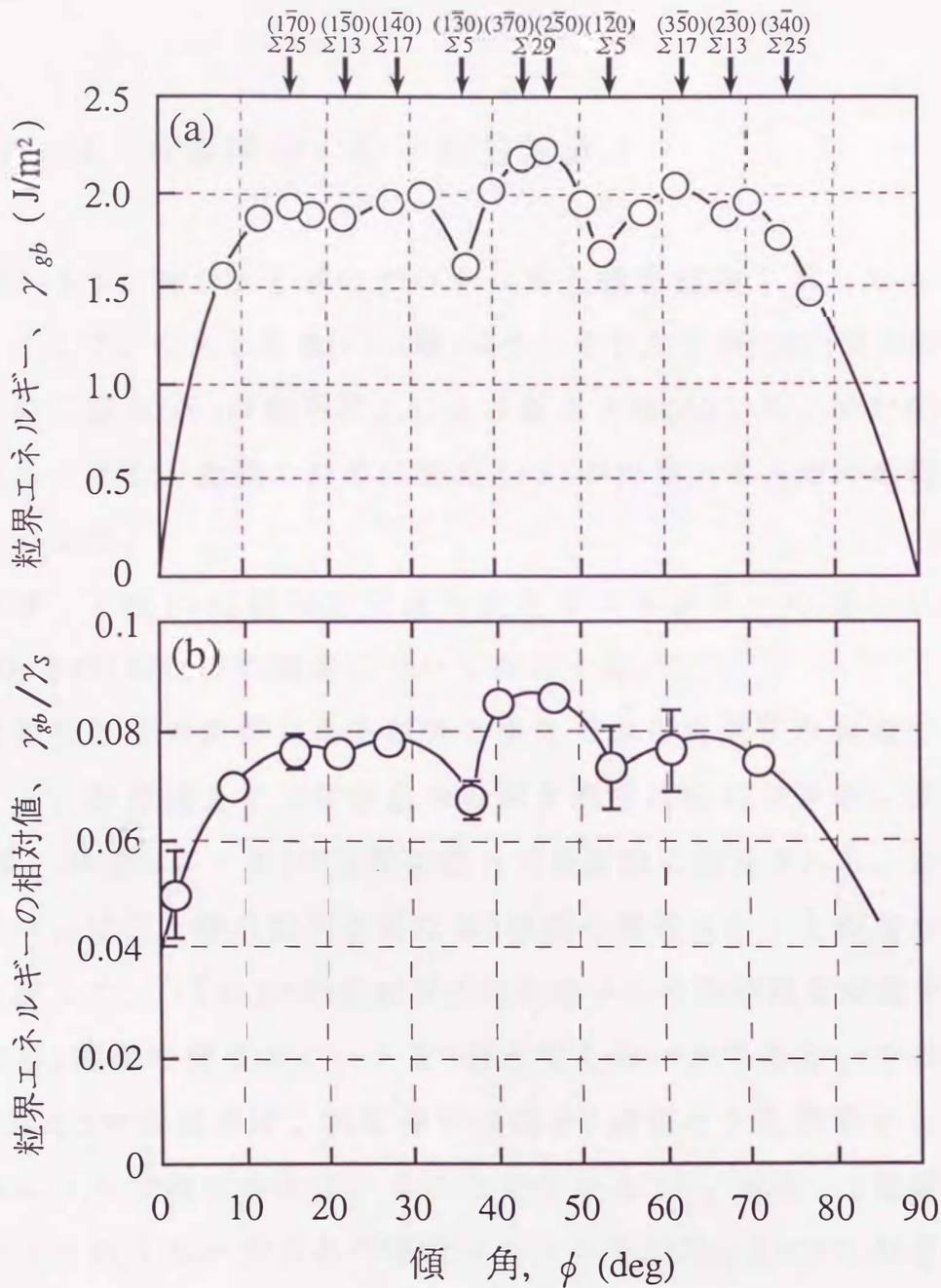


図5-1 (a) 分子動力学法 と (b) Thermal Grooving法 より求めたモリブデン  $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界エネルギーの傾角依存性.

エネルギーの結果と良く一致することが明らかとなった。そこで、次に粒界構造の傾角依存性について検討する。

## 5 - 2 - 2 粒界構造 ( 分子動力学法 )

図5-2は、MD法で求めたいくつかの粒界構造を示したものである。ここで、白丸と黒丸(○と●)はそれぞれ上下の(002)面上の原子、大小の二重丸(◎)は粒界面上における上下の(002)面上の対応格子点である。また、比較のために図5-1(a)の粒界エネルギーの傾角依存性も示した。

まず、 $\langle 001 \rangle$ 回転軸中で最も大きなエネルギーの極小を示した $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の構造について検討する。

最隣接原子の関係にある白丸と黒丸で示した原子を実線で結んでいくと、粒界面上では単結晶中の四角形では記述できない原子配列(以後：構造ユニット)が粒界に沿って周期的に形成される。ただし、その中には○と●の配列が異なる2種類の構造ユニットが存在する。したがって、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の対応格子点の周期性を考慮すると、これら2種類の構造ユニットを1組と考えるべきである。その結果、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界は、対応格子点間を1周期とする周期的な単一構造ユニットで構成されていることが分かる<sup>(73)</sup>。また、2種類の構造ユニットのうち一方のみの構造ユニットを $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界のサブユニットと呼ぶ。

次に、傾角 $\phi$ が $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界と $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の間(領域I)の $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ と $(1\bar{4}0)\Sigma 17$ 対応粒界の粒界構造について検討する。

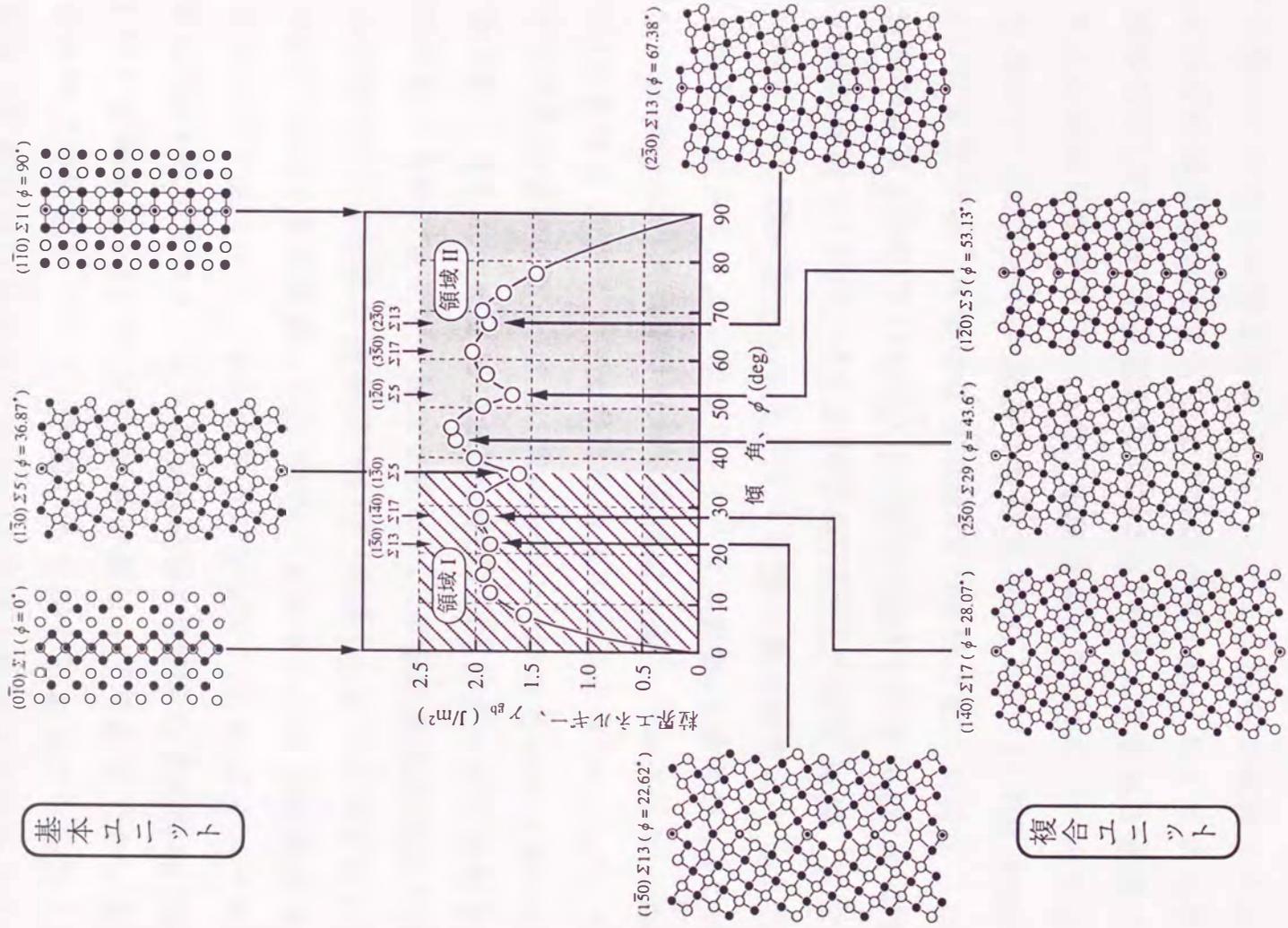


図5-2 モリブデン<001>対称傾角粒界の構造ユニットとその傾角依存性.

上述の $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界と同様、最隣接原子の関係にある白丸と黒丸で示した原子を実線で結んでいくと、いずれの粒界構造も単結晶の原子配列のみでは記述できない構造ユニットの周期的配列で構成されている。ただし、その粒界構造は $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界と $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界で観察される2種類の構造ユニットの組み合わせ(以後:複合ユニット)である。ただし、その複合ユニットの組み合わせはそれぞれの粒界によって異なり、 $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界と $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の構造ユニットが $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対応粒界の場合2:1の割合で、 $(1\bar{4}0)\Sigma 17$ 対応粒界の場合1:1の割合で組合わされている。さらに、粒界を構成している $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の構造ユニットは、対応格子点間でいずれの粒界においてもその $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界の構造ユニットによって2つのサブユニット構造に分裂している。この領域Iにおいて唯一エネルギーの極小が観察された $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対応粒界では、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の構造ユニットが2つのサブユニットに分裂することにより、対応格子間で構造ユニットの均一化が起こっている。

さらに、傾角 $\phi$ が $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界と $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界の間(領域II)の $(2\bar{5}0)\Sigma 29$ 、 $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ および $(2\bar{3}0)\Sigma 13$ 対応粒界の粒界構造について検討する。 $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界の場合、その構造は $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界と $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界の構造ユニットが1:1の割合であるのに対し、 $(2\bar{3}0)\Sigma 13$ 対応粒界では1:3とその割合が変化する。また、粒界を構成している $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界と $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界の構造ユニットは、いずれの粒界においてもその対応格子点間でサブユニット構造に分裂している。特に、大きなエネルギーの極小が観察された $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界では、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界と $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界のサブユニットが対応格子間で均一化して配列しているこ

とが分かる。

ここで、粒界を構成する構造ユニットの組み合わせ方に注目すると、それぞれの粒界における基本構造ユニットの割合は、ある特定の規則のもとに成り立っていることが分かる。たとえば、 $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界と $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の構造ユニットが2:1の割合で組合わさった $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対応粒界の場合、

$$(0\bar{1}0) \times 2 + (1\bar{3}0) \times 1 \rightarrow (1\bar{5}0)$$

となる。一方、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界と $(110)\Sigma 1$ 小傾角粒界の構造ユニットが1:1の割合で組合わさった $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界の場合

$$(1\bar{3}0) \times 1 + (1\bar{1}0) \times 1 \rightarrow (2\bar{4}0) \rightarrow 2 \times (1\bar{2}0)$$

となり、いずれの場合も基本構造の面指数に各構造ユニットの数を掛けることによって簡単に求められる。その結果、粒界面が $(hk0)$ 面となる粒界は、粒界面が $(h_1k_10)$ 面と $(h_2k_20)$ 面の基本構造のユニットを用いて

$$(h k 0) = m(h_1k_10) + n(h_2k_20)$$

として $m:n$ のような整数比で記述できる。したがって、構造ユニットモデルでは $m$ と $n$ の無限の組み合わせにより、どのような一般粒界の構造も記述が可能である。

以上の結果より、モリブデン $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の構造は、大きなエネルギーの極小を示す安定粒界( $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ と $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界、および $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界)は、単一構造ユニットで構成されていることが明らかとなった。また、これらの間の傾角を有する粒界構造は、これら安定粒界を構成している基本構造ユニットを組合わさった複合ユニットのみで記述が可能であることが分かった。さらに、複合ユニットの割合は傾角に依存して変化するが、その配列

が均一になる $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ や $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対応粒界の場合には、粒界エネルギーの極小が観察された。これは、各構造ユニットが均一に配列することで、粒界が安定化するためであると考えられる。

### 5 - 2 - 3 粒界構造 (透過電子顕微鏡観察)

MD法による構造計算の結果、モリブデンの粒界も構造ユニットで構成されていることが明らかとなった。そこで、その構造を高分解能観察し、比較検討する。

#### (1) $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界 ( $\phi = 36.87^\circ$ )

図5-3(a)は、最も大きなエネルギーの極小を示した $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の純化材の高分解能像である。粒界には約0.5nm間隔の周期構造(三角印)が観察され、CSL理論から予想される $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の対応格子点の間隔(0.5nm)と良く一致する。次に、粒界面上の原子配列に注目し、MD法で予測された構造ユニットと得られた粒界構造との対応について検討する。ただし、ここで得られた高分解能像の白いコントラストが、すべて原子位置を反映したものであるとは限らない。そこで、マルチスライス法<sup>(78)</sup>を用いた像計算を行い、原子位置と高分解能像との対応について検討する。ここで、マルチスライス方による像計算には、StadelmannのEMSシステム<sup>(79)</sup>を使用した。

図5-4(b)と(c)は、(a)のMD法で求めた $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の構造をもとに、マルチスライス法で像計算を行って得られた格子像であ

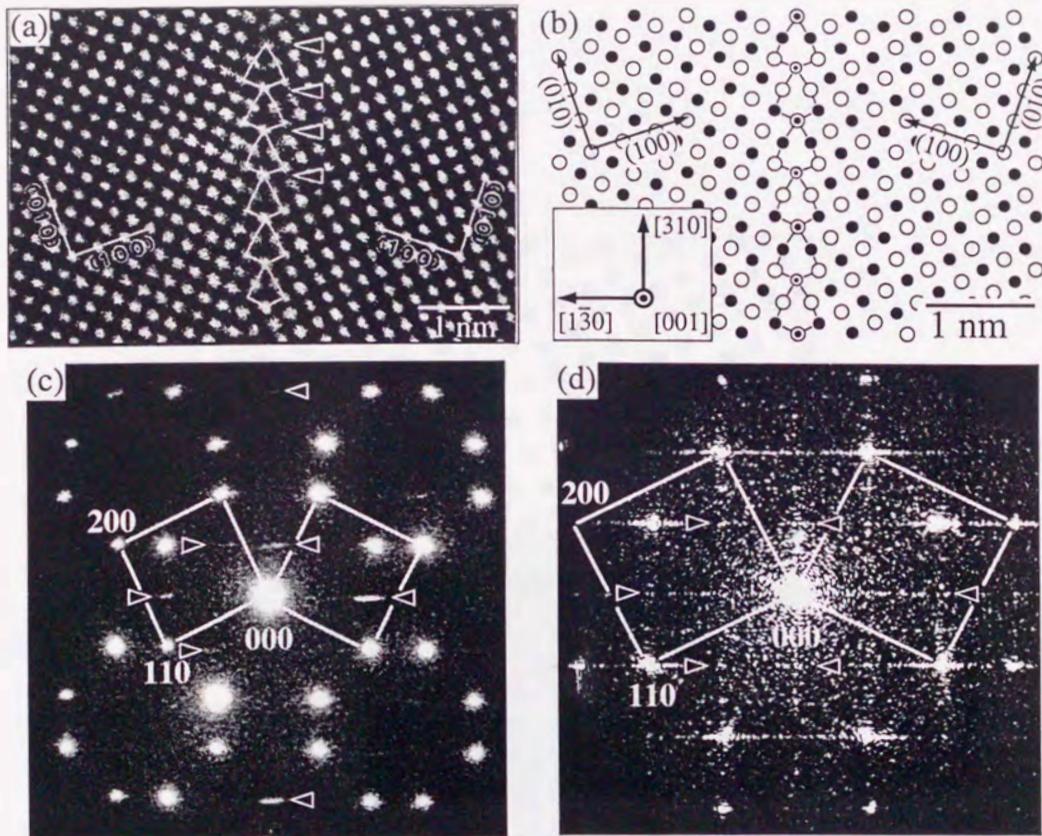


図5-3  $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の原子構造とその微細構造の周期性を反映した回折パターン；(a)高分解能像、(b)分子動力学法、(c)微小領域電子線回折パターン および (d) 光回折パターン

る。ここで、図5-4(a)の●と■はそれぞれ上下の(002)面上の原子である。また、このとき用いた結像条件は、実際の観察条件に近い試料の膜厚1.5nm、焦点のずれ量-148nmである。図5-4(b)のように白いコントラストは原子の位置に対応しており、格子像は構造像であることが分かる。さらに、得られた格子像は、図5-3(a)の高分

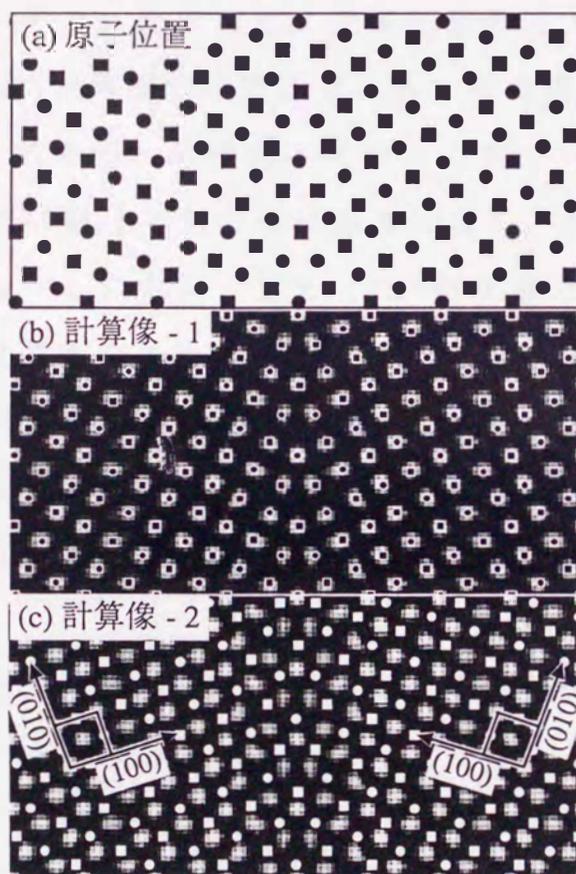


図5-4 マルチスライス法を用いた計算像と原子位置との対応  
 ((130)Σ5対応粒界の場合) ; (a) MD法で求めた原子位置  
 と (b) (c) 計算像と原子位置との対応 .  
 結像条件は膜厚 = 1.5 nm、焦点のずれ量 = - 148.3 nm .

