アルミナにおける小角粒界を用いた転位設計と構造解析

栃　木　栄　太*

1. はじめに

アルミナ（α-Al_2O_3，コランダム構造）は代表的高温構造用セラミックスであり，その塑性変形挙動を理解することは重要な研究課題である．アルミナのすべり系は（0001）1/3〈$11\bar{2}0$〉basal すべり，{$11\bar{2}0$}〈$1\bar{1}00$〉prism-plane すべり，{$1\bar{1}01$}1/3〈$\bar{1}101$〉pyramidal すべりであり，これら3種類のすべり転位が古くから研究の対象とされてきた．1970-1990年代にかけて透過型電子顕微鏡（TEM）による転位構造解析が継続的に行われ，アルミナ中の転位は基本的にいくつかの部分転位へと分解していることが明らかとされてきた[(1)-(5)]．転位の構造解析の進展と共にアルミナの塑性変形挙動が転位の特徴的な分解構造と関連付けられて議論されるようになった．しかし，転位コアの原子構造に関する実験的知見は十分に得られておらず，原子レベルでの塑性変形挙動に関する議論については推測の域を出ない部分も多かった．2000年代に入ると，転位コアの原子構造解析に高分解能TEM（HRTEM）が適用されるようになり，basal 刃状転位（$\boldsymbol{b}$＝1/3〈$11\bar{2}0$〉）についてはかなり理解が進んだ[(6)-(8)]．しかし，他の転位のコア構造解析は依然として手付かずの状態にあった．これは，HRTEM による転位コア構造解析では直線状の転位を線方向に沿って観察しなければならないという制約があり，変形組織から観察に適する転位を探し出すことが技術的，確率的に困難であったためと考えられる．

そこで筆者らは転位が周期的に配列する小角粒界に着目し，理想的な転位の設計と構造解析を行ってきた[(9)-(14)]．本稿では，小角粒界を用いた転位の設計指針を概説し，3種類のアルミナ中の転位に関してコア構造解析の結果を紹介する．

2. 小角粒界と粒界転位

一般に2つの結晶粒の相対方位差が15°以下の粒界を小角粒界といい，粒界には方位差を補償するよう周期的な転位列が形成される．粒界の方位差は傾角成分とねじり†成分に分けられ，それぞれの成分は転位の刃状成分およびらせん成分によって補償される．従って，小傾角粒界（方位差が傾角成分のみの粒界）には，刃状転位列が形成される．この時，刃状転位のバーガースベクトルは基本的に粒界面の法線ベクトルと平行となる．一方，小ねじり角粒界（方位差がねじり成分のみの粒界）には，らせん転位網が形成される．らせん転位のバーガースベクトルは粒界面内の並進ベクトルと一致する．上記を基礎とすると，例えば{$11\bar{2}0$}/〈$1\bar{1}00$〉小傾角粒界には1/3〈$11\bar{2}0$〉刃状転位が，（0001）/［0001］小ねじり角粒界には1/3〈$11\bar{2}0$〉らせん転位が形成されるといったことが予測できる．

転位はバーガースベクトルと転位線方向によって性格づけられるため，小角粒界の方位関係を適切に設定することによって，格子転位と等価な転位構造はもとより変形組織では実現しない転位構造をも作製可能である．

3. 実験方法

本研究では，先の転位構造設計指針に基づいて，任意の方位に切り出された1組のアルミナ単結晶を1773 K, 10時間，大気中にて熱拡散接合することにより小角粒界を含む双結晶を作製した．双結晶より粒界部分を切り出し，機械研磨およびイオン研磨によってTEM観察用試料を作製，粒界転位構造を各種TEMにより詳細に解析した．

* 東京大学助教；大学院工学系研究科総合研究機構（〒113-8656 東京都文京区弥生2-11-16）
Design and Analysis of Dislocations Using Low-angle Grain Boundaries of Alumina; Eita Tochigi（Institute of Engineering Innovation, The University of Tokyo, Tokyo）
Keywords: *alumina, dislocations, low-angle grain boundaries, stacking fault, TEM*
† twist の日本語訳であり，「ねじれ」と表記される場合もある．
2015年2月21日受理［doi:10.2320/materia.54.409］