解能像とも良く一致している。また、逆に黒いコントラストの位置が原子位置に対応すると考えても、図5-4(c)のように計算像の黒のコントラストと原子位置(○と□)は良く対応しており、結像条件がずれても白と黒のコントラストが反転するだけで原子位置をいずれで判定してもその構造の決定には影響を及ぼさないことが分かる。そこで、以後粒界面上の原子配列について検討する際、観察が容易な白いコントラストが原子位置に対応するものとして解析を行う。

図5-3(a)において最隣接原子の関係にある白いコントラスト同士を実線で結んでいくと、粒界面上には単結晶の四角形では記述できない原子配列(白線)が周期的に形成される。その構造は図5-3(b)のMD法より予測された単一の構造ユニットと良く一致する。また、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の原子の対応性は非常に良く、粒界面上には粒界転位は観察されない。これは、図2-1(b)のO-格子モデルに示したように、この方位関係のときに粒界面 $(1\bar{3}0)$ 面が無ひずみ面(不変面)となるO-面と一致するためである。したがって、鏡映対称の関係となる $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界は、粒界において体積変化なしに両結晶の格子点を対応させることが可能であり、O-格子理論による予測と良く対応する。

さらに、粒界面上に上述したような周期的構造が存在すれば、粒界面上で電子ビームを小さく絞ることによってこの構造の周期性を反映した回折パターンが得られる<sup>(80)(81)</sup>はずである。図5-3(c)は微少領域電子線回折法を用いて得られた粒界面近傍の電子線回折パターン、また図5-3(d)は(b)のMD法の粒界構造を用いて得た光回折の結果を示したものである。その結果、いずれの回折パターンにも、モリブデンの単結晶から得られる回折スポット間に粒界の原子配列

の周期性を示唆する粒界面に垂直な方向にストリークを示すサテライトスポット(三角印)が観察される。見出された単一の構造ユニットを規則構造とした結晶を仮定すると、粒界面方向とこれに垂直な方向のサテライトスポットの間隔は、構造ユニットを構成する原子配列の周期性から予測される間隔と良く一致した。以上のことより、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界は単一の構造ユニットで構成された周期構造を有することが明らかとなった。

また、上述した粒界は $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の正確な方位から傾角がわずかに $1.6 \pm 0.5^\circ$ ずれている。ここで、 $\pm 0.5^\circ$ はラウエ法による結晶方位の測定誤差である。

図5-5は、同粒界のweak-beam像である。粒界面上には、大小の矢印で示したように平均36nmと6nm間隔の2種類の粒界転位列が観察される。図5-6は、図5-3(a)と同方位を有する粒界の高分解能像

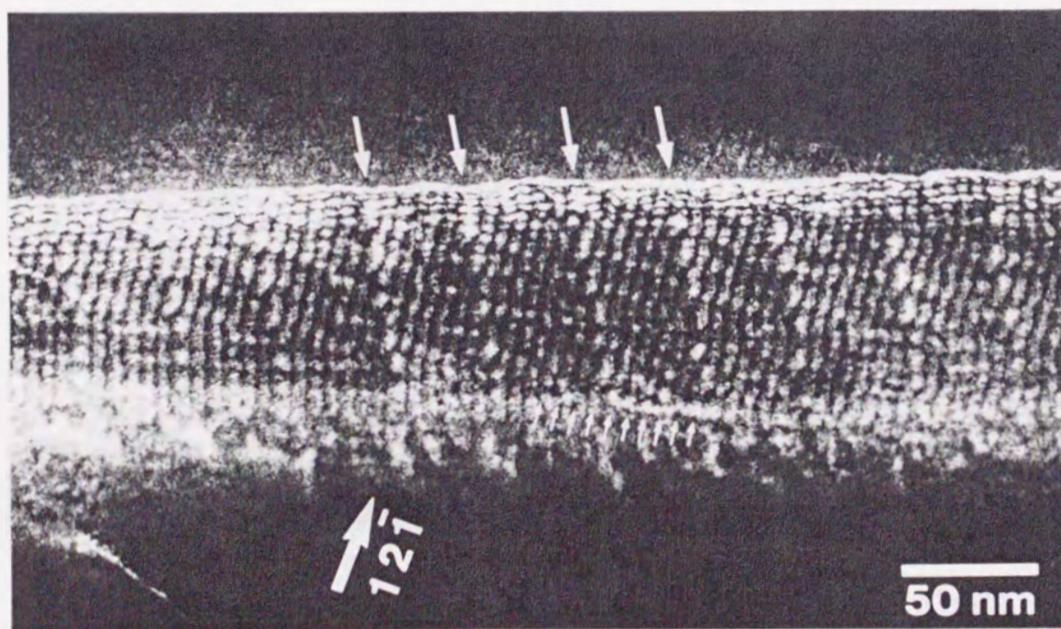


図5-5 純化処理したモリブデン $\langle 001 \rangle (1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界のweak-beam像。

をより広い視野で示したものである。粒界面上には、矢印で示したような粒界ステップの周期構造(約4.5nm間隔)が観察される。測定されたステップ高さは約0.2nmである。また、このステップ間には、約0.5nm間隔の周期構造(三角印)が観察され、CSL理論から得られる $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の対応格子点の間隔(0.5nm)と良く一致する。したがって、観察されたステップ構造は、理想的な $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の方位関係からのわずかな傾角のずれ角 $\Delta\phi$ を補償するために導入されたDSC転位に起因する構造であると考えられる。そこで、図2-1(a)に示した $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の対応格子モデルを用いて、導入されるDSC転位のバーガースベクトルとそのDSC転位によって形成されるステップ高さを予想し、表5-1に示した。このDSC転位の中から、傾角のずれ $1.6\pm 0.5^\circ$ を補償するDSC転位として $b_3$ DSC転位

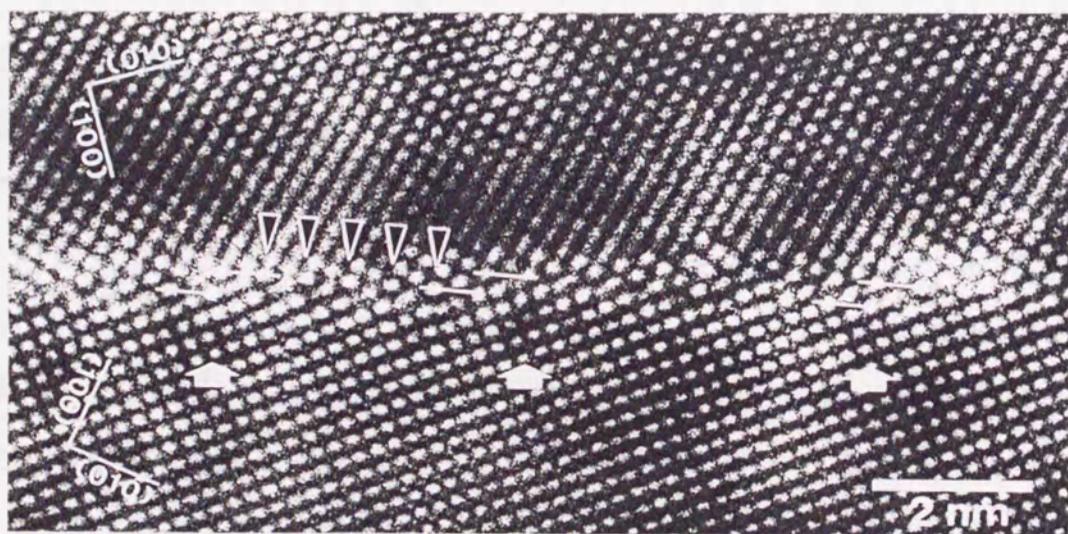


図5-6 純化処理したモリブデン $\langle 001 \rangle (1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の高分解能像。

表5-1 対応格子理論から予想される $(1\bar{3}0)\Sigma 5$  ( $\phi=36.87^\circ$ ) 対応粒界のDSC転位と粒界ステップ高さ.

DSC 転位	バーガースベクトル		ステップ高さ
$b_1$	$\frac{a}{5}[2\bar{1}0]_A$	$\frac{a}{5}[1\bar{2}0]_B$	0.1 nm, 0.4 nm, 0.6 nm
$b_2$	$\frac{a}{5}[\bar{1}\bar{2}0]_A$	$\frac{a}{5}[\bar{2}\bar{1}0]_B$	0.2 nm, 0.3 nm, 0.7 nm
$b_3=b_2+b_1$	$\frac{a}{5}[1\bar{3}0]_A$	$\frac{a}{5}[\bar{1}\bar{3}0]_B$	0.1 nm, 0.4 nm, 0.6 nm

( $b_3=a/5[1\bar{3}0]$ )を用いて、式(2-1)より転位間隔を求めると、6.7nmとなり、実測値とほぼ一致する。また、この $b_3$ DSC転位が存在すると粒界にはステップが出現するが、その高さはDSC転位モデルから0.1nm、0.4nmまたは0.6nmのいずれかになる。この中で、予想値0.1nmが観察結果(0.2nm)と一致すると見なすことができる。また、図5-5で観察された小さい間隔(約6nm)の粒界転位列は、このステップ構造の周期性と良く対応することから、この $b_3$ DSC転位に起因した周期構造であると考えられる。一方、大きい間隔(約36nm)の粒界転位列は、わずかに含まれるねじり成分( $<0.5^\circ$ )を補償するために導入されたらせん転位( $b_s=a[001]$ )であると考えると、予想される転位間隔は式(2-1)より36nmとなり観察結果と良く一致する。

以上の結果より、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ の対応方位からわずかに傾角成分がずれた粒界は、DSC転位を導入することで傾角のずれ角が補償されており、ステップ間では単一構造ユニットで構成された $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の安定構造が保たれていることが明らかとなった。

(2) 領域 I ( $\phi = 0^\circ \sim 36.87^\circ$ ) -  $(1\bar{5}0) \Sigma 13$  対応粒界

図5-7は、図5-1で小さなエネルギーの極小が認められた $(1\bar{5}0) \Sigma 13$  対応粒界の方位から傾角が $0.5 \pm 0.5^\circ$  ずれた純化材の高分解能像である。粒界面上には、矢印で示したように約9.5nm間隔のステップの周期構造が観察される。これは、 $(1\bar{5}0) \Sigma 13$  対応粒界からの傾角のずれ角を補償するためにDSC転位( $b_{DSC} = a/13[3\bar{2}0]$ )が粒界に導入されたものであると考えると、その周期構造は対応格子理論による予測値(7.1nm)と測定誤差内で良く一致した。したがって、ステップ間では $(1\bar{5}0) \Sigma 13$  対応粒界の構造が保たれていることになる。ステップ間の原子配列は、粒界面上には写真中に白線で示したように、対応格子点間で $(1\bar{3}0) \Sigma 5$  対応粒界と $(0\bar{1}0) \Sigma 1$  小傾角粒界の構造ユニットが1:2の割合で組み合わさって構成されている。この構造は、図

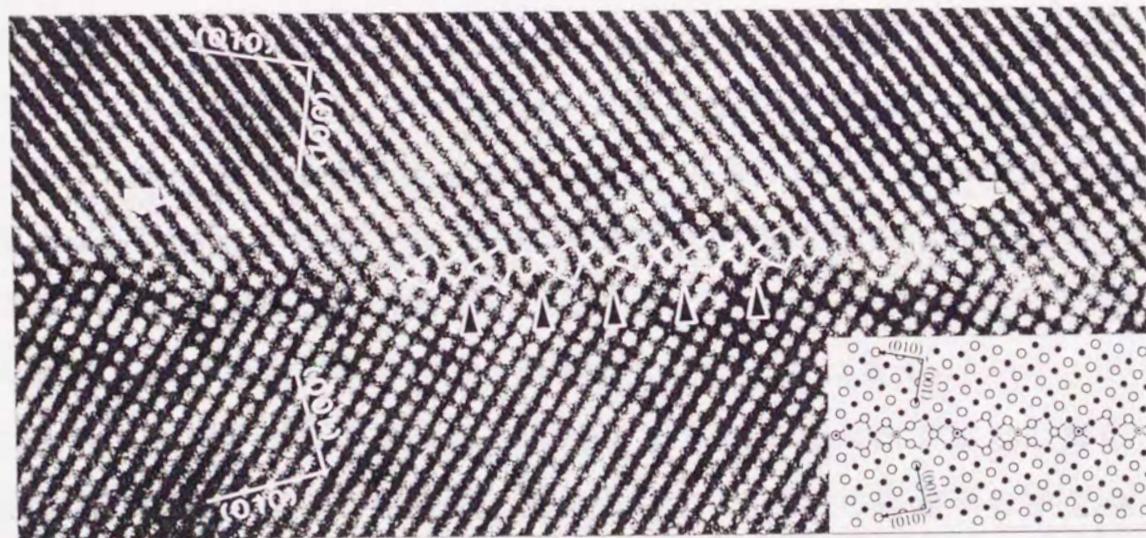


図5-7 純化处理したモリブデン $\langle 001 \rangle (1\bar{5}0) \Sigma 13$  対応粒界の高分解能像。

中に示したMD法で得られた粒界構造と良く一致している。また、この $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対応粒界においても、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の基本構造ユニットは、対応格子点間で2つのサブユニットに分裂しており、ユニットの均一化が起こっている。

以上のことより、観察されたステップは $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対応方位からの傾角成分のずれ約 $0.5^\circ$ を補償するために導入されたDSC転位に起因した構造であることが分かった。その結果、ステップ間では対応格子点を1周期とし、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界と $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界の構造ユニットを1:2の割合で組み合わせた $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対応粒界の構造が保たれている。

### (3) 領域 II ( $\phi = 36.87^\circ \sim 90^\circ$ ) - $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界

図5-8は、図5-1で大きなエネルギーの極小が認められた $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界から傾角が $1.0 \pm 0.5^\circ$ ずれた純化材の高分解能像である。粒界面上には、矢印で示したように傾角のずれを補償するために導入されたDSC転位( $b_{DSC} = a/5[1\bar{2}0]$ )に起因したステップの周期構造(約 $7.7\text{nm}$ )が観察される。また、ステップ間には約 $0.7\text{nm}$ 間隔の周期構造(三角印)が観察され、CSL理論から予想される $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ の対応格子点の周期( $0.7\text{nm}$ )とよく一致する。したがって、ステップ間では $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界の構造が保たれていることになる。

そこで、粒界面上の原子配列に注目すると、三角印で示した対応格子点間の構造は、白線で示したように $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界のサブユニットと $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界のサブユニット構造が1:1の割合で組み合わさった複合ユニットとなっていることが分かる。粒界エネルギーに極小が現れる原因が、この均一な構造ユニットの周期性に起

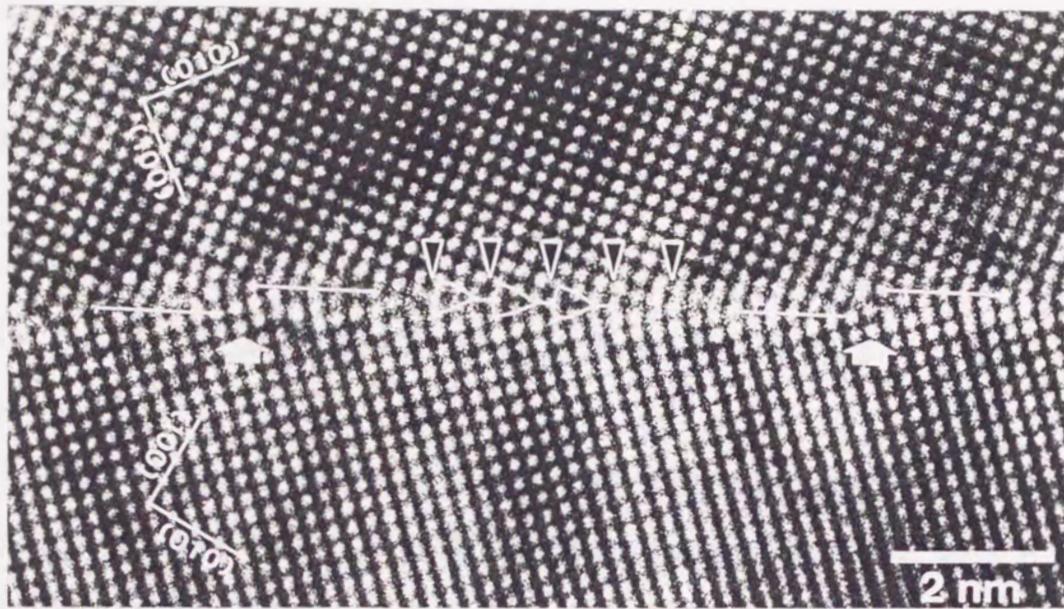


図5-8 純化处理したモリブデン $\langle 001 \rangle$ ( $1\bar{2}0$ ) $\Sigma 5$ 対応粒界の高分解能像。

因すると考えると、観察結果はいずれも図5-2に示したMD法の結果と良く対応している。

以上の観察の結果より、粒界面上に認められた対応格子点やDSC転位にともなうステップの周期構造は、いずれも幾何学モデルにより予想可能であることが明らかとなった。

また、粒界面上の原子配列について構造ユニットモデルを用いて解析した結果、 $\langle 001 \rangle$ 回転軸を有する対称傾角粒界の中で最も安定である( $1\bar{3}0$ ) $\Sigma 5$ 対応粒界は、同一原子面上の対応格子点を1周期とする単一構造ユニットで構成されていることが明らかとなった。一方、領域Iの( $1\bar{5}0$ ) $\Sigma 13$ 対応粒界は( $0\bar{1}0$ ) $\Sigma 1$ 小傾角粒界と( $1\bar{3}0$ ) $\Sigma 5$ 対応粒界の複合ユニットで、また領域IIの( $1\bar{2}0$ ) $\Sigma 5$ 対応粒界は( $1\bar{3}0$ ) $\Sigma 5$ 対応粒界と( $1\bar{1}0$ ) $\Sigma 1$ 小傾角粒界の複合ユニットで構成されている

ことが明らかとなった。さらに、これらの結果は、先に述べたMD法の結果ともよく一致し、モリブデンの粒界面上の原子配列は、構造ユニットモデルによって記述可能であることが確認された。

#### 5-2-4 粒界構造と粒界エネルギーとの相関

前章で述べたように、粒界構造は傾角に依存して変化することが分かった。粒界エネルギーに見られた傾角依存性は、このような粒界構造の変化に基づくはずである。そこで次に粒界構造とそのエネルギーとの相関について検討する。

図5-9は例として $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対応粒界のMD法による数値計算の結果を示したものである。粒界構造を構成する構造ユニットに注目すると、その原子配列は単結晶の4角形では記述できない3角形と5角形の組み合わせで構成されている。これら3角形と5角形の原子配列は、回位(Disclination)と呼ばれる欠陥構造<sup>(36-39)</sup>を意味するものである。ただし、刃状転位やらせん転位などの転位(Dislocation)が並進対称性の欠陥構造であるのに対して、この回位は回転性の欠陥構造<sup>(36)(37)</sup>である。したがって、粒界のような回転性の欠陥を表現する場合、従来の粒界転位に比べ回位の方がより妥当であると考えられる。この回位が図5-9のように正と負の1対、すなわち双極子として存在する場合、その間の構造は微小なバーガースベクトルの大きさを持った転位列と等価な欠陥構造として表される。このような欠陥構造は、高分解能像では格子転位と同様のextra-half-planeの周期構造として観察される。図5-10(b)は、MD法で求めた傾角が $74^\circ$

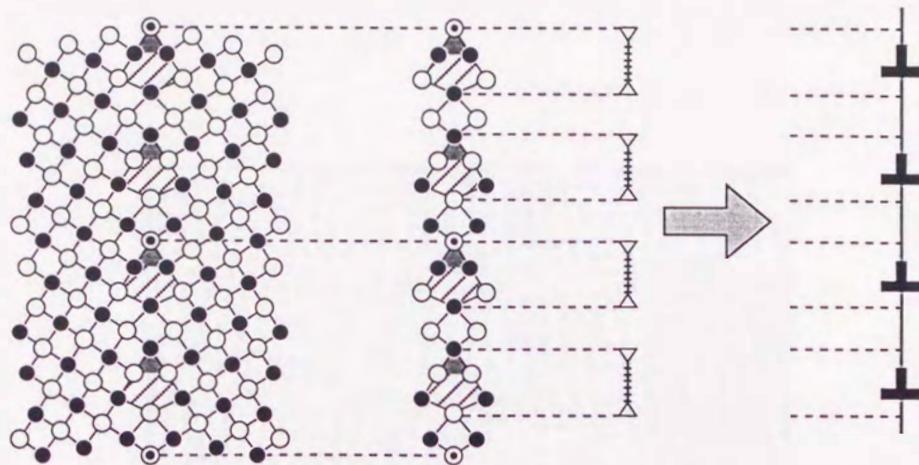


図5-9 構造ユニットモデルと回位モデルとの関係 ( $(\bar{1}50)\Sigma 13$ のMD法で求めた数値計算の結果を示す).

の傾角粒界の結果(図5-10(a))をもとに、EMSシステム<sup>(79)</sup>によるマルチスライス法で得た格子像を示したものである。 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の構造ユニットに対応する領域において、extra-half-planeの構造が観察される。したがって、粒界に観察されるextra-half-planeは、粒界面上に回位の存在を示唆している。

表5-2は、観察した粒界について同様な構造解析を行い、得られた結果を表にまとめたものである。さらに、図5-11は粒界の欠陥構造の傾角依存性を検討するため、表5-2の結果をもとに粒界格子転位、すなわち回位双極子の平均間隔 $D$ を格子定数( $a=0.315\text{nm}$ )で規格化し、その逆数( $a/D$ )を傾角 $\phi$ に対してプロットしたものである。以後、 $a/D$ を転位密度パラメータと呼ぶ。その結果、転位密度パラメータは傾角に著しく依存し、その値は構造ユニットモデルにおい

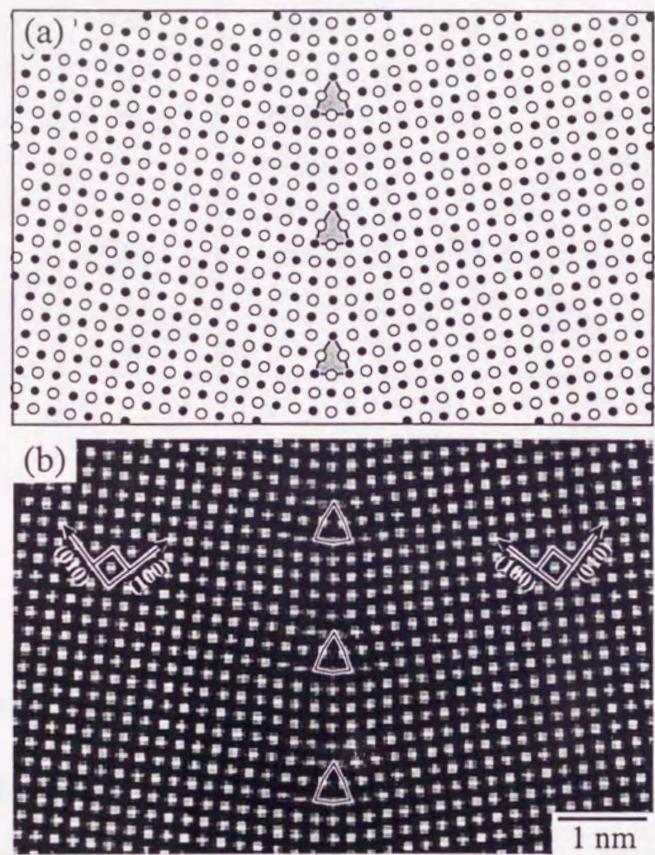


図5 - 10 傾角  $\phi=70^\circ$  粒界の (a) 原子配列 (MD法) と (b) EMSシステムによるマルチスライス法で得られた格子像.

表5-2 モリブデン<001>対称傾角粒界で観察された転位列  
(格子転位とDSC転位)の周期構造.

傾角 $\phi$ (deg)	格子転位間 隔, $D$ (nm)	$\Sigma$ 値	DSC 転位間 隔, $D_{DSC}$ (nm)	バーガス ベクトル $b_{DSC}$
15.5	1.3	(170) $\Sigma 25$	—	
22.0	0.8	(150) $\Sigma 13$	9.5	$a/13[3\bar{2}0]$
26.5	0.6	(140) $\Sigma 17$	3.1	$a/17[5\bar{3}0]$
38.5	—	(130) $\Sigma 5$	4.5	$a/5[1\bar{3}0]$
40.0	—	(130) $\Sigma 5$	3.1	$a/5[1\bar{3}0]$
46.5	1.4	(250) $\Sigma 29$	—	
54.0	0.7	(120) $\Sigma 5$	7.7	$a/5[1\bar{2}0]$
64.0	1.0	—	—	
71.0	1.5	—	—	

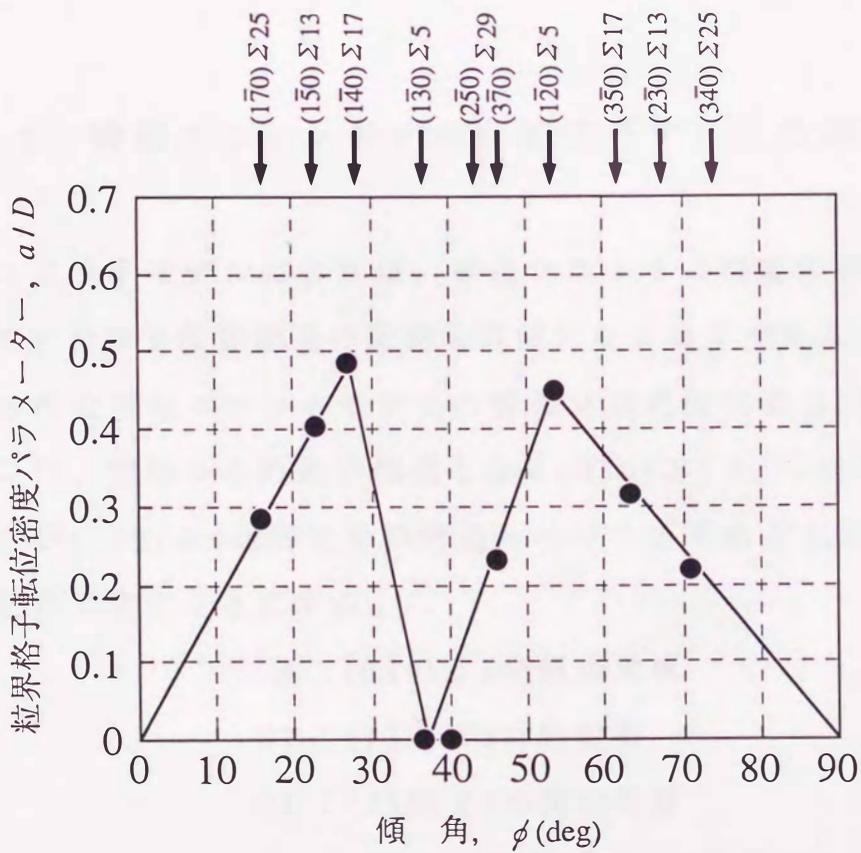


図5-11 転位密度(回位双極子)パラメータの傾角依存性.

て基本構造となる $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ と $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界、および $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界において最小値を取ることが明らかとなった。これらは粒界エネルギー(図5-1)に大きな極小が観察された粒界である。この結果は、転位密度パラメータと粒界エネルギーとの間に良い相関があることを示唆している。また、粒界エネルギーの小さな極小は、構造ユニット、すなわち回位双極子によって構成された欠陥構造が均一に配列した粒界である。そのように欠陥構造が均一に配列するとお互いの応力場を緩和し合い、不均一な場合に比べひずみが小さくなるためであると考えられる。 $a/D$ に極大を示した $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界近傍の粒界エネルギーに極小が見出された結果は、このことと良く対応する。

#### 5-2-5 構造ユニットモデルと転位モデルとの相関

構造ユニットモデルによれば、構造ユニットの無限の組み合わせによっていかなる粒界構造の記述も可能になるはずである。図5-12は、得られた構造ユニットモデルの結果を模式的に示したものである。ここで、簡単のため基本構造となる $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ と $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界および $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の構造ユニットをそれぞれ以下に示すような記号で表すことにする。

A： $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界

BB： $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界

CC： $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界

ここで、図中の|A|や|BB|は対応格子点の1周期であることを

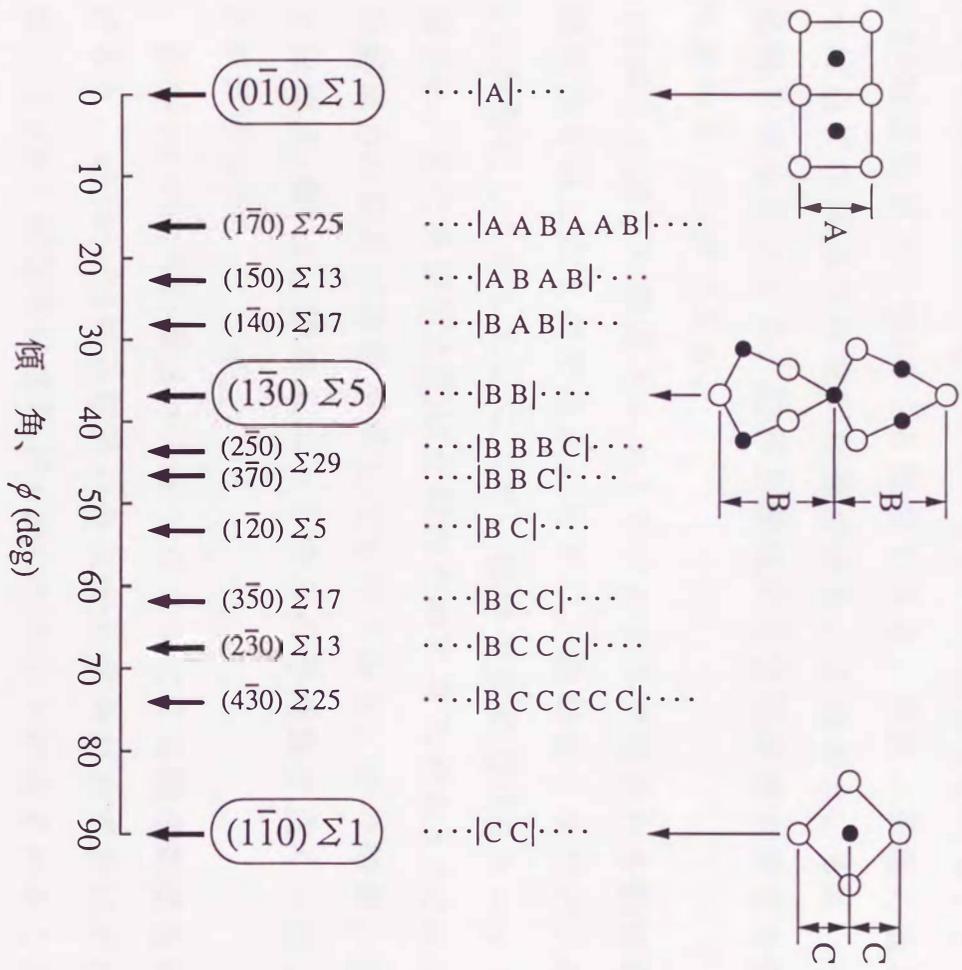


図5-12 構造ユニットモデルの傾角依存性.

意味し、その前後には同様な構造ユニットの周期構造が形成される。また、BとCはそれぞれ $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界と $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界のサブユニットである。ここで、たとえば $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界を記述する場合、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界と $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界の基本構造ユニットは1:1となり|BC|と記述できる。さらに、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界と $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界の構造ユニットを2:1で組み合わせることで、 $(3\bar{7}0)\Sigma 29$ 対応粒界が|BBC|と記述できる。以後、同様の操作を繰り返せば全ての組み合わせが記述できる。このとき、Bユニットの平均間隔を求めることで、粒界を構成する欠陥構造の密度を傾角に対して求めることができる。

図5-13は、上述した構造ユニットモデルより予想される転位間隔の傾角依存性を示したものである。ただし、縦軸はモリブデンの格子定数 $a$ で規格化して示した。ここで、図中の実線③はBユニットの平均間隔 $D$ を、また実線①と②は比較のためにそれぞれAとCユニットの平均間隔 $D$ の傾角依存性を示したものである。その結果、観察された欠陥構造(●)は、構造ユニットからの予測値と良く一致していることが分かった。

また、図5-12で述べた構造ユニットモデルによる構造記述を無限まで続けると、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の方位から傾角がわずかにずれた粒界には、|BB|構造中にまれにAかCユニットが含まれることになる<sup>(26-30)</sup>。さらに、 $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界近傍でも同様に|BC|構造の周期性を乱すようにまれにBかCユニットが含まれる。このような数の少ないユニットは、安定な対応粒界の周期構造(たとえば、 $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対応粒界の|ABAB|や $(1\bar{4}0)\Sigma 17$ 対応粒界の|BAB|)を乱す欠陥構造となる可能性がある。図5-13中の破線は、対応粒界

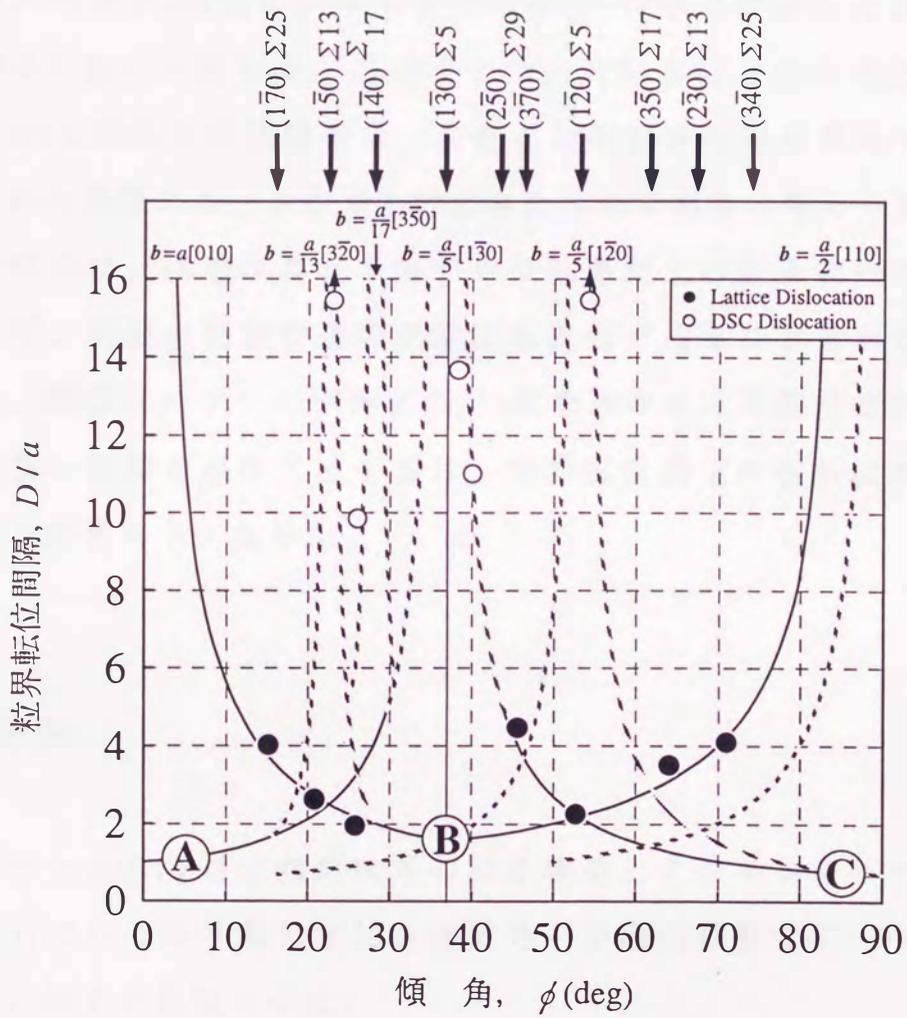


図5-13 構造ユニットモデルと転位モデルの傾角依存性とその相関。  
 (A)、(B)、(C)はそれぞれA、BおよびC構造ユニットの平均間隔。

近傍の方位でそのようなユニットの平均間隔  $D$  を求め、これを傾角に対して示したものである。その結果、個々の対応粒界で観察されたDSC転位の平均間隔  $D_{\text{DSC}}$  (○: 表5-2) は、いずれもこの予測値と一致することが分かった。また、この破線は観察されたDSC転位のバーガスベクトル(表5-2)をもとに、式(2-1)から計算したDSC転位の間隔  $D$  と良く一致する。このことは、対応方位近傍の粒界で観察されたDSC転位の周期構造は、安定な対応粒界の周期構造中にまれに含まれた構造ユニットが歪んでできたものであると考えられる。

以上の結果は、構造ユニットモデルは粒界面上の原子配列の解析のみならず、粒界の周期構造の予測にも有効であることを示している。また、構造ユニットモデルと(2-1)式を基本とした転位モデルとの間にも良い相関が成り立っており、粒界転位構造の解析にも有効であることが明らかとなった。

### 5 - 3 結論

モリブデン $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界構造とそのエネルギーの傾角依存性について分子動力学法と透過電子顕微鏡観察を用いて検討した結果、以下の結論を得た。

(1) MD法で求めた粒界エネルギー  $\gamma_{\text{gb}}$  は傾角  $\phi$  に依存して連続的に変化しており、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$  と  $(1\bar{2}0)\Sigma 5$  対応粒界において明瞭なエネルギーの極小が、また  $(1\bar{5}0)\Sigma 13$  と  $(2\bar{3}0)\Sigma 13$  対応粒界において小さなエネルギーの極小が現れる。また、この結果はThermal

Grooving法を用いて実験的に求めた粒界エネルギーの傾角依存性と良く一致した。

- (2) モリブデン $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界は、安定粒界の構造を基本構造とする構造ユニットの組み合わせで構成される。 $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の場合、基本構造となる安定粒界は $(0\bar{1}0) \Sigma 1$ と $(1\bar{1}0) \Sigma 1$ 小傾角粒界、および $(1\bar{3}0) \Sigma 5$ 対応粒界の3種類である。
- (3) 粒界エネルギーの傾角依存性は、粒界を構成している欠陥構造である回位密度に依存したものであり、粒界構造との間には良い相関が見出された。
- (3) 構造ユニットモデルは、粒界の周期構造の予測にも有効である。また、構造ユニットモデルと転位モデルとの間には良い相関が成り立つ。

## 第6章 モリブデンの粒界構造とその破壊強度に及ぼす 不純物元素(炭素、酸素)の効果

### 6-1 緒言

粒界構造と粒界の力学的性質に影響を及ぼす因子として、これまでに述べたような内的(intrinsic)な要因の他に、不純物元素の粒界偏析や析出などによる外的(extrinsic)な要因が挙げられる。特に、本研究で注目したモリブデンは、室温付近で著しい粒界脆性を起こすが、この脆化挙動は不純物元素の有無にも強く依存する<sup>(6-7)(58)</sup>ことが知られている。

これまでのモリブデン<110>対称傾角粒界に関する研究<sup>(7)(40)(56)</sup>により、侵入型不純物元素(炭素と酸素)を十分除去した場合の粒界の破壊強度は、粒界での原子の対応度が比較的良い小傾角粒界や $\Sigma 3$ 対応粒界は単結晶並に高い値を示すことが明らかにされている。一方、侵入型不純物元素(炭素)が粒界に偏析した場合の粒界破壊強度は、整合性が良い粒界は弱く、逆に整合性の悪い粒界は強くなることが知られている。これらの結果は、不純物元素の影響は個々の粒界によって著しく異なることを示唆している。炭素や酸素のような侵入型不純物元素の場合、その影響は粒界の自由体積(単位体積当たりに占める原子の数)の相違に強く依存すると考えられる。たとえば、自由体積が小さく、エネルギーの低い粒界では、不純物元素が偏析すると粒界面近傍の原子配列のひずみは大きくなる。逆に、自由体積が大きい粒界では、不純物元素の偏析サイトが増加するため、原子配列がわずかな変化だけですむと考えられる。

そこで本研究では、純化処理を施さない未純化のモリブデン<001>対称傾角粒界を用い、4点曲げ試験による粒界破壊強度と透過電子顕微鏡による構造観察を行い、結晶粒界に及ぼす不純物元素の影響を検討する。なお、一部未純化の<110>対称傾角粒界の構造観察も行い、粒界の性格の相違による不純物元素の影響についても評価する。