4. 1/3〈11$\bar{2}$0〉転 位

アルミナではおよそ1000 K以上の温度域でbasalすべり((0001)1/3〈11$\bar{2}$0〉)が容易すべり系となる[4]．従って，basal転位($\boldsymbol{b}$=1/3〈11$\bar{2}$0〉)の挙動が高温変形と密接に関連していると考えられる．basal刃状転位は下記の分解反応式に従って2つの部分転位に分解していることが知られている[1]．

$$1/3\langle 11\bar{2}0\rangle \longrightarrow 1/3\langle 10\bar{1}0\rangle + 1/3\langle 01\bar{1}0\rangle \qquad (1)$$

ここで，2本の部分転位は異なるbasal面上に位置し{11$\bar{2}$0}面上に4–5 nm幅の積層欠陥を伴って安定化している[6]．これは原子拡散を伴う転位の上昇機構による分解であり，上昇分解と呼ばれている．

Basal刃状転位のコア構造の理解が進む一方，basalらせん転位の分解構造については積極的に議論されてこなかった．そこで(0001)/[0001]小ねじり角粒界を作製し，basalらせん転位の構造解析を試みた[13]．なお，粒界のねじり角として結晶の切り出し精度程度(<1°)を想定した．**図1**は(0001)/[0001]小ねじり角粒界の平面観察TEM像である．粒界面は紙面とほぼ平行であり，六角形状の転位網が観察されている．転位線は3つの等価な〈11$\bar{2}$0〉方向に平行であることから，これらは1/3〈11$\bar{2}$0〉らせん転位であることがわかる．**図2**は1/3〈11$\bar{2}$0〉らせん転位コアのHRTEM像である．粒界は水平方向に位置しており，単一のらせん転位を転位線に沿って観察している．転位コア付近において若干のコントラストの乱れが見られるが，その範囲は1 nm以下であり，実質的にこの転位は分解しておらず完全転位の状態であると言える．

上記の結果より，basal刃状転位は上昇分解する一方で，らせん転位は完全転位の状態にあることが明らかとなった．刃状転位の部分転位間に形成されるすべり面に垂直な{11$\bar{2}$0}積層欠陥は部分転位対のすべり運動を妨げるため，刃状転位の可動性は式(1)の分解反応に影響されると考えられる．一方，らせん転位は完全転位の状態にあるため，その可動性が分解反応に依存することはありえない．このような刃状転位とらせん転位の差異はbasalすべりによる塑性変形挙動と密接に関連しているものと思われる．

5. 〈1$\bar{1}$00〉転　　位

およそ400 Kから1000 Kの温度域ではprism–planeすべり({11$\bar{2}$0}〈1$\bar{1}$00〉)が容易すべり系となる[4]．prism–plane転位($\boldsymbol{b}$=〈1$\bar{1}$00〉)は次の反応式に従って3本の部分転位へと分解することが知られている[2]．

$$\langle 1\bar{1}00\rangle \longrightarrow 1/3\langle 1\bar{1}00\rangle + 1/3\langle 1\bar{1}00\rangle + 1/3\langle 1\bar{1}00\rangle \qquad (2)$$

〈1$\bar{1}$00〉転位が[0001]方向に上昇分解した場合，{1$\bar{1}$00}面上に積層欠陥が形成される．{1$\bar{1}$00}面の積層構造は…ABCABC…と表わされ，この面上に形成され得る積層欠陥は…ABC//BCAB…(Vacancy: V型)，…ABC/B/ABC…(Interstitial–Type I: I_1型)，…ABC/C/ABC…(Interstitial–Type II: I_2型)の3通りが考えられる[3]．エネルギー的に安定な