## 6-2 結果および考察

### 6-2-1 粒界破壊強度

図6-1は、傾角 $\phi$ が $0\sim 71^\circ$ の未純化材の双結晶試験片を4点曲げ試験することにより得られた代表的な応力-ひずみ曲線である。ここで、図中に示した記号は、図4-3に示した純化材の場合と同様以下のこと

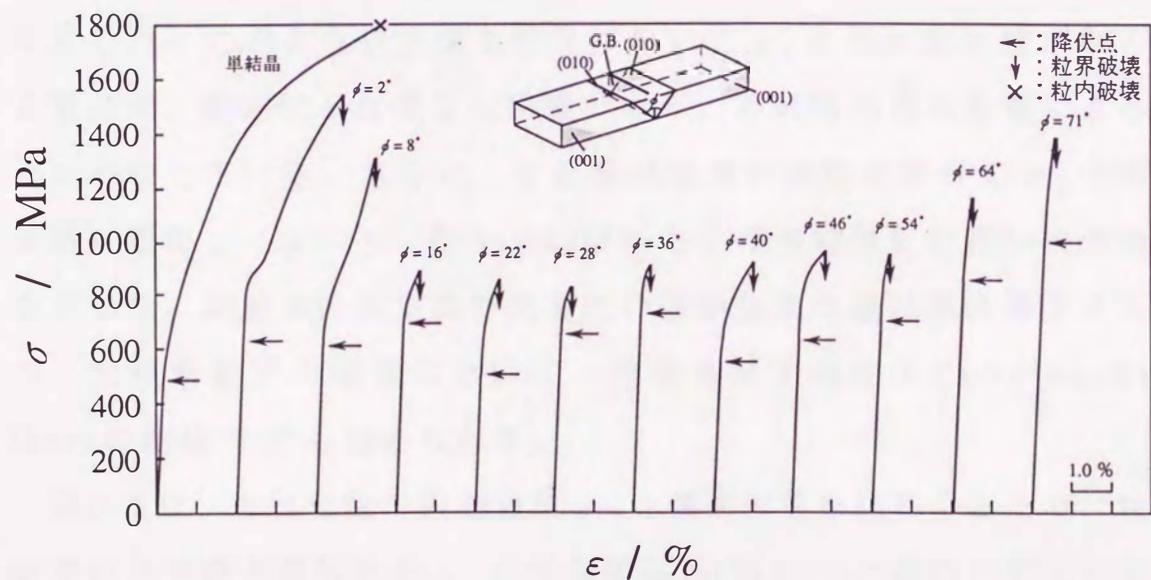


図6-1 モリブデン<001>対称傾角粒界の未純化材の応力-ひずみ曲線。

を意味する(→:降伏応力、↓:粒界破壊、×:粒内破壊)。なお、粒界破壊の場合、その起点はいずれも粒界であることを光学顕微鏡観察において確認した(図3-3(a)参照)。その結果、 $\phi=0^\circ$ の単結晶から $\phi=8^\circ$ の粒界は、降伏した後大きな塑性変形( $\epsilon_p=1.5\sim 3\%$ )を示し、単結晶は粒内破壊、またその他の小傾角粒界は粒界破壊に到っている。一方、上述以外の粒界は、降伏した後、わずかに塑性変形( $\epsilon_p<1\%$ )し、粒界破壊に到っている。

図6-2は、応力-ひずみ曲線から求めた粒界破壊強度 $\sigma_f$ を傾角 $\phi$ に対してプロットしたものである。ここで、丸印と四角印のプロット点は、それぞれ破壊形態が粒界破壊と粒内破壊であることを、さらに各プロット点の色の違いは、図中に模式的に示したように、曲げ試験に用いた試験片が異なることを意味する。単結晶の $\sigma_f$ は約1800MPaと高い破壊強度を示し、その後傾角の増加に伴って急激に減少し、 $\phi=16^\circ$ で約900MPaと低い値を示した。その後 $\phi=16^\circ$ から $54^\circ$ までの大傾角粒界では、 $\sigma_f$ に大きな変化は認められず900MPa前後の一定値を示した。このように大傾角粒界において $\sigma_f$ に傾角依存性がなくなる傾向は、純化材とは異なる特徴であり、不純物元素の影響によることを示唆している。さらに、その後は傾角の増加に伴って $\sigma_f$ は再び単調に増加し、 $\phi=71^\circ$ で約1400MPaと小傾角粒界並の高い破壊強度を示した。試験条件が室温であるため破壊強度の絶対値は異なるものの、大傾角粒界の領域において一定値を示す傾向はKobylanskiとGouxの結果<sup>(59)</sup>にも認められる。

図6-3は、未純化材の破壊強度 $\sigma_f$ と破面形態を比較するため、粒界破面の光学顕微鏡写真を $\sigma_f$ の傾角依存性(図6-2)と同時に示したものである。なお、荷重の負荷方向と $\langle 001 \rangle$ 方向は、いずれの試料におい

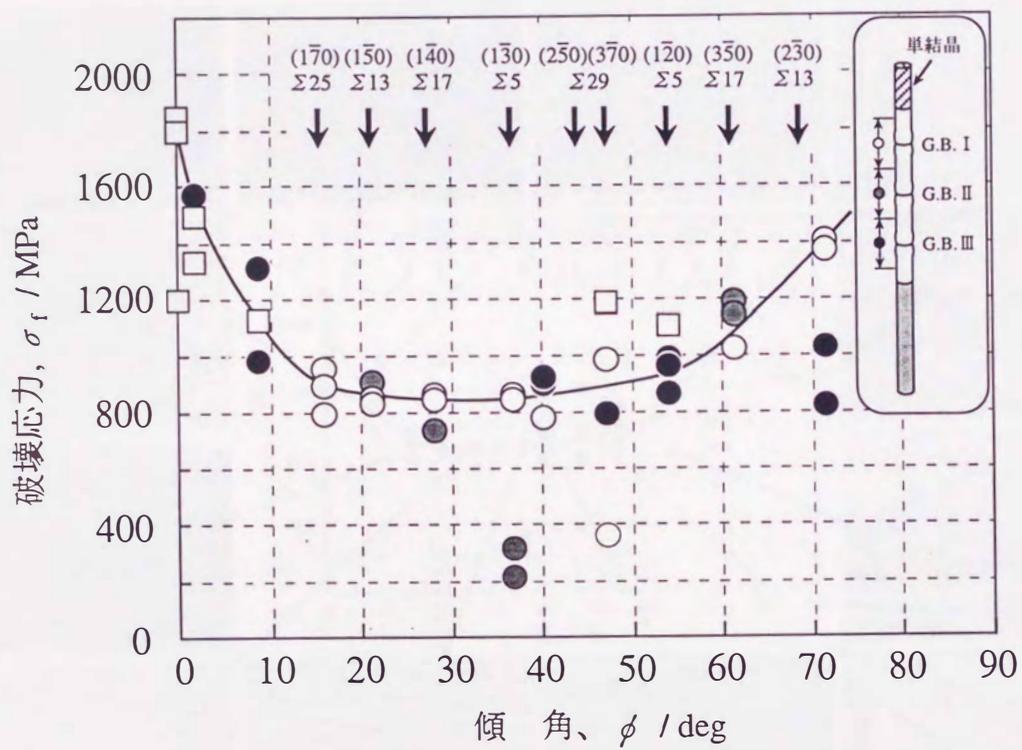


図6-2 モリブデン<001>対称傾角粒界の未純化材の破壊強度  $\sigma_f$  の傾角依存性.

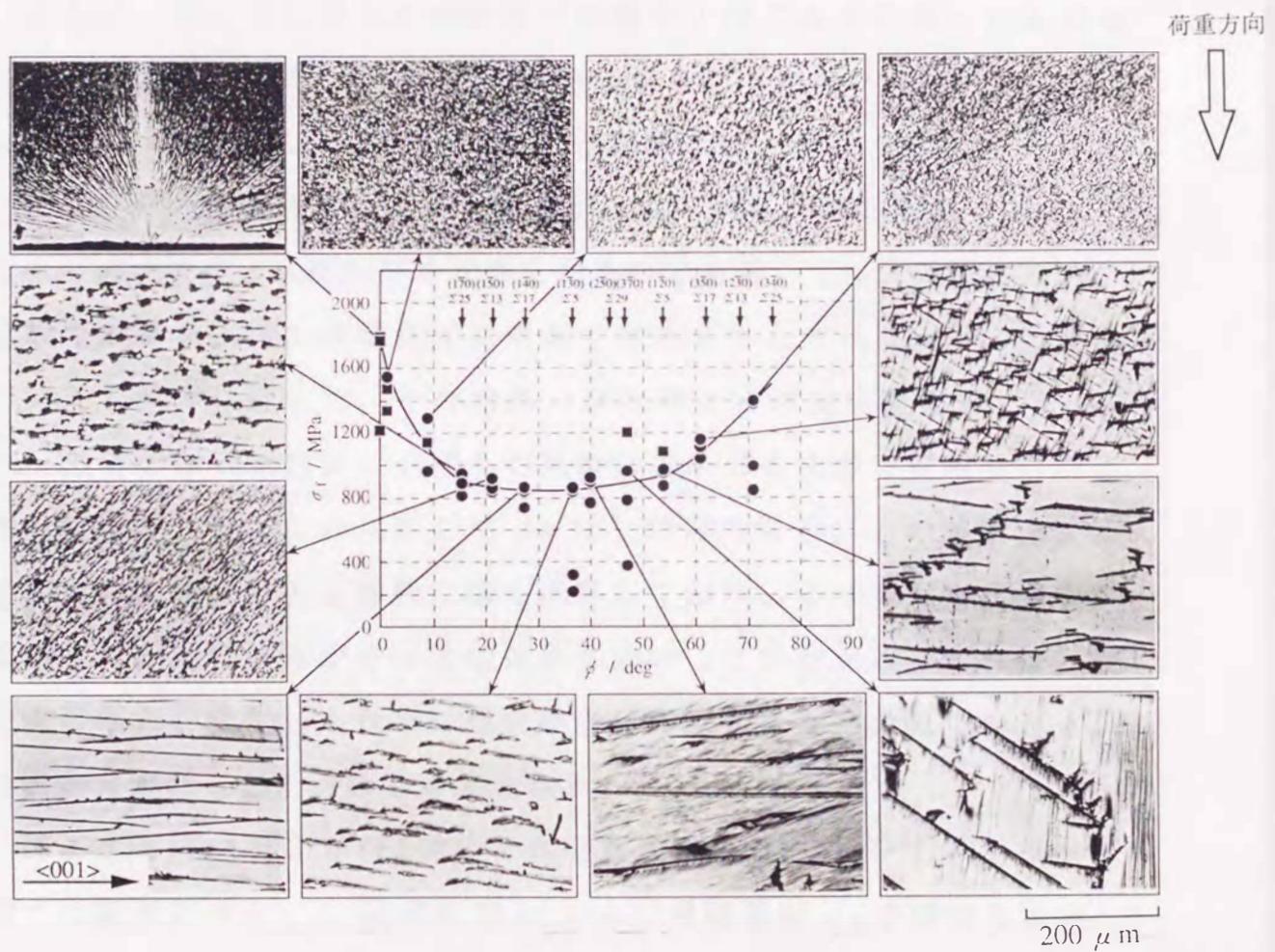


図6-3 モリブデン<001>対称傾角粒界の未純化材における破壊強度と破面形態の相関.

ても図中の矢印の方向となるよう統一した。観察の結果、いずれの粒界においても、その破面上には炭化物 $\text{Mo}_2\text{C}$ と思われる析出物が比較的均一に分布していることが分かった。ただし、この析出物の形態は、比較的高い破壊強度を示した $\phi=2^\circ$ から $16^\circ$ の小傾角粒界と $\phi=71^\circ$ では非常に微細な炭化物が破面一面に析出しているのに対し、これら以外の大傾角粒界の破面上にはいずれも粗大な炭化物が認められる。

さらに、図6-2に示した未純化材の場合、同じ粒界であってもその破壊強度は、純化材の場合に比べ試料によるばらつきが大きい。特に、 $\phi=36^\circ$ 、 $46^\circ$ および $71^\circ$ の3種類の粒界では、用いた試験片の違いによってその破壊強度に大きな相違が認められる。図6-4は、 $\phi=36^\circ$ 粒界の破壊強度と破面形態を比較したものである。また、比較のため、試験片が異なっても破壊強度に相違が認められなかった $\phi=40^\circ$ 粒界の結果も同時に示した。その結果、ほぼ等しい破壊強度を示した $\phi=40^\circ$ 粒界の破面形態は、いずれの試料においても同様な樹枝状の析出物が観察された。これに対して $\phi=36^\circ$ 粒界の場合、その破壊強度は破面上の炭化物の析出形態に強く依存しており、より粗大な炭化物が観察される試料の方がその破壊強度は低いことが分かる。これは、炭化物の割合が変化したために粗大な炭化物に大きな応力集中が起き、破壊応力が低下したためと考えられる。

図6-5(a)(b)および(c)は、それぞれ図6-1の応力-ひずみ曲線から求めた塑性ひずみ $\epsilon_p$ 、降伏応力 $\sigma_y$ および破壊強度 $\sigma_f$ を傾角 $\phi$ に対してそれぞれプロットしたものである。また、比較のために上述した純化材の結果(図4-2と図4-3)も同時に示した。ここで、丸印と四角印のプロット点は、それぞれ破壊形態が粒界破壊と粒内破壊であることを、また黒印(●と■)が未純化材、白印(○と□)が純化材の結果であ

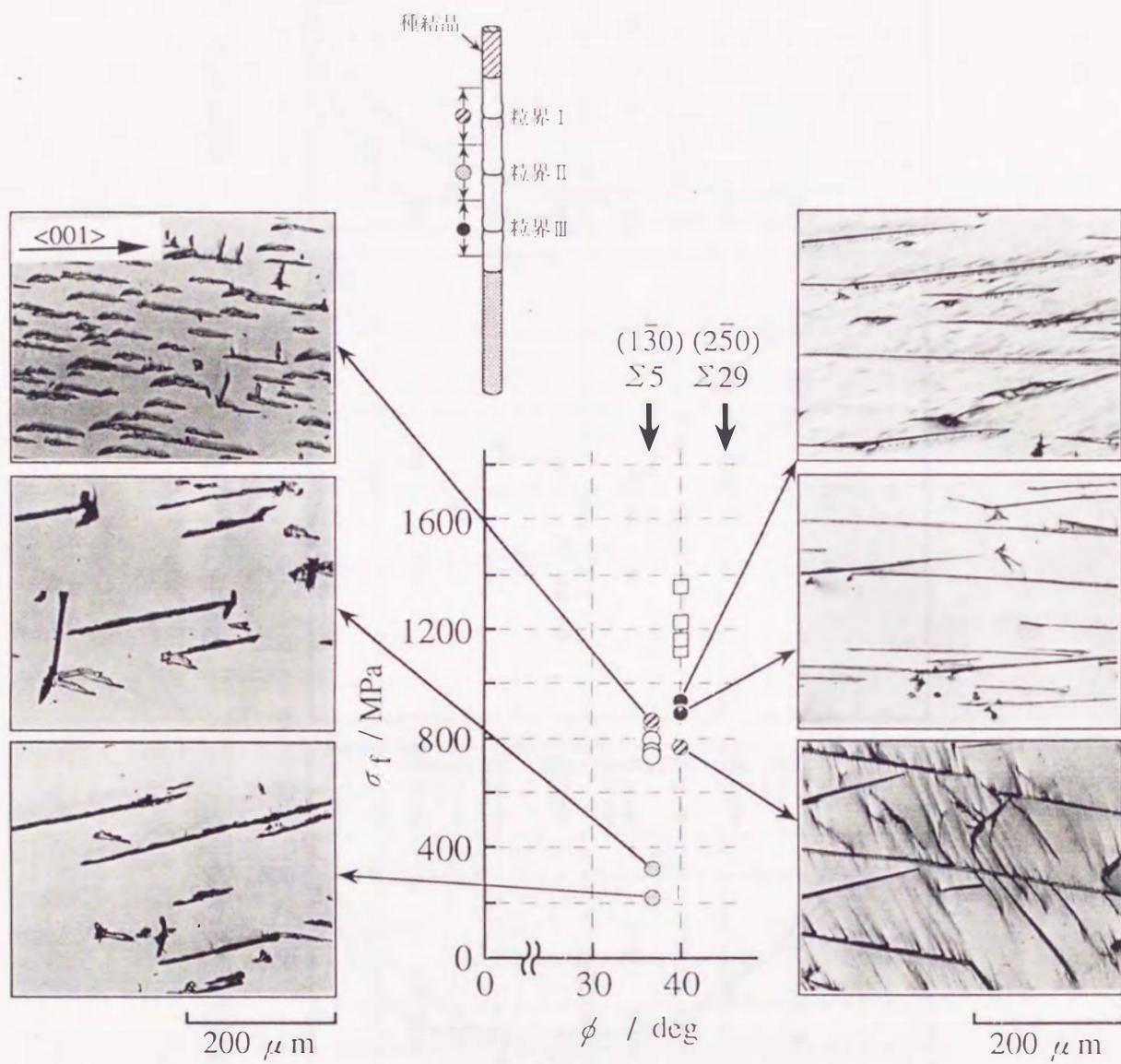


図6-4 モリブデン<001>対称傾角粒界の未純化材における破壊強度の相違による粒界破面の相違.

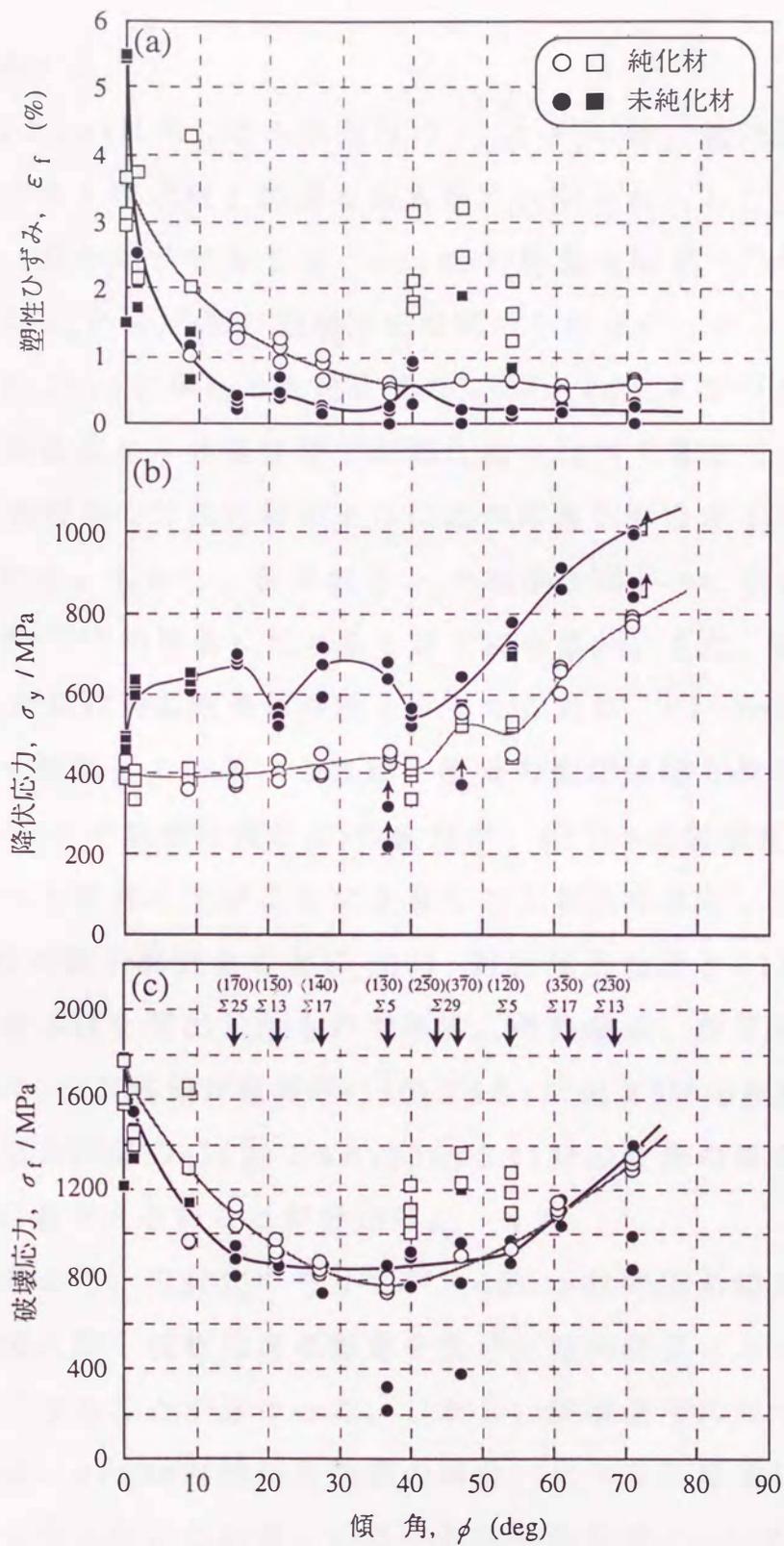


図6-5 未純化材と純化材の (a) 塑性ひずみ  $\epsilon_p$ 、(b) 降伏応力  $\sigma_y$  および (c) 破壊強度  $\sigma_f$  の傾角依存性。

ることを意味する。

図6-5(a)と(b)に示した未純化材の $\epsilon_p$ と $\sigma_y$ には、絶対値は異なるものの、いずれも純化材と同様な傾角依存性が認められた。しかしながら、 $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界では、 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界<sup>(6,7)</sup>で報告されているような $\epsilon_p$ と $\sigma_f$ の間の相関関係は認められなかった。

一方、図6-5(c)に示した未純化材の $\sigma_f$ は、 $16^\circ$ までの小傾角粒界において、単結晶からの強度低下が純化材に比べて著しく、 $\phi=16\sim 54^\circ$ の大傾角粒界では純化材のそれに比べ傾角依存性が小さくなる傾向が認められる。しかし、全体的な $\sigma_f$ の相違は図1-1に示した $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界<sup>(7)(40)</sup>の場合に比べると非常に小さい。また、純化材と未純化材の $\sigma_f$ がほぼ同じ傾角依存性を示したことは、 $\langle 110 \rangle$ 捻り粒界<sup>(6)</sup>の結果と良く類似している。これは、傾角の変化に伴う粒界の微細構造(構造ユニットや自由体積など)の変化が、 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界<sup>(7)(40)</sup>の場合に比べ比較的小さいことによるものと考えられる。図6-6は、MD法で求めた原子配列をもとに $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界と $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の自由体積を算出したものである。その結果、粒界近傍のみではあるが、 $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ と $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界に比べ、 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の $(11\bar{2})\Sigma 3$ と $(33\bar{2})\Sigma 11$ 対応粒界の場合の自由体積の変化量が若干大きいことが分かる。

以上の結果より、未純化のモリブデン $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界破壊強度は、侵入型不純物元素の影響を受け大傾角粒界においては傾角依存性がなくなることが分かった。しかし、破壊強度に対する不純物元素の影響は、 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の場合に比べると非常に小さいことが明らかとなった。これは、 $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界と $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の個々の粒界におけるわずかな自由体積の変化量の差に起因した

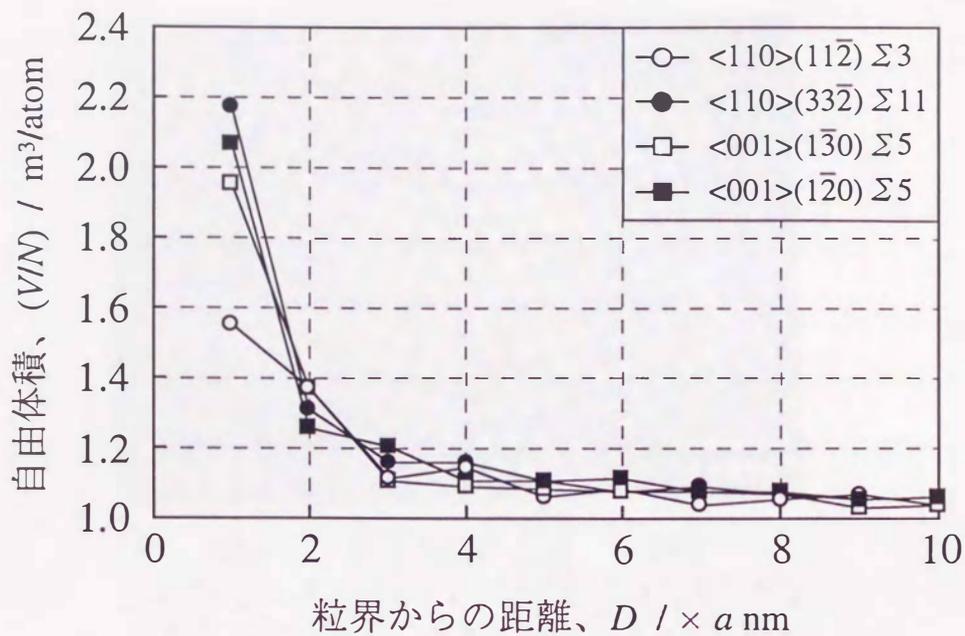


図6-6 粒界の性格の相違による自由体積の変化。

ものであると考えられる。

## 6-2-2 粒界構造

### (1) $[001](1\bar{3}0) \Sigma 5$ 対応粒界

図6-7(a)は、 $(1\bar{3}0) \Sigma 5$ 対応粒界の未純化材の高分解能像である。純化材(図5-5(a))と大きく異なり、未純化材の粒界構造は粒界面近傍で結晶格子が1.5~2nmの領域にわたって大きく湾曲している。さらに詳細に解析すると、湾曲している領域の原子配列はbcc構造ではなく、白線で示したようにfcc構造を $\langle 110 \rangle$ 方向から投影して得られる原子配

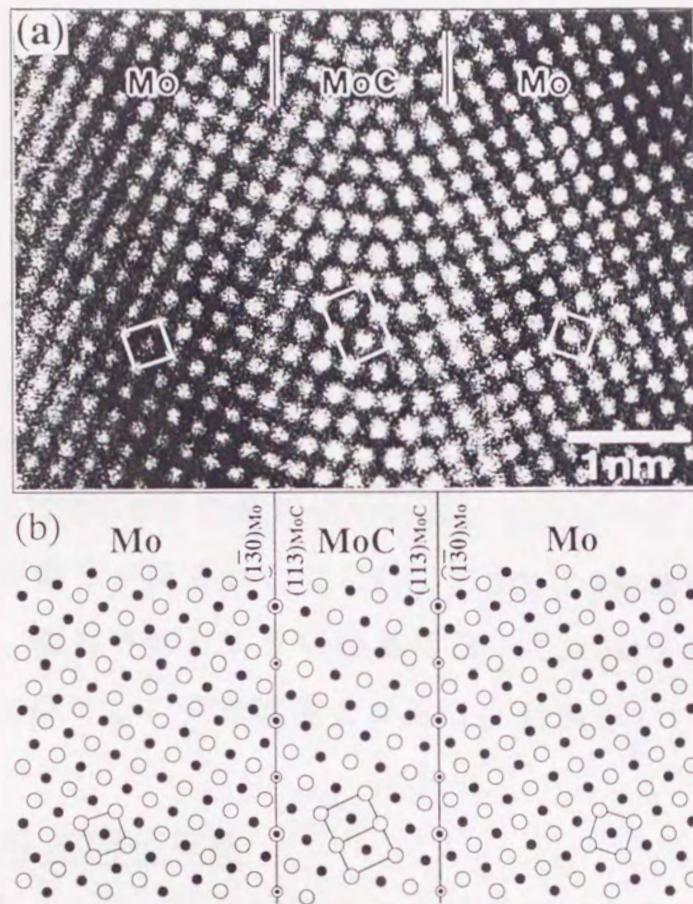


図6-7  $\langle 001 \rangle$ -( $\bar{1}30$ )  $\Sigma 5$ 対応粒界の未純化材の (a) 高分解能像と (b) Mo//MoC//Mo界面構造の模式図。

列と良く一致する。fcc構造を有する第2相として、NaCl構造を有するMoC(格子定数； $a=0.427\text{nm}^{(82)}$ )が粒界面に沿って板状に析出したと考えると、幾何学的に予想されるMo/MoC/Moの界面構造は図6-7(b)のようになる。MoとMoCの各原子面は連続的につながっており、その界面構造は観察結果と良く一致する。このとき、モリブデンと析出物MoCとの方位関係は、

$$[001]_{\text{Mo}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{MoC}}$$

$$(1\bar{3}0)_{\text{Mo}} // (113)_{\text{MoC}}$$

である。また、モリブデンとMoCの界面上の原子配列のミスフィットは約0.5%と比較的に小さく、界面上には対応格子点状の共有原子(図中の二重丸◎)が周期的に存在する整合界面となる。また、Penissonら<sup>(73)(74)</sup>は、本研究と同様に $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界におけるMoCの析出を報告しており、彼らの結果も本研究の結果と一致している。ただし、彼らは本研究の析出処理と異なり、純化処理の後に炭素をドーブし、焼なましを行ってMoCを析出させている。このように、析出処理が異なっても同一の結果が得られたことは、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界では炭素が偏析するより、観察されたように粒界に沿ってMoCが析出した方がエネルギーをより低下し、安定構造となることを示している。

## (2) $[001](1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界

図6-8(a)は、 $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界の未純化材の高分解能像を示したものである。粒界面上には、図5-9(a)の純化材同様、約0.7nm間隔の周期構造(三角印)が観察され、 $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界の対応格子点の間隔(0.7nm)と良く一致する。しかしながら、この粒界には、上述の $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界(図6-7(a))で見られたような著しい不純物元素の影響は見出せない。しかし、粒界面近傍の原子配列に注目すると、その構造は白線で示したように純化材で観察された最も粒界エネルギーの低い( $\gamma_{gb}=1.66\text{J/m}^2$ )複合ユニット構造(図5-9)と異なり、図6-8(b)に示した準安定構造( $\gamma_{gb}=2.16\text{J/m}^2$ )の原子配列と一致している。これは、不純物が粒界に偏析することによって、粒界を構成している構造ユニットが変化したことを示している。

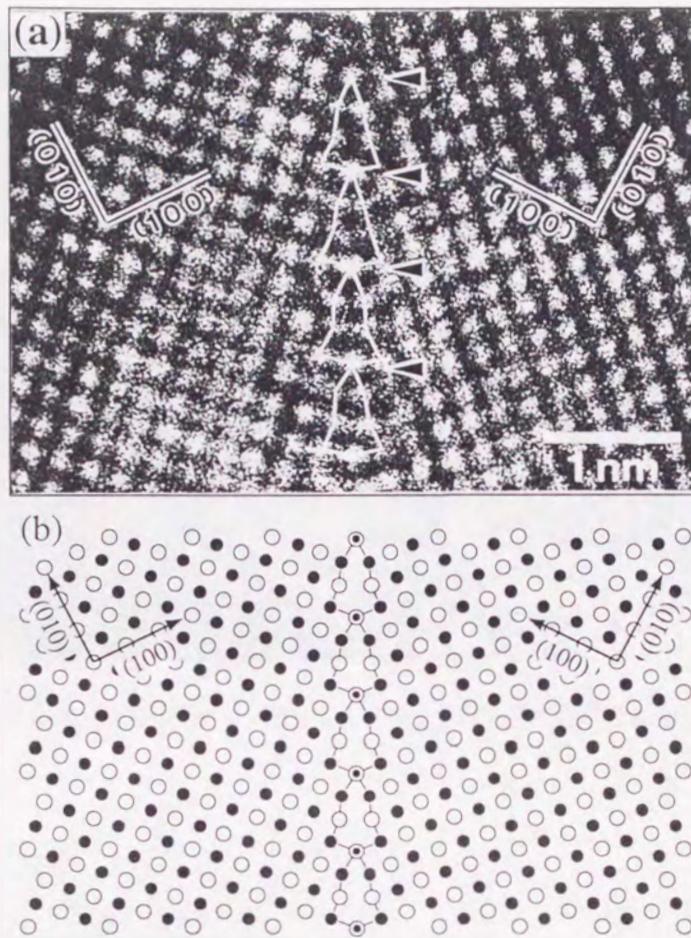


図6-8  $\langle 001 \rangle (1\bar{2}0) \Sigma 5$ 対応粒界の未純化材の (a) 高分解能像と (b) MD法で求めた準安定 ( $\gamma_{gb} = 2.16 \text{ J/m}^2$ ) な粒界構造。

以上の  $(1\bar{3}0) \Sigma 5$  と  $(1\bar{2}0) \Sigma 5$  対応粒界の観察結果より、同じ  $\Sigma$  値を有する対応粒界であっても、構造に対する不純物元素の影響は粒界構造のわずかな相違によって著しく異なることが明らかとなった。

### (3) $[001](1\bar{4}0) \Sigma 17$ 対応粒界

図6-9は、 $(1\bar{4}0) \Sigma 17$  対応粒界の方位 ( $\phi = 28.07^\circ$ ) から  $1.6 \pm 0.5^\circ$  ずれた純化材の weak-beam 像である。粒界には転位列に起因した周期

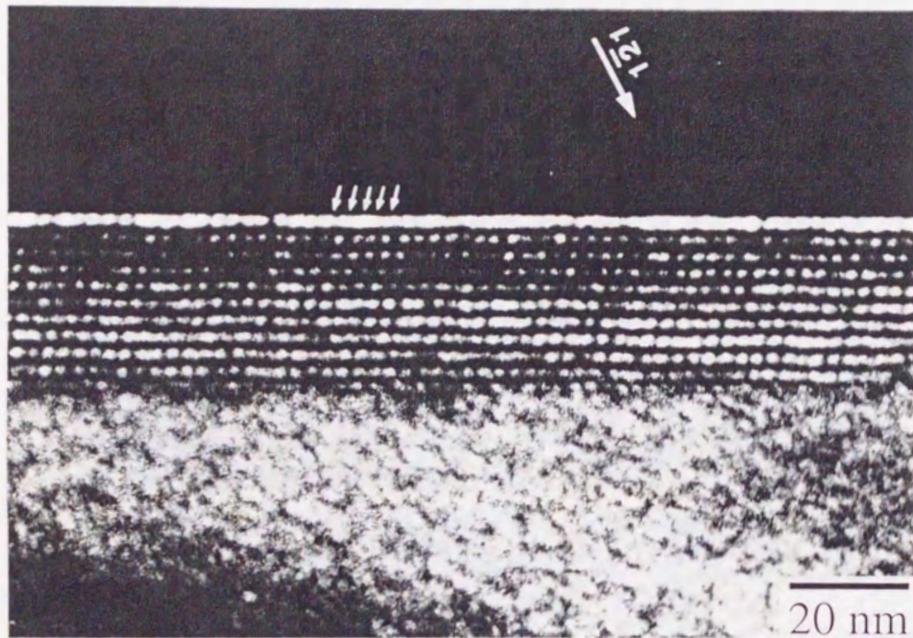


図6-9 純化処理したモリブデン $\langle 001 \rangle$ ( $\bar{1}40$ ) $\Sigma 17$ 対応粒界のweak-beam像。

的なコントラスト(矢印)が約2.8nm間隔で観察される。

図6-10(a)と(b)は、同粒界の純化材と未純化材の高分解能像、(c)はMD法で求めた( $\bar{1}40$ ) $\Sigma 17$ 対応粒界の原子配列を示したものである。図6-10(a)の純化材では、粒界ステップの周期構造(矢印)が約3.1nm間隔で観察される。対応格子理論に基づく幾何学的な解析により、このステップ構造は理想的な( $\bar{1}40$ ) $\Sigma 17$ 対応粒界からの傾角のずれ角 $1.6 \pm 0.5^\circ$ を補償するために導入されたDSC転位列( $b = a/17[5\bar{3}0]$ )に起因するものである。また、図6-9で観察される周期構造は、このステップ構造の周期性と等しいことから、同じDSC転位列に起因する構造であると考えられる。さらに、ステップ間の原子配列は、対応格子点間で白線で示したような2種類( $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界と $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角

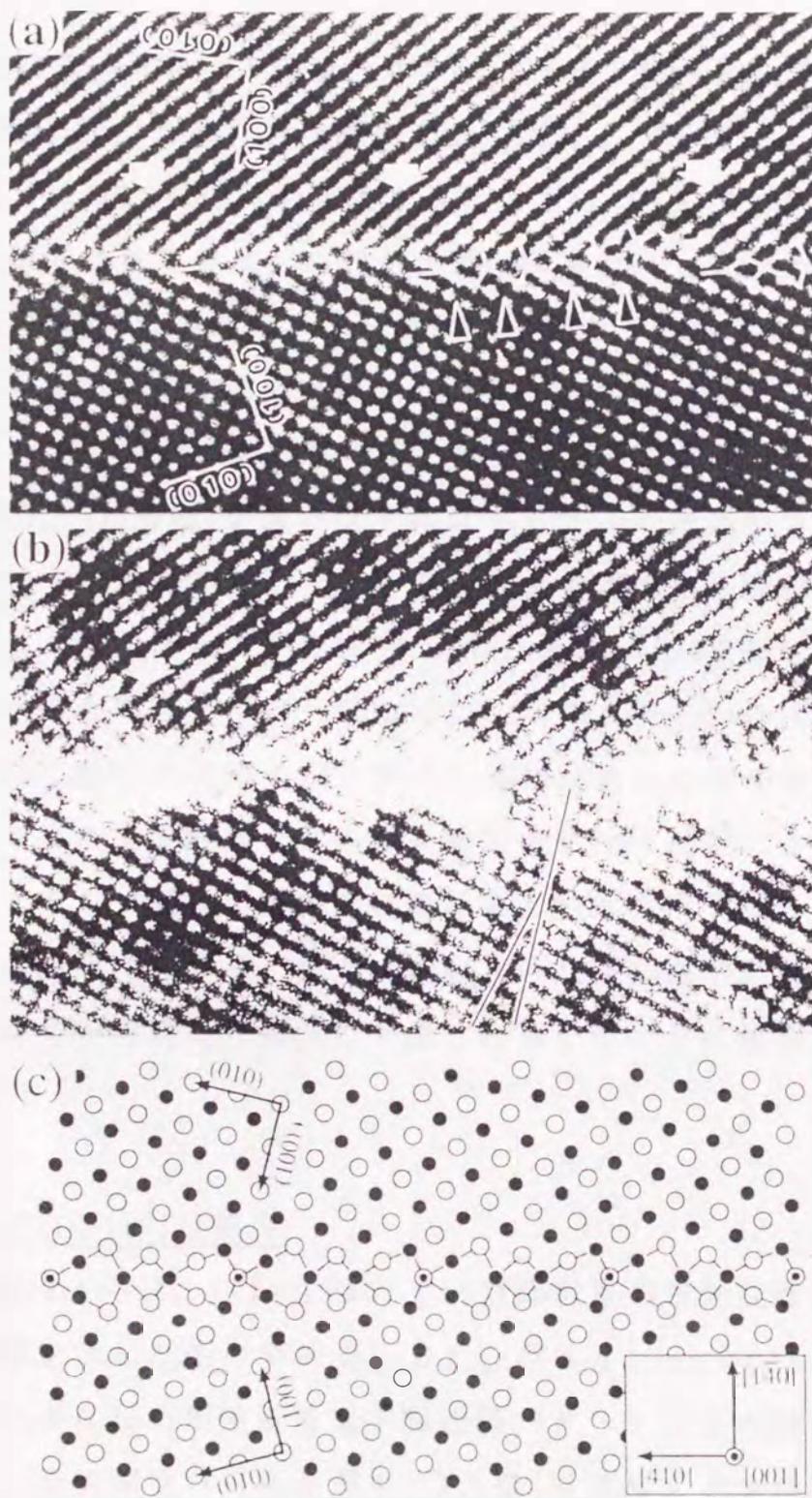


図6-10 モリブデン $\langle 001 \rangle$ - $\langle \bar{1}40 \rangle$   $\Sigma 17$ 対応粒界の高分解能像；(a) 純化材、  
 (b) 未純化材 および (d) MD法で求めた粒界構造。