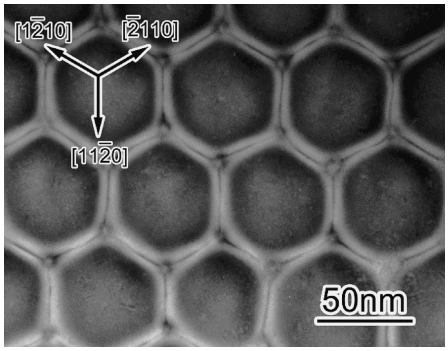

図1　(0001)/[0001]小ねじり角粒界の平面観察TEM像[12]．

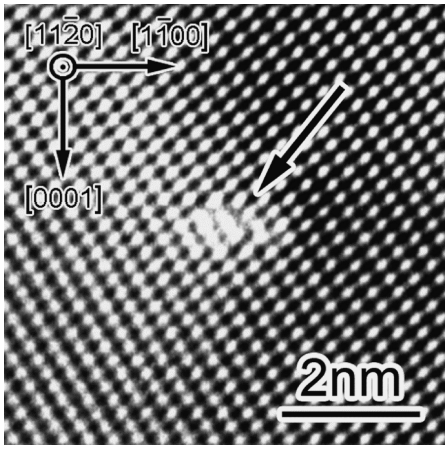

図2　1/3〈11$\bar{2}$0〉らせん転位コアのHRTEM像[12]．

{1$\bar{1}$00}積層欠陥を明らかにすることは，転位構造や塑性変形機構を理解する上で必要不可欠である．そこで{1$\bar{1}$00}/〈11$\bar{2}$0〉小傾角粒界を作製し，〈1$\bar{1}$00〉転位のコア構造および積層欠陥構造の解析を試みた[11]．**図3**は{1$\bar{1}$00}/〈11$\bar{2}$0〉2°小傾角粒界のTEM像である．粒界は水平方向に位置しており，転位線に沿って観察している．粒界に配列している転位は3本一組となっており，〈1$\bar{1}$00〉完全転位が式(2)の分解反応に従って3本の部分転位へと分解していることが示唆される．**図4**は一組の部分転位のHRTEM像である．図中に示したバーガース回路より，転位のバーガースベクトルは〈1$\bar{1}$00〉であることが確認できる．部分転位間の2箇所において{1$\bar{1}$00}面上の積層欠陥に由来する特徴的なコントラストが現れていることがわかる．

実験的に観察された{1$\bar{1}$00}面上の積層欠陥を同定するため，V，I_1，I_2型の3種類の{1$\bar{1}$00}積層欠陥について，第一原理計算によって理論構造モデルを構築した．理論構造モデルよりマルチスライス法によってTEM像を再現し，実験像と比較したものを**図5**に示す．図5(a)および(b)は図4のそれぞれ左側および右側の積層欠陥の一部を切り出したものである．図に示してあるように白点の位置を結んだ線同士を比較すると，(a)についてはI_2型，(b)についてはV型の積層欠陥とよく一致することが分かる．

第一原理計算より積層欠陥エネルギーはV型：0.41 Jm^{-2}，I_1型：0.63 Jm^{-2}，I_2型：0.46 Jm^{-2}と見積もられ，I_1型が

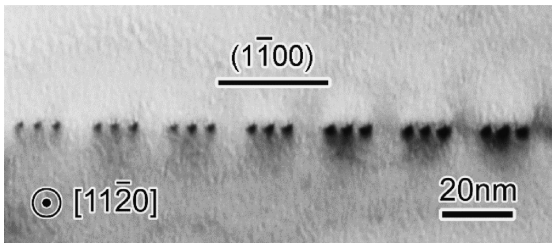

図3　{1$\bar{1}$00}/〈11$\bar{2}$0〉2° 小傾角粒界の TEM 像[10].

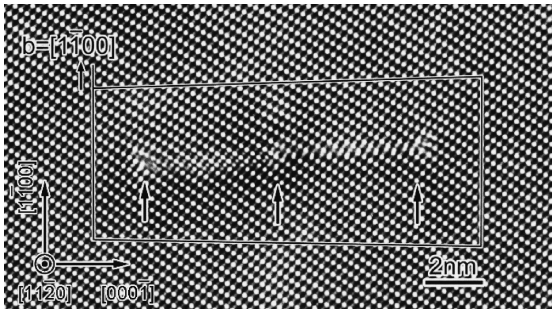

図4　〈1$\bar{1}$00〉刃状転位コアの HRTEM 像[10].

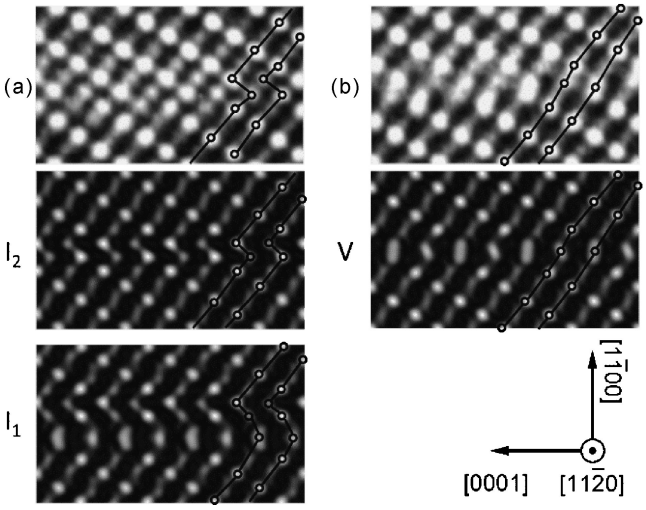

図5　{1$\bar{1}$00}積層欠陥の実験像と理論像の比較[10]. (a), (b)はそれぞれ図4における左側および右側の積層欠陥に対応している.

エネルギー的に不安定であるということが示唆された．このことは I_1 型が形成されなかったという実験結果に符合する．また，小傾角粒界においては，転位配列の間隔を計測することにより転位間に働く弾性相互作用を求めることによって，積層欠陥エネルギーを算出することが可能である[10][11]．本粒界での実験値はV型：0.33–0.37 Jm^{-2}，I_2 型：0.41–0.46 Jm^{-2} と見積もられ，理論値とよく一致した結果が得られた．

6.　1/3〈$\bar{1}$101〉転 位

高温域では{1$\bar{1}$01}1/3〈$\bar{1}$101〉pyramidal すべりが活動することが知られている[4]．しかし，1/3〈$\bar{1}$101〉転位についてはあまり研究が進んでおらず，その分解反応やコア構造については不明な点が多い．筆者らの研究によって，(0001)/〈1$\bar{1}$00〉小傾角粒界において特殊な転位の方位差補償機構が働き 1/3〈$\bar{1}$101〉転位が配列することが分かったので，その概要を下記に述べる[14].

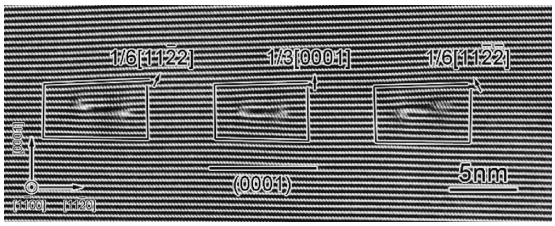

図6　(0001)/〈1$\bar{1}$00〉2° 小傾角粒界の HRTEM 像[14].

図6は(0001)/〈1$\bar{1}$00〉2° 小傾角粒界の HRTEM 像である．転位はおよそ約 12 nm の間隔で周期的に配列している．それぞれ転位は 2 本の部分転位に分解し，(0001)面上に積層欠陥を形成していることがわかる．これまで(0001)面上の積層欠陥は報告されておらず，興味深い結果である．図中に示しているバーガース回路による解析により，部分転位対の正味の刃状成分は左から 1/6[11$\bar{2}$2]，1/3[0001]，1/6[$\bar{1}\bar{1}$22]であり，この 3 種類の部分転位対が周期的に配列していることが分かった．完全転位のバーガースベクトルは並進ベクトルに一致するが，先の 3 つのベクトルは並進ベクトルではない．従って，3 種類の転位は[1$\bar{1}$00]方向のらせん成分を有する混合転位であると考えられる．HRTEM による投影像からは転位のらせん成分に関する情報を直接得ることはできないが，刃状成分が判明しているため結晶学的考察よりらせん成分が同定できる．これは，例えば 1/6[11$\bar{2}$2]に対して 1/6[11$\bar{2}$2]＋n[1$\bar{1}$00]が並進ベクトルとなるような最小の n を求めるという命題に帰着する．上記を解くと 1/6[11$\bar{2}$2]，1/3[0001]，1/6[$\bar{1}\bar{1}$22]の各ベクトルに対し，n はそれぞれ 1/6, −1/3, 1/6 となる．つまり，バーガースベクトルの刃状成分，らせん成分および全成分の関係は以下のようになる．