粒界が1:1)の構造ユニットの複合ユニット構造で構成されており、図6-10(c)のMD法で求めた原子配列と良く対応している。このことより、この粒界はDSC転位列を導入することで $(1\bar{4}0)\Sigma 17$ 対応粒界からのずれ角が補償されており、ステップ間の構造は $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界と $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界の構造ユニットが1対1の割合で構成された $(1\bar{4}0)\Sigma 17$ 対応粒界の構造が保たれていることが明らかとなった。

一方、図6-10(b)の未純化材では、粒界に沿って矢印で示したような周期的(約3.1nm間隔)な強いひずみコントラストが観察される。また、粒界近傍では実線で示したような結晶格子の湾曲も観察される。このひずみコントラストの周期構造(約3.1nm)は、DSC転位に起因したステップ構造の周期とほぼ一致する。このことから、このひずみコントラストは、DSC転位列の応力場と不純物元素との間の弾性的な相互作用により、炭素や酸素などの不純物元素がDSC転位によって形成された粒界ステップ近傍に優先的に偏析あるいは析出することによって生じたものと考えられる。また、観察された結晶格子の湾曲は、侵入型不純物が格子間位置に偏析して生じた格子ひずみに起因したものである。

#### (4) $[1\bar{1}0](33\bar{2})\Sigma 11$ 対応粒界

図6-11(a)と(b)は、 $[1\bar{1}0](33\bar{2})\Sigma 11$ 対応粒界の未純化材の明視野像と暗視野像を示したものである。また、図6-11(c)と(d)は粒界を含む領域から得られた制限視野電子線回折パターンとその説明図である。ここで、説明図中の白丸と黒丸(○と●)はモリブデンの両結晶粒の、また三角形(△)はこれ以外の回折スポットである。ここで、図6-11(b)の暗視野像は、図6-11(c)中に矢印で示した回折スポットを用

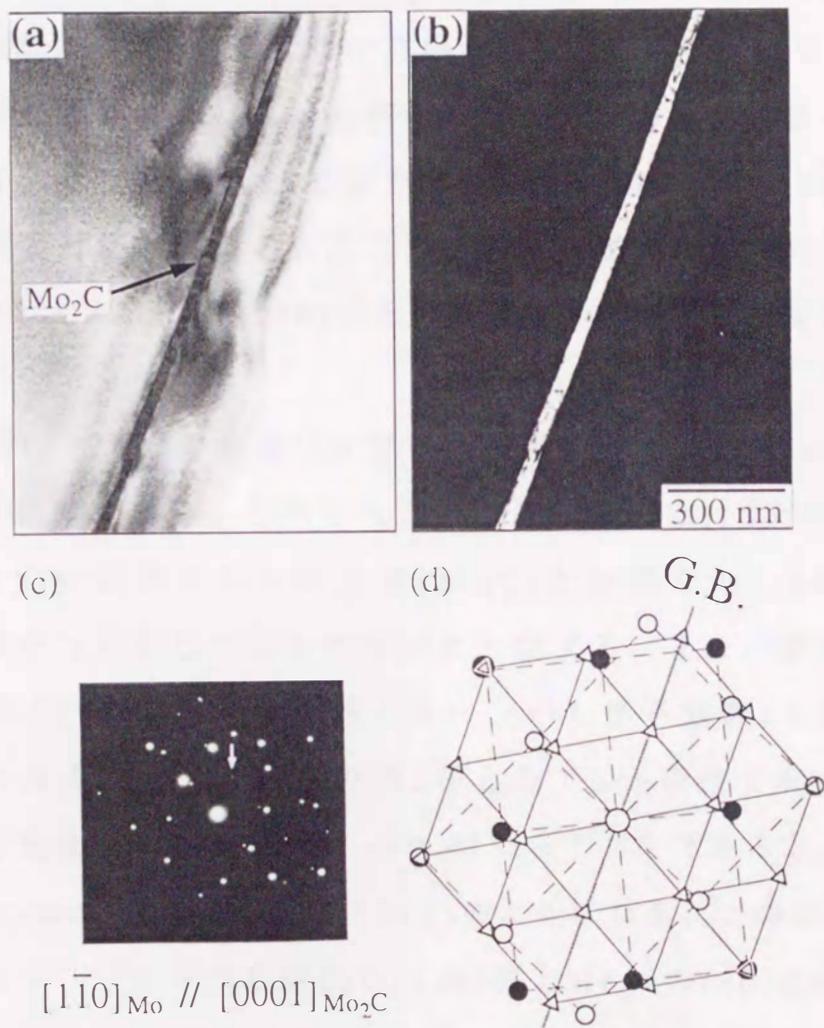


図6-11  $[\bar{1}\bar{1}0](3\bar{3}\bar{2})\Sigma 11$ 対応粒界の未純化材の (a) 明視野像、  
 (b) 暗視野像、(c) 電子線回折パターン および (d) 回折パターンの模式図

いて結像したものである。薄い板状の第2相が粒界に沿って析出していることがわかる。

図6-12(a)と(b)は、それぞれ同粒界の純化材と未純化材の高分解能像を示したものである。用いた電子顕微鏡の分解能の制約から、2次元格子像が得られなかったので詳細な原子配列の解析はできないが、純化材では粒界面における結晶格子のつながりが非常に良いことがわかる。また、その構造は、MD法で求めた図6-12(c)の $(33\bar{2})\Sigma 11$ 粒界の原子配列と対応している。ここで、白丸と黒丸(○と●)および2重丸(◎)はそれぞれ上下の(220)面上の格子点と対応格子点を意味している。

一方、図6-12(b)の未純化材では、粒界に沿って約2.5nm幅の板状の第2相が観察される。しかしながら、その形態は $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界(図6-7(a))に観察された析出物( $\text{Mo}_2\text{C}$ )とは異なり、hcp構造を $\langle 0001 \rangle$ 方向から投影したときの構造と一致する。また、観察された格子像と図6-11(c)の電子線回折パターンから格子定数 $a$ を求めると、約0.3nmとなる。そこで、この第2相としてhcp構造を有する炭化物 $\text{Mo}_2\text{C}$ (格子定数;  $a=0.301\text{nm}$ 、 $c=0.473\text{nm}^{(83)}$ )を考えると、予想される $\text{Mo}/\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ 界面構造は図6-12(d)のようになる。この説明図より、粒界を挟むモリブデンの右結晶の(110)面と $\text{Mo}_2\text{C}$ の $(\bar{1}010)$ 面、モリブデンの左結晶の(110)面と $\text{Mo}_2\text{C}$ の $(01\bar{1}0)$ 面が連続的につながっており、その構造は観察結果と良く一致する。このとき、モリブデンと析出物 $\text{Mo}_2\text{C}$ との方位関係は

$$[1\bar{1}0]_{\text{Mo}} // [0001]_{\text{Mo}_2\text{C}}$$

$$(33\bar{2})_{\text{Mo}} // (11\bar{2}0)_{\text{Mo}_2\text{C}}$$

である。また、モリブデンと $\text{Mo}_2\text{C}$ 界面上の原子配列のミスフィット



は約0.4%と比較的小さく、その界面には対応格子点状の共有原子(図中の2重丸◎)が周期的に存在する比較的整合の良い界面となる。したがって、 $(3\bar{3}2)\Sigma 11$ 対応粒界も $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界と同様、不純物が偏析し格子ひずみが生じるよりも、粒界に沿って整合性のよい薄い板状の炭化物( $\text{Mo}_2\text{C}$ )が析出した方がよりエネルギーの低い界面となるものと推察される。

以上の結果より、モリブデンの粒界構造は粒界の性格のみでなく、不純物元素の粒界への偏析にも強く依存することが明らかとなった。ただし、粒界構造に及ぼす不純物の偏析挙動は、粒界の性格に依存した微細構造の影響を強く受け、個々の粒界で著しく異なっていた。

結晶格子の原子配列は、炭素や酸素のような侵入型不純物元素が原子間に入り込むことによって大きく乱れる。この場合、不純物元素の偏析サイトとなる粒界の自由体積の大小が、偏析による構造変化に大きく関与している可能性がある。自由体積が小さく、エネルギーの低い粒界<sup>(60)</sup>ほど、不純物元素が偏析することによる粒界面近傍の原子配列のひずみは大きくなる。逆に、自由体積が大きい粒界では、不純物元素の偏析サイトは増加するため、原子配列がわずかに変化するだけで、格子のひずみは小さくてすむであろう。したがって、自由体積の異なる個々の粒界で不純物元素の影響が異なっていたのであろう。

また、マトリックスと整合性のよい析出物が形成できる場合、不純物は第2相として粒界に沿って析出し、エネルギーの低い界面を形成するであろう。このとき、その析出形態は $\langle 001 \rangle (1\bar{3}0)\Sigma 5$ と $\langle 110 \rangle (3\bar{3}2)\Sigma 11$ 対応粒界のように構造で著しく異なっていた。これは、マトリックスと第2相間に形成される対応格子点状の共有原子が、析出物の形態に大きく影響するためであると考えられる。

### 6 - 3 結論

モリブデンの粒界構造と粒界破壊強度に及ぼす不純物元素の影響について検討するため、 $\langle 001 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の未純化材について透過電子顕微鏡観察を、また $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の未純化材について4点曲げ試験に粒界破壊強度の測定を行った結果、以下の結論を得た。

(1) $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の場合、大傾角粒界において未純化材の破壊強度の傾角依存性が純化材のそれに比べ小さくなる傾向が認められた。

これは、不純物元素の粒界偏析によるためである。

(2)未純化材の粒界破壊強度は、粒界面上の炭化物の析出形態に強く依存する。

(3)モリブデンの粒界構造は、侵入型不純物元素(炭素と酸素)の粒界偏析に強く影響を受ける。ただし、その影響は、粒界の性格に依存したモリブデン粒界の微細構造の影響を強く受け、それぞれの粒界で著しく異なっていた。

以上の結果より、不純物元素(炭素と酸素)は、粒界の性格同様モリブデンの粒界構造と粒界破壊強度を支配する重要な因子の一つであることが明らかとなった。

## 第7章 炭化チタンの粒界構造

### 7-1 緒言

fccを基本構造とする材料の粒界に関する研究は、Al<sup>(66)</sup>やAu<sup>(63-65)</sup>などの金属材料、Si<sup>(84)</sup>やGe<sup>(85)(86)</sup>などの半導体材料で行われおり、個々の粒界に対してその構造解析が進められてきた。しかし、それらは低 $\Sigma$ 値を有する特殊な粒界に関するものが多く、粒界構造に関して得られた知見は断片的なものに限られる。

そこで、本研究では $\langle 110 \rangle$ 対象傾角粒界を有する炭化チタンの双結晶を固相加圧接合法で作製し、高分解能電子顕微鏡を用いて種々の性格を有する粒界の構造を原子レベルで明らかにすることを目的とした。ここで、粒界構造の周期性はCSL理論とO-格子理論、また粒界面上の原子配列は構造ユニットモデルを用いてそれぞれ解析を行う。さらに、得られた結果をもとに粒界エネルギーと粒界構造の相関についても検討する。

なお、ここでfcc材料として炭化チタンを用いた理由は、その融点が3300Kで耐熱構造材料として有望視されていると同時に、高分解能観察で広い領域での2次元格子像観察が比較的容易であるからである。

### 7-2 結果および考察

#### 7-2-1 粒界構造

図7-1(a)と(b)は、 $(33\bar{2})$ と $(11\bar{3})\Sigma 11$ 対応粒界近傍の方位を有する

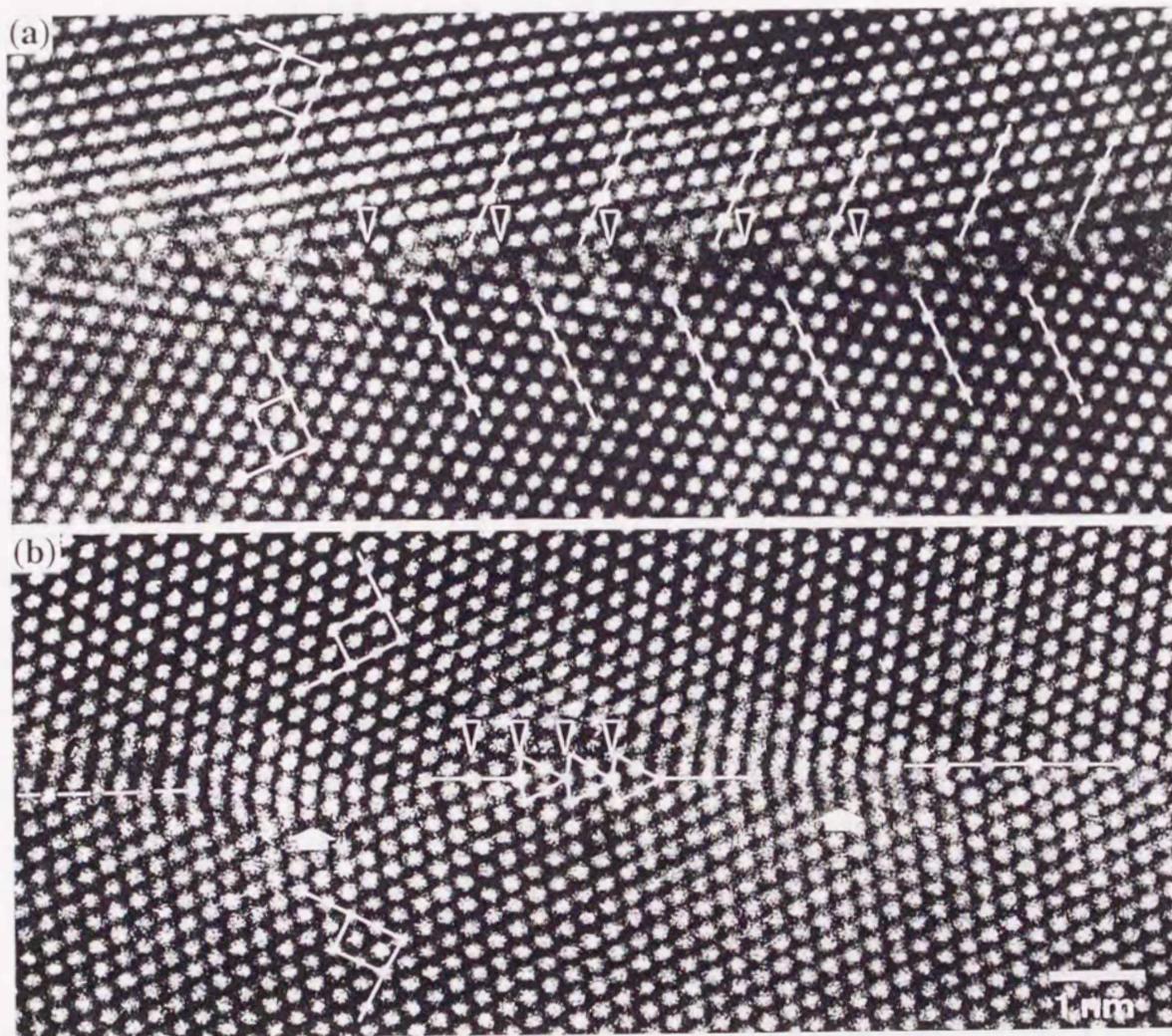


図7-1 炭化チタン $[1\bar{1}0]$ 対称傾角粒界の高分解能像；(a)  $(33\bar{2})$  と (b)  $(11\bar{3})$   $\Sigma 11$  対応粒界.

対称傾角粒界の高分解能像を示したものである。

図7-1(a)は、 $(33\bar{2})\Sigma 11$ 対応粒界の方位( $\phi = 50.48^\circ$ )から傾角が約 $3.0^\circ$ ずれた粒界であり、粒界面上に約1.3nm間隔の周期構造(三角印)が観察される。さらに、この周期構造間には白線で示したようにextra-half-planeが観察され、周期的に粒界転位列が存在することが分かる。しかし、粒界面近傍での原子配列が乱れているため、この粒界の構造ユニットを同定することはできなかった。

一方、図7-1(b)は、 $(11\bar{3})\Sigma 11$ 対応粒界の方位( $\phi = 129.52^\circ$ )から傾角が約 $3.0^\circ$ ずれた粒界である。粒界には大きな矢印で示したように、平均5.7nm間隔のステップ構造が周期的に観察される。このステップ構造は、対応格子理論にもとづく解析の結果、 $(11\bar{3})\Sigma 11$ 対応粒界からのずれ角を補償するために導入されたDSC転位( $b_{DSC} = a/22 [77\bar{1}0]$ )に起因していることが分かった。したがって、ステップ間では $(11\bar{3})\Sigma 11$ 対応粒界の構造が保たれていることになる。ところで、この $(11\bar{3})\Sigma 11$ 対応粒界は、fcc構造中で整合双晶の $(111)\Sigma 3$ 対応粒界についてエネルギーの低い粒界である。これに対応して、粒界における格子のつながりは非常に良く、粒界面上に粒界格子転位(extra-half-plane)は観察されない。さらに、粒界面上の原子配列に注目し、最隣接の関係にある原子同士を線で結ぶと、この $(11\bar{3})\Sigma 11$ 対応粒界は白線で示したように対応格子点を1周期とする単一の構造ユニットで構成されていることが分かった。

さらに、 $(33\bar{2})\Sigma 11$ では、対応格子点間に粒界格子転位列が周期的に観察されたが、 $(11\bar{3})\Sigma 11$ 対応粒界では粒界面上に粒界格子転位列の存在は認められなかった。次に、この相違についてO-格子理論を用

いて検討する。

この場合、 $|\det(I-A^{-1})|$ の値が最も小さくなる変換 $A$ は、回転マトリックス $R$ に変換 $U$ として

$$U = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \quad (7-1)$$

を加えて $A=RU$ として得られ、 $\det(I-A^{-1})=0$ となる。このとき、 $O$ -格子は図7-2(a)に示すように面全体が無ひずみ面(不変面)の $O$ -面となる。さらに、これは図7-2(b)に示した $\Sigma 11$ 対応粒界方位のモワレパターンとも良く一致する。ここで、粒界面がこの $O$ -面と平行な $(11\bar{3})$  $\Sigma 11$ 対応粒界は、体積変化を伴わずに両結晶の原子を対応させることができる。したがって、粒界には格子転位は観察されない。一方、粒界面が $O$ -面を垂直に横切る $(33\bar{2})$  $\Sigma 11$ 対応粒界には、 $O$ -面の間に周期的に格子転位が導入されることになる。このとき得られる粒界転位は $b=a/2[\bar{1}\bar{2}1]$ が1.3nm間隔で存在することが予測される。 $O$ -格子理論より得られたこれらの結果は、いずれの場合も観察結果と良い一致する。ただし、幾何学的に予想される $b=a/2[\bar{1}\bar{2}1]$ は、その弾性エネルギーを下げるように粒界面上で2つの格子転位( $a/2[0\bar{1}1]$ と $a/2[\bar{1}\bar{1}0]$ )に分解する可能性がある。実際、両結晶粒で観察されるextra-half-planeは粒界面上で一致しておらず、粒界格子転位が粒界面上で拡張しているようにも見える。構造ユニットが記述できなかった原因は、このことに起因しているものと考えられる。

以上のような観察をいろいろな傾角を有する $[1\bar{1}0]$ 対称傾角粒界について行った結果を表7-1にまとめて示す。ここで、DSC転位のバーガスベクトル $b_{DSC}$ は、対応格子理論に基づく解析を行った結果、観察結果と予測値との間に良い一致が得られたものである。

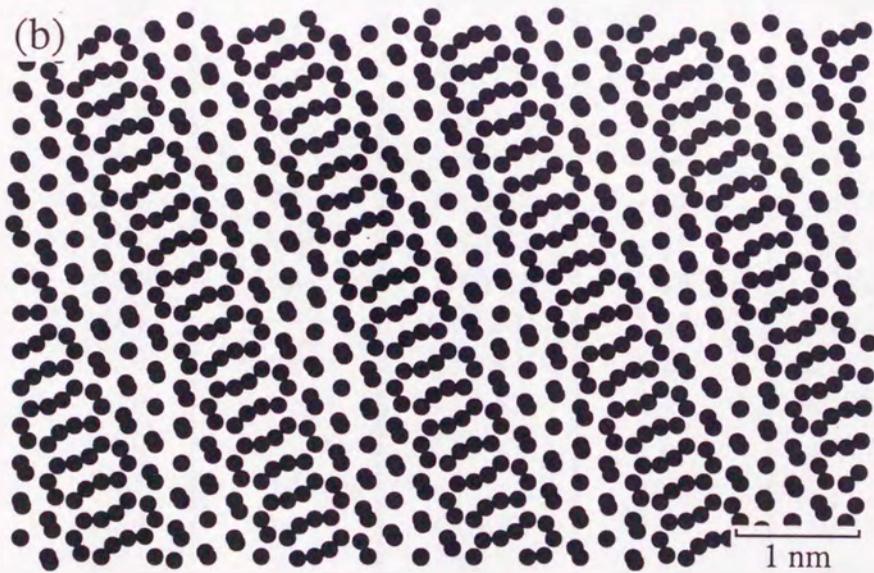
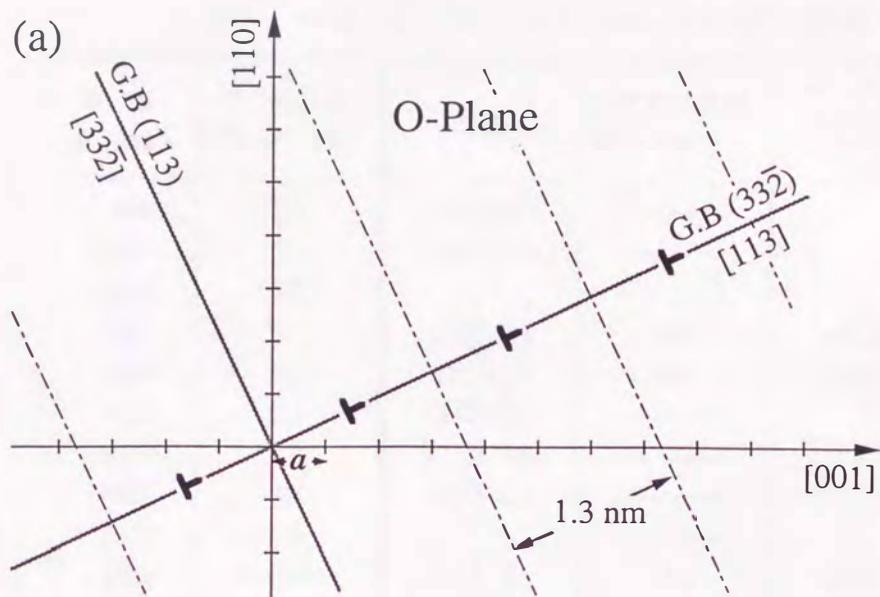


図7-2  $\Sigma 11$ 対応方位の (a) O-格子モデル と (b) モワレパターン.

表7-1 炭化チタン<110>対称傾角粒界で観察された転位列  
(格子転位とDSC転位)の周期構造.  
但し、\*はTiC、無印は(Ti-10mol%Mo)Cの結果.

傾角 $\phi$ (deg)	格子転位間 隔, $D$ (nm)	$\Sigma$ 値	DSC転位間隔, $D_{DSC}$ (nm)	バーガース ベクトル $b_{DSC}$
8.0	2.4	(110) $\Sigma$ 1	—	
26.5	0.7	(33 $\bar{1}$ ) $\Sigma$ 19	—	
34.0	1.0		—	
38.0	0.9	(22 $\bar{1}$ ) $\Sigma$ 9	9.4	$a/9[22\bar{1}]$
39.0*	0.9	(22 $\bar{1}$ ) $\Sigma$ 9	14.0	$a/9[22\bar{1}]$
47.5	1.3	(33 $\bar{2}$ ) $\Sigma$ 11	—	
47.5*	1.3	(33 $\bar{2}$ ) $\Sigma$ 11	—	
48.5	1.3	(33 $\bar{2}$ ) $\Sigma$ 11	—	
56.5*	2.0		—	
65.5*	—	(11 $\bar{1}$ ) $\Sigma$ 3	2.4	$a/3[11\bar{1}]$
71.0	—	(11 $\bar{1}$ ) $\Sigma$ 3	20.0	$a/3[11\bar{1}]$
78.5	3.3		—	
84.0	1.1	(33 $\bar{4}$ ) $\Sigma$ 17	—	
94.0	0.7	(22 $\bar{3}$ ) $\Sigma$ 17	—	
95.0*	0.7	(22 $\bar{3}$ ) $\Sigma$ 17	—	
107.5	0.8	(11 $\bar{2}$ ) $\Sigma$ 3	5.2	$a/6[11\bar{2}]$
111.5	0.8	(11 $\bar{2}$ ) $\Sigma$ 3	3.0	$a/6[11\bar{2}]$
112.0*	0.8	(11 $\bar{2}$ ) $\Sigma$ 3	3.5	$a/6[11\bar{2}]$
127.0	—	(11 $\bar{3}$ ) $\Sigma$ 11	5.4	$a/22[77\bar{1}\bar{0}]$
132.0	—	(11 $\bar{3}$ ) $\Sigma$ 11	5.6	$a/22[77\bar{1}\bar{0}]$
134.0	—	(11 $\bar{3}$ ) $\Sigma$ 11	3.5	$a/22[77\bar{1}\bar{0}]$
136.0	—	(11 $\bar{3}$ ) $\Sigma$ 11	2.0	$a/22[77\bar{1}\bar{0}]$
136.5*	1.8		—	
143.0	1.2	(11 $\bar{4}$ ) $\Sigma$ 9	5.3	$a/9[11\bar{4}]$
143.0	1.3	(11 $\bar{4}$ ) $\Sigma$ 9	4.3	$a/9[11\bar{4}]$
148.0	0.8	(11 $\bar{5}$ ) $\Sigma$ 27	—	
150.5	0.9	(11 $\bar{5}$ ) $\Sigma$ 27	—	
153.0	0.9	(11 $\bar{6}$ ) $\Sigma$ 19	—	
168.5	2.0	(00 $\bar{1}$ ) $\Sigma$ 1	—	

## 7-2-2 粒界構造と粒界エネルギーとの相関

図7-3(a)は、表7-1の結果をもとに粒界面上の欠陥構造の平均間隔 $D$ を格子定数( $a=0.427\text{nm}$ )で規格化し、その逆数( $a/D$ )を転位密度パラメータとして傾角 $\phi$ に対してプロット(●)したものである。また、比較のためfccを基本構造とする一般金属のアルミニウムの結果<sup>(87)</sup>も同時に示した。さらに、図7-3(b)と(c)は、アルミニウムの対称傾角粒界について報告されている粒界エネルギーの測定値<sup>(88)</sup>と計算値<sup>(20)</sup>の結果を示したものである。

図7-3(a)に示した炭化チタンとアルミニウムの転位密度パラメータ( $a/D$ )は、いずれも傾角に著しく依存して変化しており、 $(110)$ と $(00\bar{1})\Sigma 1$ 小傾角粒界、 $(11\bar{1})\Sigma 3$ および $(11\bar{3})\Sigma 11$ 対応粒界において極小値を示すことが分かった。このことは、図7-3(a)で認められた( $a/D$ )の傾角依存性がfccを基本構造とする材料において一般的に成り立つことを示唆している。また、( $a/D$ )に極小が観察された粒界は、図7-3(b)と(c)に示したアルミニウムの粒界エネルギーにおいていずれも大きな極小が観察される粒界に対応する。この結果は、モリブデンの場合と同様、fcc材料においても転位密度パラメータと粒界エネルギーとの間に良い相関があることを示唆している。さらにこのことより、fccの $[1\bar{1}0]$ 対称傾角粒界について構造ユニットを用いた考察を行う場合、基準となる安定粒界は $(110)$ と $(00\bar{1})\Sigma 1$ 小傾角粒界と粒界面上に転位が観察されない $(11\bar{1})\Sigma 3$ および $(11\bar{3})\Sigma 11$ 対応粒界の4種類であると考えられる。

図7-4は、基本構造ユニット(A： $(110)\Sigma 1$ 小傾角粒界、BB： $(11\bar{1})$

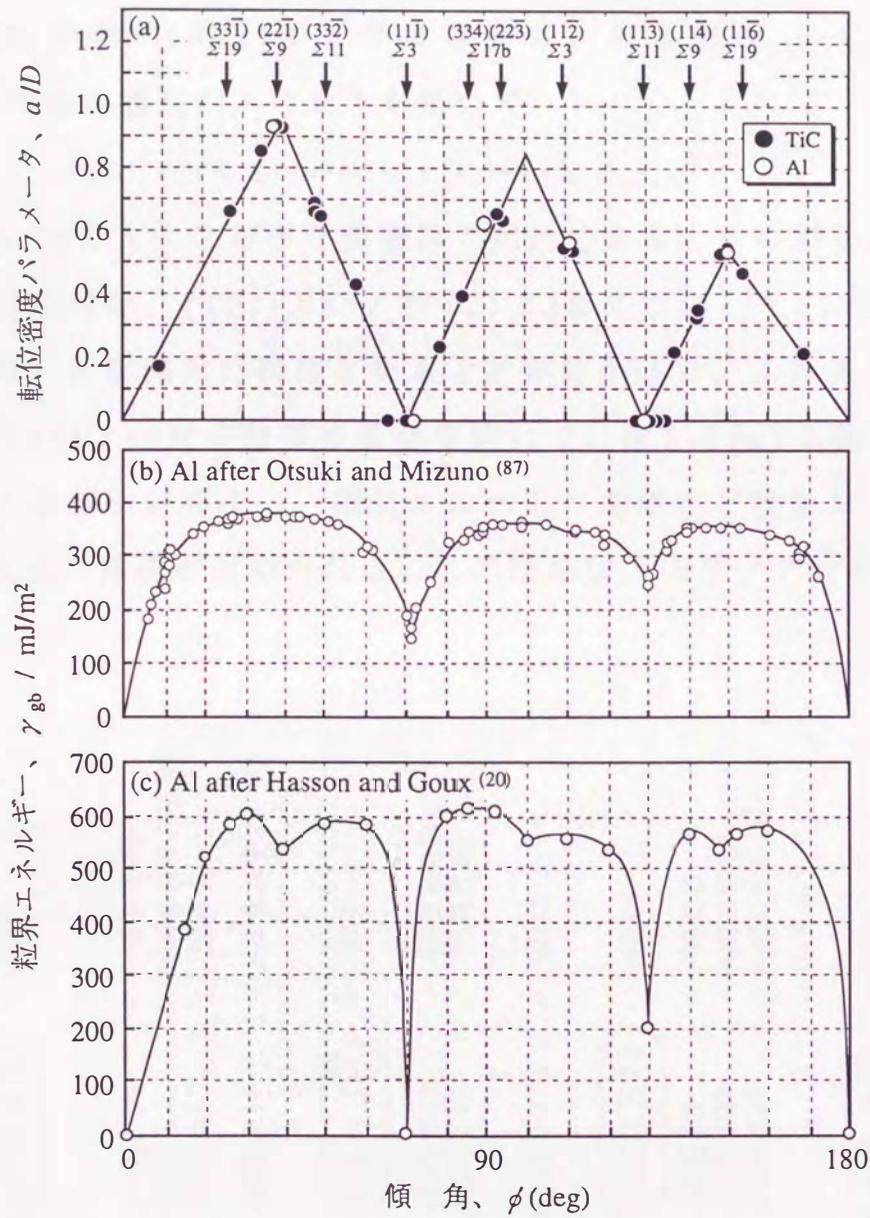


図7-3 (a) 転位密度パラメータ、(b) および (c) アルミニウムの粒界エネルギー(20)(87)の傾角依存性とその相関。

$\Sigma 3$ 対応粒界、CC： $(11\bar{3})\Sigma 11$ 対応粒界、D： $(001)\Sigma 1$ 小傾角粒界の構造ユニット)をもとに各粒界の構造ユニットを予測したものである。このとき、粒界面が $(hkl)$ 面となる粒界は、粒界面が $(h_1k_1l_1)$ 面と $(h_2k_2l_2)$ 面の基本構造のユニットを用いて

$$(h\ k\ l) = m(h_1k_1l_1) + n(h_2k_2l_2)$$

のように $m:n$ のような簡単な整数比で記述できる。その結果、構造ユニットの周期性は、 $(33\bar{1})\Sigma 19$ 、 $(11\bar{2})\Sigma 3$ および $(11\bar{5})\Sigma 27$ 対応粒界において均一に配列した構造となることが分かった。これらの対応粒界には、 $(33\bar{1})\Sigma 19$ 対応粒界の場合を除いて、図7-3(c)の数値計算の結果に小さな極小が存在し、構造ユニットの周期性と粒界エネルギーとの間には良い相関が認められる。この結果は、モリブデンの場合同

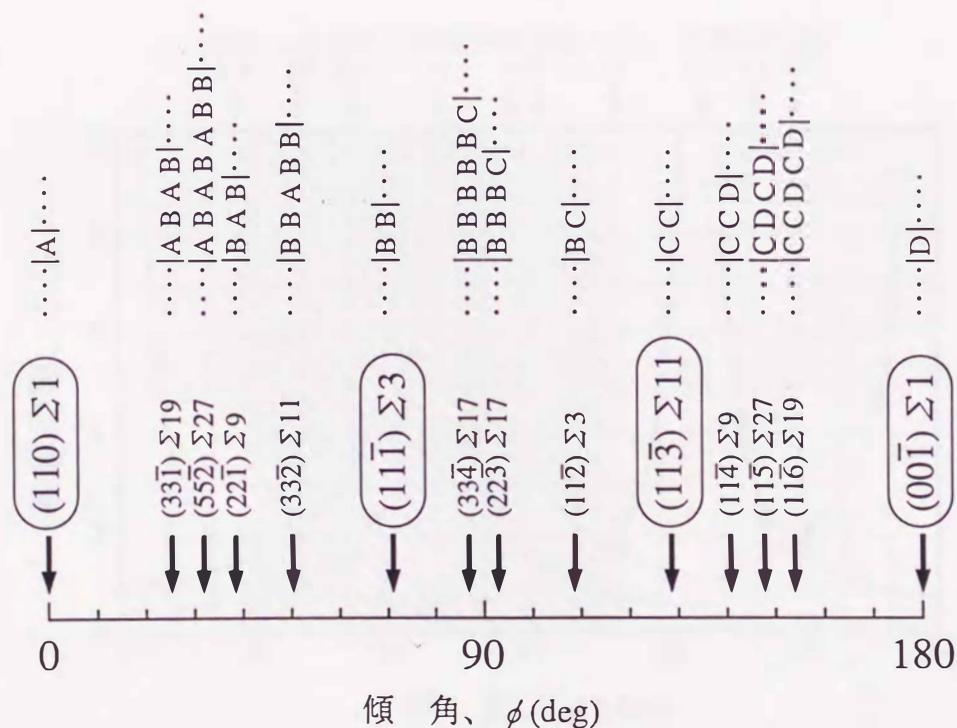


図7-4 fccの $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の構造ユニットモデルの傾角依存性.

様、粒界構造を構成する構造ユニットが均一な配列となる場合、欠陥構造同士がお互いの応力場を緩和し合ったためであると予想される。

次に観察された粒界転位列と構造ユニットモデルとの相関について検討する。

図7-5は、図7-4の構造ユニットモデルより転位の平均間隔 $D$ を予測し、実線でその傾角依存性を示したものである。ここで、縦軸は格子定数 $a$ で規格化し、 $(D/a)$ として示した。また、比較のため式(2-1)の転位モデルからから予想される格子転位の平均間隔 $(D/a)$ を破線で示した。ただし、破線が示されていない領域は、構造ユニットモデルと式(2-1)の転位モデルによる予測が一致する領域である。その結果、 $(11\bar{1})\Sigma 3$ 対応粒界近傍において転位モデル(破線)と構造ユニットモデ

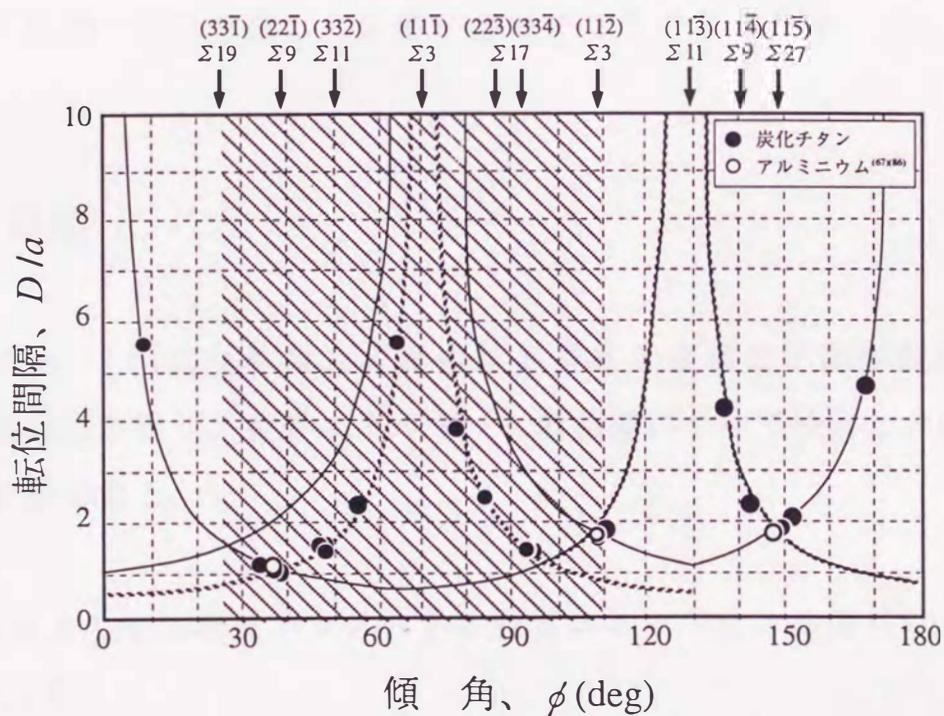


図7-5 構造ユニットモデルと粒界構造の傾角依存性.