$$1/6[11\bar{2}2]+1/6[1\bar{1}00]=1/3[10\bar{1}1] \quad (3)$$

$$1/3[0001]+1/3[\bar{1}100]=1/3[\bar{1}101] \quad (4)$$

$$1/6[\bar{1}\bar{1}22]+1/6[1\bar{1}00]=1/3[0\bar{1}11] \quad (5)$$

なお，コランダム構造は[0001]軸回りの対称性が 3 回であるため，1/3[10$\bar{1}$1]は並進ベクトルであるのに対し 1/3[$\bar{1}$011]は並進ベクトルではない(1/3[$\bar{1}$101]および 1/3[0$\bar{1}$11]についても同様)．このため，式(3)，(4)，(5)においてらせん成分の符号は厳密に定まる．

(0001)/〈1$\bar{1}$00〉小傾角粒界では，幾何学的な要請として，粒界転位は粒界面に垂直な並進ベクトルである[0001]を補償しなければならない．ここで 1/3[10$\bar{1}$1]，1/3[$\bar{1}$101]，1/3[0$\bar{1}$11]の和を取ると[0001]となることに気付く．つまり，本粒界では 1/3[10$\bar{1}$1]，1/3[$\bar{1}$101]，1/3[0$\bar{1}$11]の 3 本一組の転位配列が基本単位となり粒界の方位差を補償しているということである．この特殊な補償機構は，[0001]ベクトル($|\boldsymbol{b}|$＝1.299 nm)が極めて大きく，[0001]転位が形成しにくいということに関連しているものと思われる．

次に 1/3〈$\bar{1}$101〉転位の分解構造を議論する．**図7**は 1/3

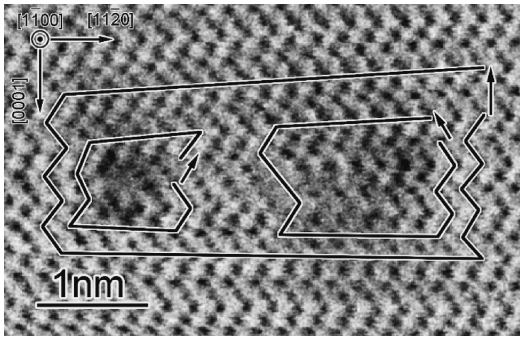

図7　1/3〈$\bar{1}$101〉コア転位の走査型TEM像[14]．矢印は左から1/18[11$\bar{2}$3]，1/18[$\bar{1}\bar{1}$23]および1/3[0001]の刃状成分を示している．

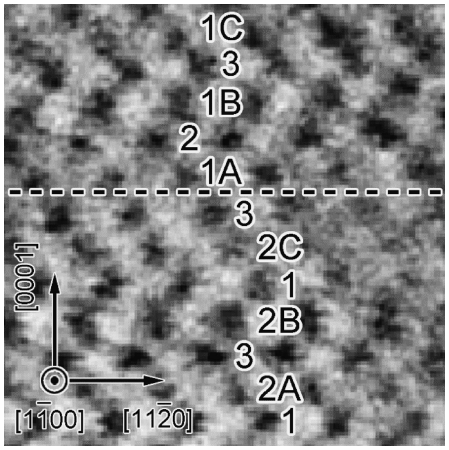

図8　(0001)積層欠陥の拡大像[14]．点線は積層欠陥の位置を示している．

[$\bar{1}$101]転位コアの走査型TEM像である．黒いコントラストが各原子カラムに対応している．バーガース回路による解析から，2本の部分転位の刃状成分は1/18[11$\bar{2}$3]および1/18[$\bar{1}\bar{1}$23]であることが分かった．部分転位のバーガースベクトルは並進ベクトルには一致しないため，先のような結晶学的考察による部分転位のらせん成分の同定は不可能である．そこで，積層欠陥の変位ベクトルより部分転位のバーガースベクトルを同定することを試みた．

図8は積層欠陥部分の拡大像である．(0001)面の積層は…1 2A 3 2B 1 2C 3 2A 1 2B 3 2C…と表されるが(数字のみはO層，アルファベット付きの数字はAl層を示す．)，ここでは…1 2A 3 2B 1 2C 3//1A 2 1B 3 1C…という積層欠陥の投影像が観察されている．TEM像では[1$\bar{1}$00]方向の並進成分は同定できないため，第一原理計算によりこの投影を満たす積層欠陥の中でエネルギー的に安定となる[1$\bar{1}$00]並進成分を探索した．議論が込み入るのでここでは結果のみを述べるが，エネルギー的に安定な積層欠陥が形成されるのは2本の部分転位のらせん成分が共に1/6[$\bar{1}$100]である場合のみであることがわかった．以上より，本粒界における1/3〈$\bar{1}$101〉混合転位の分解反応式は下記のように特定された．

$$1/3\langle\bar{1}101\rangle \longrightarrow 1/18\langle\bar{2}4\bar{2}3\rangle + 1/18\langle\bar{4}223\rangle \qquad (6)$$

なお，1/3〈$\bar{1}$101〉刃状転位やらせん転位は反応式(6)とは異なる分解構造を取っている可能性もある．今後の研究の進展が期待される．

7. ま　と　め

小角粒界を用いることにより種々の転位構造を作製することができ，詳細なコア構造解析に非常に有効である．本研究を継続的に進め，アルミナ中の転位および積層欠陥に関する基礎的知見を蓄積していくと共に，転位構造と塑性変形挙動との相関を検討していきたいと考えている．

本研究の一部は文部科学省・構造材料元素戦略研究拠点，ナノテクノロジープラットホーム事業(No. 12024046)および科学研究費補助金(No. 25106003, No. 25889015, 15K20959)の支援を受けて行われた．また，本研究を遂行するに当たり東京大学・幾原雄一先生，柴田直哉先生，溝口照康先生，名古屋大学・山本剛久先生，中村篤智先生に格別のご指導ご鞭撻を賜った．ここに厚く謝意を表する．

文　　献

(1) T. E. Mitchell, B. J. Pletka, D. S. Phillips and A. H. Heuer: Philos. Mag., **34**(1976), 441–451.
(2) J. B. Bilde–Sørensen, A. R. Thölen D. J. Gooch and G. W. Groves: Philos. Mag., **33**(1976), 877–889.
(3) K. P. D. Lagerlöf, T. E. Mitchell, A. H. Heuer, J. P. Rivière, J. Cadoz, J. Castaing and D. S. Phillips: Acta Metal., **32**(1984), 97–105.
(4) K. P. D. Lagerlöf, A. H. Heuer, J. Castaing, J. P. Rivière and T. E. Mitchell: J. Am. Ceram. Soc., **77**(1994), 385–397.
(5) J. B. Bilde–Sørensen, B. F. Lawlor, T. Geipel, P. Pirouz, A. H. Heuer and K. P. D. Lagerlöf: Acta Mater., **44**(1996), 2145–2152.
(6) A. Nakamura, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Acta Mater., **50**(2002), 101–108.
(7) N. Shibata, M. F. Chisholm, A. Nakamura, S. J. Pennycook, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Science, **316**(2007), 82–85.
(8) A. H. Heuer, C. L. Jia and K. P. D. Lagerlöf: Science, **330**(2010), 1227–1231.
(9) E. Tochigi, N. Shibata, A. Nakamura, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Acta Mater., **56**(2008), 2015–2021.
(10) A. Nakamura, E. Tochigi, N. Shibata, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Mater. Trans., **50**(2009), 1008–1014.
(11) E. Tochigi, N. Shibata, A. Nakamura, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Acta Mater., **58**(2010), 208–215.
(12) E. Tochigi, N. Shibata, A. Nakamura, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: J. Mater. Sci., **46**(2011), 4428–4433.
(13) E. Tochigi, Y. Kezuka, N. Shibata, A. Nakamura and Y. Ikuhara: Acta Mater., **60**(2012), 1293–1299.
(14) E. Tochigi, A. Nakamura, T. Mizoguchi, N. Shibata and Y. Ikuhara: Acta Mater., **91**(2015), 152–161.

栃木栄太

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2011年　東京大学大学院工学系研究科博士課程修了
2011年4月–同年6月　東京大学大学院工学系研究科総合研究機構　特任研究員
2011年7月–2013年3月　米国ローレンスバークレー国立研究所　ポスドク研究員（日本学術振興会海外特別研究員）
2013年4月–　現職
専門分野：結晶格子欠陥
◎透過型電子顕微鏡法を用いた結晶格子欠陥の構造解析に関する研究に従事．
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★