ル(実線)の間に不一致が生じている。さらに、観察された炭化チタンとアルミニウムの粒界転位の平均間隔( $D/a$ )をそれぞれ黒丸と白丸(●と○)でプロットした。その結果、 $(11\bar{1})\Sigma 3$ 対応粒界近傍において観察結果は、転位モデル(破線)から予測された曲線と一致することが分かった。これは、この領域では $b=a/2[\bar{1}\bar{2}1]$ がその弾性エネルギーを下げるように粒界面上で2つの格子転位( $a/2[0\bar{1}1]$ と $a/2[\bar{1}\bar{1}0]$ )へ分解することが構造ユニットモデルでは予測できなかったためであり、弾性エネルギーを考慮した考察が必要であることを示している。

以上の結果より、 $[1\bar{1}0]$ 対称傾角粒界の場合、転位密度パラメータと粒界エネルギーとの間には良い相関があること明らかとなった。また、構造ユニットモデルと転位モデルの間には良い相関が成り立っており、粒界の周期構造の解析に構造ユニットモデルが有効であることが、ただし、粒界面上において粒界転位の分解反応が起こる場合は、弾性エネルギーまで考慮した考察が必要であることが分かった。

### 7 - 3 結論

炭化チタン $[1\bar{1}0]$ 対称傾角粒界の粒界構造を透過電子顕微鏡観察により系統的に評価し、粒界エネルギーとの相関について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 粒界面上の転位密度パラメータと粒界エネルギーとの間には良い相関がある。
- (2)  $[1\bar{1}0]$ 対称傾角粒界の場合、基本構造となる安定粒界は $(110)$ と

(00 $\bar{1}$ ) $\Sigma$ 1小傾角粒界、(11 $\bar{1}$ ) $\Sigma$ 3および(11 $\bar{3}$ ) $\Sigma$ 11対応粒界の4種類である。

(3)周期構造の解析に構造ユニットモデルは有効であるが、粒界において転位の分解反応が起こる場合は弾性エネルギーまで考慮した考察が必要である。

## 第8章 総括

構造材料の粒界構造と粒界破壊強度に及ぼす内的小よび外的因子の影響とそれらの相関を明らかにするため、方位制御したモリブデンの $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界と炭化チタンの $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界を作製し、粒界構造、粒界破壊強度および粒界エネルギーに関する研究を行った。得られた結果を以下に要約する。

### モリブデンの $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界

- (1) Thermal Grooving法で測定した粒界エネルギーの相対値には著しい傾角依存性が認められ、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ と $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界において大きなエネルギーの極小が、また $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対応粒界において小さなエネルギーの極小が観察された。さらに、測定によって得た粒界エネルギーの傾角依存性は、分子動力学法を用いた数値計算の結果と非常に良く一致した。
- (2) 純化材の粒界破壊強度には、粒界エネルギーと同様の著しい傾角依存性が認められた。ただし、小さな粒界エネルギーの極小を示した粒界は、粒界破壊強度に極大を示さないことが明らかとなった。
- (3)  $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ と $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 小傾角粒界および粒界エネルギーに最も大きな極小が観察された $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の構造は、特定の原子配列を有する単一の構造ユニットで構成されていた。
- (4)  $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の構造は、安定粒界の構造ユニットを組み合わせた複合ユニットで構成されていた。傾角に依存した粒界構造変化は、傾角の変化に伴ってこの構造ユニットの組み合わせが変

化することに起因したものであった。

- (5) 粒界を構成している構造ユニットは、回転性の欠陥構造を表す回位(Disclination)によって構成されていた。
- (6) 粒界エネルギーの傾角依存性は、粒界面上の回位欠陥密度の変化に起因したものであった。また、粒界エネルギーに観察された小さな極小は、この欠陥構造が均一に配列するときに見出された。
- (7) 粒界破壊強度は、不純物元素の粒界偏析の影響を強く受け、大傾角粒界においてその破壊強度はほぼ一定の値を示した。また、破壊強度は粒界面上の析出形態にも強く依存した。
- (8) 不純物元素の影響を強く受けモリブデンの粒界構造は著しく変化していた。ただし、粒界構造に対する不純物元素の影響は、粒界面近傍の自由体積などの内的(intrinsic)要因の相違によって著しく異なっていた。
- (9) 粒界に偏析した不純物元素は、粒界構造と整合界面を有する第2相が存在する場合は粒界に沿って板状に析出することが明らかとなった。

#### 炭化チタンの $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界

- (10) 粒界面上の欠陥構造密度は傾角に著しく依存しており、 $(11\bar{1})\Sigma 3$ と $(11\bar{3})\Sigma 11$ 対応粒界において極小値を示した。その結果、fccを基本構造とする材料についても粒界エネルギーの傾角依存性は、粒界面上の回位欠陥密度とその配列の仕方に起因していることが分かった。
- (11)  $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の場合、 $(110)\Sigma 1$ と $(00\bar{1})\Sigma 1$ 小傾角粒界、 $(11\bar{1})\Sigma 3$ と $(11\bar{3})\Sigma 11$ 対応粒界を基本構造ユニットと仮定すると、

観察された欠陥構造の周期性が良く説明できた。ただし、粒界面上において転位の分解反応が起こる場合は弾性エネルギーまで考慮した考察が必要である。

## 謝 辞

本論文は著者が九州大学大学院総合理工学研究科に在学した5年間の研究成果をまとめたものである。本研究の遂行に当たり、九州大学大学院総合理工学研究科 中島英治助教授には、懇切丁寧な御指導を頂くとともに、本論文の執筆に際しても有意義な御意見を頂いた。さらに、公私にわたり著者を温かく見守って頂いた。

吉永日出男九州大学名誉教授には、著者が九州大学大学院総合理工学研究科に入学以来、今日まで広範囲にわたる有意義な御助言と御指導を頂いた。

九州大学大学院総合理工学研究科 連川貞弘助手(現：科学技術振興事業団国際共同研究セラミックス超塑性プロジェクトグループリーダー)には、本研究の遂行に当たり基本的な実験方法、学会発表および論文執筆にいたるまで様々なことを懇切丁寧な御指導を頂いた。また、吉田冬樹助手には、本研究に対し貴重な御意見と激励を頂いた。

また、九州大学大学院総合理工学研究科 沖 憲典教授、森永健次教授、九州大学工学部 根本 實教授には本論文に対して貴重な御意見を頂いた。

土師 宏博士(現：九州松下電器(株))には、公私にわたり様々なことについて御指導と激励を頂いた。

ここに、お世話になった関係各位に深甚なる感謝の意を表す次第である。

また、試料の純化処理に際し御協力いただいた九州大学応用力学研究所の吉田直亮教授、宮本好雄技官、試料の分析に御協力いただいた

新日本製鐵(株)の西田世紀氏、および試料の電子顕微鏡観察に御協力  
いただいた九州大学超高压電子顕微鏡室の真鍋武志氏に心から感謝申  
し上げる。

なお、共同研究者として本研究に直接協力して頂いた九州大学学生  
の前田禎夫氏(現：麻生セメント(株))と九州大学大学院生の池田賢一  
氏に心から感謝申し上げます。また、5年間の学生生活を通し多大なご  
支援を頂いた上原雅人氏、川原浩一氏をはじめとする研究室の皆様に  
心からお礼申し上げます。

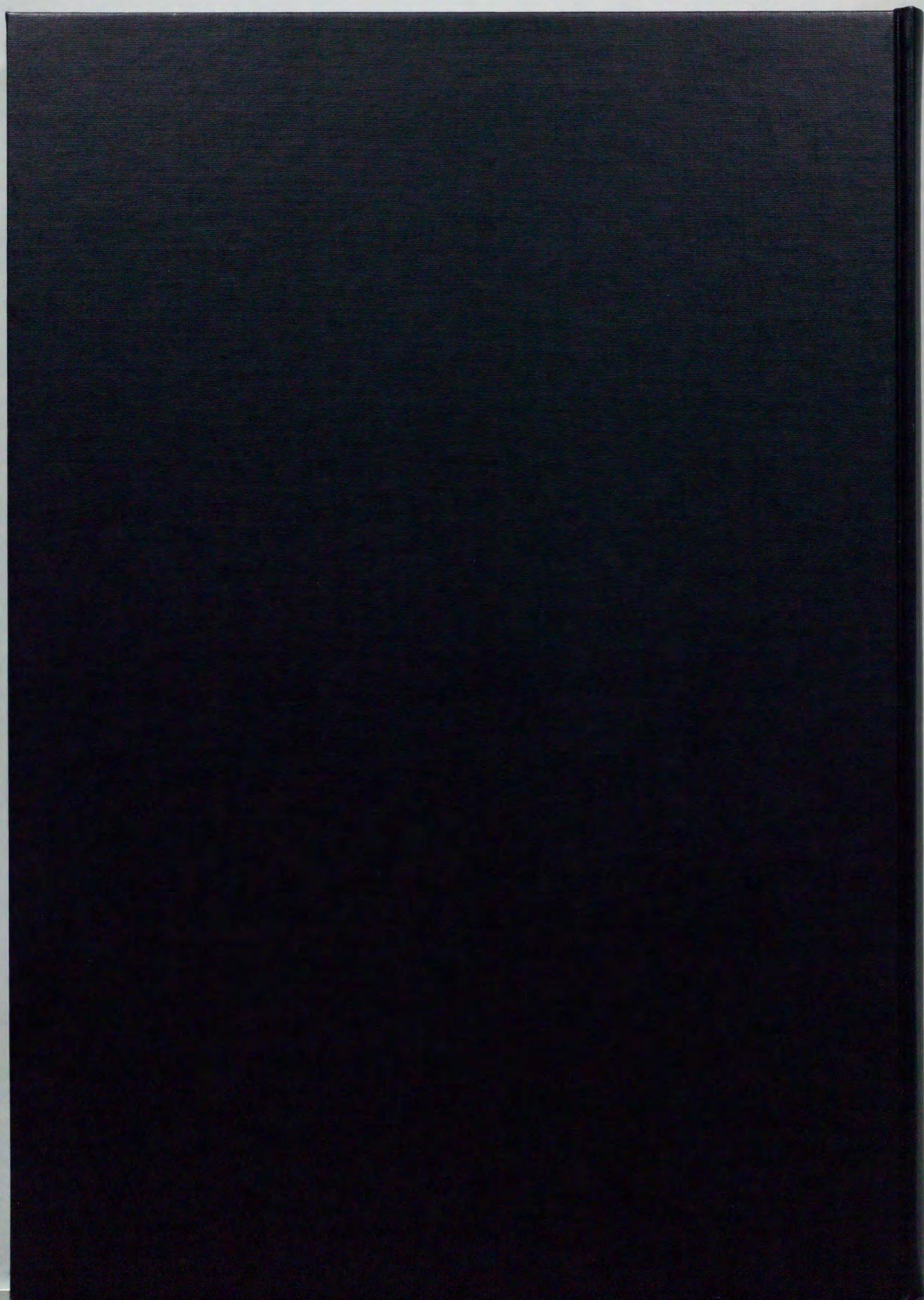
## 参考文献

- (1)例えば 栗下裕明、吉永日出男：日本金属学会会報, **22**(1983), 944.
- (2)渡辺忠雄：材料科学, **17**(1980), 77.
- (3)M. Biscondi and C. Goux : Mèn. Sci. Rev. Mét., **65**(1968), 167
- (4)T. Watanabe, M. Yamada, S. Shima and S. Karashima : Phil. Mag., **A 40**(1979), 667.
- (5)T. Watanabe and P. W. Davies : Phil. Mag., **A 37**(1978), 649.
- (6)栗下裕明、久芳俊一、久保晴義、吉永日出男：日本金属学会誌, **47**(1983), 539  
; Trans. JIM, **26**(1985), 332.
- (7)栗下裕明、大石 朗、久保晴義、吉永日出男：日本金属学会誌, **47**(1983), 546  
; Trans. JIM, **26**(1985), 341.
- (8)K. T. Aust and J. W. Rutter : Trans. Met. Soc. AIME, **215**(1959), 119および821.
- (9)K. T. Aust and J. W. Rutter : Acta Metall., **13**(1965), 181.
- (10)G. Gottstein and L. S. Shvindlerman : Scripta Met., **27**(1992), 1515.
- (11)中島英治、上田利行、市川活之、連川貞弘、吉永日出男：鉄と鋼, **82**(1996), 62.
- (12)渡辺忠雄：日本金属学会会報, **19**(1980), 253.
- (13)例えば 石田洋一、市野瀬英喜、森 実：電子顕微鏡, **18**(1984), 120.
- (14)M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto and M. Doyama : Acta Metall., **32**(1984), 1.
- (15)M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto, M. Doyama and T. Fujiwara : Surf. Sci.,  
**144**(1984), 182.
- (16)W. T. Read and W. Shockley : Phys. Rev., **78**(1950), 275.
- (17)W. T. Read : *Dislocation in Crystals*, McGraw-Hill, (1953).
- (18)例えば J. C. M. Li : J. Appl. Phys., **32**(1961), 525.
- (19)例えば E. P. Kvam and R. W. Balluffi : Phil. Mag., **A 56**(1987), 137.
- (20)例えば G. Hasson and C. Goux : Scripta Met., **5**(1971), 889.
- (21)M. L. Kronberg and F. H. Wilson : Metals Trans., **185**(1949), 501.
- (22)D. G. Brandon : Acta Met, **12**(1964), 813 ; Acta Metall., **14**(1966), 1479.
- (23)W. Bollmann : Phil. Mag., **16**(1967), 363および383.
- (24)W. Bollmann : *Crystal Defects and Crystalline Interface*, Springer-Verlag, (1970).
- (25)橋本 敏：日本金属学会会報, **22**(1983), 151.
- (26)A. P. Sutton and V. Vitek : Phil. Trans. R. Soc. Lond., **A309**(1983), 1、37および55.

- (27)G. J. Wang, A. P. Sutton and V. Vitek : *Acta Metall.*, **32**(1984), 1093.
- (28)E. P. Kvam and R. W. Balluffi : *Phil. Mag.*, **A 56**(1987), 137.
- (29)T. Schober and R. W. Balluffi : *Phil. Mag.*, **A 21**(1970), 109.
- (30)C. P. Sun and R. W. Balluffi : *Phil. Mag.*, **A 46**(1982), 49.
- (31)H. Ichinose and Y. Ishida : *Phil. Mag.*, **A 43**(1981), 1253.
- (32)H. Ichinose and Y. Ishida : *J. Physique*, **46**(1985), C4-39.
- (33)A. Bourret and J. L. Rouvière : *Polycrystalline Semiconductors*, Springer-Verlag, (1989), 8.
- (34)S. Tsurekawa, T. Seguchi, S. Nitta and H. Yoshinaga : to be published.
- (35)大槻 徹 : *日本金属学会会報*, **31**(1992), 153.
- (36)J. C. M. Li : *Surf. Sci.*, **31**(1972), 12.
- (37)K. K. Shin and J. C. M. Li : *Surf. Sci.*, **50**(1975), 109.
- (38)V. Yu. Gertsman, A. A. Nazarov, A. E. Romanov, R. Z. Valiev and V. I. Vladimirov : *Phil. Mag.*, **A 59**(1989), 1113.
- (39)R. Z. Valiev, V. I. Vladimirov, V. Yu. Gertsman, A. A. Nazarov and A. Ye. Rmanov : *Phys. Met. Metall.*, **69**(1990), 30.
- (40)田中智昭、連川貞弘、中島英治、吉永日出男 : *日本金属学会誌*, **58**(1994), 382.
- (41)福富洋志、田中睦人、上城太一、堀内 良 : *日本金属学会誌*, **48**(1984), 1133.
- (42)福富洋志、田中睦人 : *日本金属学会誌*, **49**(1985), 607.
- (43)H. Kurishita, H. Yoshinaga, K. Abiko, S. Suzuki and H. Kimura : *Proc. 4th JIM Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena*, Suppl. to *Trans. JIM*, **27**(1986), 739.
- (44)T. Watanabe, T. Murakami and S. Karashima : *Scripta Met.*, **12**(1978), 361.
- (45)T. Watanabe, T. Murakami and S. Karashima : *Acta Metall.*, **25**(1980), 455.
- (46)D. Wolf : *Phil. Mag.*, **B 59**(1989), 667.
- (47)R. W. Balluffi and P. D. Bristowe : *Surf. Sci.*, **144**(1984), 28.
- (48)R. W. Balluffi : *Proc. 4th JIM Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena*, Suppl. to *Trans. JIM*, **27**(1986), 23.
- (49)M. W. Finnis and J. E. Sinclair : *Phil. Mag.*, **A 50**(1984), 45.
- (50)M. S. Daw and M. I. Baskes : *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 1285.
- (51)M. S. Daw and M. I. Baskes : *Phys. Rev.*, **B 29**(1984), 6443.

- (52)例えば 堂山昌男、山本良一：計算材料科学、海文堂出版、(1987).
- (53)原 啓二、吉永日出男、諸住正太郎：日本金属学会誌, **42**(1978), 1039.
- (54)栗下裕明、松原礼志、白石順一、吉永日出男：日本金属学会誌, **49**(1985), 1064  
; Trans. JIM, **27**(1986), 858.
- (55)連川貞弘、中島雅文、村田彰顕、栗下裕明、吉永日出男：日本金属学会誌,  
**55**(1991), 390.
- (56)S. Tsurekawa, T. Tanaka and H. Yoshinaga : Mater. Sci. Eng., **A176**(1994), 341.
- (57)J. B. Brosse, R. Fillit and M. Biscondi : Scripta Met., **15**(1981), 619.
- (58)J. M. Jardin, A. Kobylanski and C. Goux : Comptes Rendus, **280**(1975), 717.
- (59)A. Kobylanski and C. Goux : Comptes Rendus, **272**(1971), 1937.
- (60) D. Wolf : Phil. Mag., **A 62**(1990), 447.
- (61) A. A. Griffith : Phil. Trans. Roy. Soc., **221**(1920), 163.
- (62) C. J. McMahon and V. Vitek : Acta Met., **27**(1979), 507.
- (63)H. Ichinose and Y. Ishida : Phil. Mag., **A 52**(1985), 51.
- (64)W. Krakow, J. T. Wetzel and D. A. Smith : Phil. Mag., **A 53**(1986), 739.
- (65)W. Krakow : Phil. Mag., **A 63**(1991), 233.
- (66)J. M. Penisson, U. Dahmen and M. J. Mills : Phil. Mag. Lett., **64**(1991), 277.
- (67)M. J. Mills, M. S. Daw, G. J. Thomas and F. Cosandey : Ultramicroscopy, **40**(1992),  
247.
- (68)K. H. Merkle and D. Wolf : Phil. Mag., **A 65**(1992), 513.
- (69)連川貞弘、田中智昭、吉永日出男：日本金属学会誌, **56**(1992), 609.
- (70)連川貞弘、田中智昭、中島英治、吉永日出男：日本金属学会誌, **58**(1994), 377.
- (71)J. M. Penisson, R. Gronsky and J. B. Brosse : Scripta Met., **16**(1982), 1239.
- (72)J. M. Penisson, T. Nowicki and M. Biscondi : Phil. Mag., **A 58**(1988), 947.
- (73)M. Bacia, J. M. Penisson and M. Biscondi : Mat. Sci. Forum, **207-209**(1996), 193.
- (74)J. M. Penisson, M. Bacia and M. Biscondi : Phil. Mag., **A 73**(1996), 859.
- (75) D. Wolf, F. Ernst, T. Muschik, M. W. Finnis and H. F. Fischmeister : Phil. Mag.,  
**A66**(1992), 991.
- (76) D. Hofmann and M. W. Finnis : Acta metall. mater., **42**(1994), 3555.
- (77) U. Wolf, U. Gumbsch, H. Ichinose and H. F. Fischmeister : J. Phys., Paris., **51**(1990),  
C1-359.

- (78)例えば 堀内繁雄、松井良夫：日本結晶学会誌, **25**(1983), 3.
- (79) P. A. Stadelmann : Ultramicroscopy, **21**(1987), 131.
- (80)C. B. Carter, A. M. Donald and S. L. Sass : Phil. Mag., **A 41**(1980), 467.
- (81)S. Hagège, C. B. Carter, F. Cosandey and S. L. Sass : Phil. Mag., **A 45**(1982), 723.
- (82)日本金属学会；金属データブック(第3版), 丸善(1993), 504.
- (83)A. Kumar and B. L. Eyre : Acta metall. mater., **26**(1978), 569.
- (84)M. Elkajbaji and J. Thibault-Desseaux : Phil. Mag., **A 58**(1988), 325.
- (85)W. Skrotzki, H. Wendt, C. B. Carter and D. L. Kohlstedt : Phil. Mag., **A 57**(1988), 383.
- (86)A. Bourret and J. J. Backmann : Surf. Sci., **162**(1985), 495.
- (87)M. Uehara, S. Tsurekawa and H. Nakashima : *Engineering Science Reports*, Kyushu University, **17**(1996), 401.
- (88)A. Otsuki and M. Mizuno : *Proc. 4th JIM Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena*, Suppl. to Trans. JIM, **27**(1986), 789.



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black
[Patch]								
[Patch]								

# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

