



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	モリブデン<001>対称傾角粒界の粒界破壊強度と粒界エネルギーの傾角依存性
Author(s)	池田, 賢一; 森田, 孝治; 中島, 英治 他
Citation	日本金属学会誌, 63(2), 179-186 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.63.2_179
Issue Date	1999-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75547
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Metal 63(2) 179.pdf



モリブデン<001>対称傾角粒界の粒界破壊強度と 粒界エネルギーの傾角依存性

池田 賢一[†] 森田 孝治^{††}
中島 英治 阿部 弘

九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 2 (1999), pp. 179-186

Misorientation Dependence of Grain Boundary Fracture Strength and Grain Boundary Energy for Molybdenum <001> Symmetric Tilt Boundaries

Kenichi Ikeda[†], Koji Morita^{††},
Hideharu Nakashima and Hiroshi Abe

Department of Molecular and Material Sciences, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University,
Kasuga, Fukuoka 816-8580

It has been well known that the boundary fracture strength of molybdenum depends strongly on factors such as grain boundary character and impurity segregation (C and O). In order to clarify the influence of grain boundary geometrical and chemical factors on the boundary fracture strength of molybdenum, bicrystals with a <001> symmetric tilt boundary were prepared in a range of misorientation angles ϕ from 0° to 90°, and the boundary fracture strength was measured for not-purified and purified specimens by a four-point bending test. In addition, misorientation dependence of the grain boundary energy was measured by a thermal grooving method, and the correlation between the grain-boundary energy and the boundary fracture strength for purified specimens was also investigated. The main results obtained here are as follows.

(1) The grain-boundary energy depends remarkably on the misorientation angle. Large energy cusps were observed at the near 36.9°/(130) and 53.1°/(120)Σ5 coincidence tilt boundaries, and small energy cusp was observed at the near 22.6°/(150)Σ13 coincidence tilt boundary.

(2) For the purified specimens, the boundary fracture strength depends on its misorientation angles ϕ . However, for the not-purified specimen, the misorientation dependence was not observed at large angle boundaries in the range of ϕ from 16° to 54°.

(3) The conspicuous difference in the boundary fracture strength between the not-purified and purified specimens was not recognized. It is concluded that the influence of impurity atoms (C and O) on the boundary fracture strength was relatively small for the <001> symmetric tilt boundaries.

(4) A relatively good correlation was obtained between the grain boundary energy and the boundary fracture strength in the <001> symmetric tilt boundary.

(Received July 8, 1998; In Final Form September 30, 1998)

Keywords: molybdenum, bicrystal, <001> symmetric tilt boundary, boundary fracture strength,
grain boundary energy, impurity

I. 緒 言

モリブデンの室温以下における著しい脆化は、主に結晶粒界における脆性破壊に起因したものであることが知られている⁽¹⁾。しかし、これまでの<110>対称傾角粒界を有する双結晶を用いた研究⁽²⁾⁻⁽⁶⁾により、すべての粒界が一様に破壊し

易いわけではなく、その破壊強度は粒界の性格、すなわち粒界面を挟む両結晶の相対方位関係や粒界面方位に依存した粒界構造や粒界に偏析した不純物元素(炭素、酸素および窒素)に強く影響を受けることが明らかとなった。

また、森田ら⁽⁷⁾は高分解能電子顕微鏡を用いて<001>対称傾角粒界の構造観察を原子スケールで行い、不純物を除去した純化材の粒界構造は幾何学モデル⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾で記述可能な規則的な構造を有しており、傾角に依存して連続的に変化していることを明らかにした。一方、炭素や酸素などの不純物元素が偏析した未純化材の粒界では、純化材とは大きく異なる構造をとっていることを明らかにした。傾角が36.9°の(130)

[†] 九州大学大学院生(Graduate Student, Kyushu University)

^{††} 九州大学大学院生、現在：金属材料技術研究所(Graduate Student, Kyushu University. Present address: National Research Institute for Metals, Tsukuba)

$\Sigma 5$ 対応粒界(以後, $36.9^\circ/(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界と記す)では, 粒界面近傍において MoC と考えられる第二相を析出していることが観察された. また, $53.1^\circ/(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界や $28.1^\circ/(1\bar{4}0)\Sigma 17$ 対応粒界では, 粒界面における原子配列の変化や粒界近傍の結晶格子の湾曲が観察された. しかし, $22.6^\circ/(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対応粒界ではこのような不純物元素の影響は小さかった. このことは, 粒界構造に対する不純物元素の影響が粒界の性格によって著しく異なることを示唆している. したがって, $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の純化材と未純化材で観察された粒界構造の相違が, モリブデンの $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界で測定されたような破壊強度の相違⁽²⁾にも強く影響を及ぼしているものと予想される.

そこで本研究では, モリブデンの $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界破壊強度に対する粒界の性格と不純物元素の影響を明らかにするため, 傾角 ϕ が 0° から 90° までの純化材と未純化材の双結晶試料を作製し, 4 点曲げ試験による破壊強度の測定を行った. さらに, Thermal Grooving 法による粒界エネルギーの測定を行い, その傾角依存性について検討するとともに, 粒界破壊強度との相関についても検討を行った.

II. 実験方法

1. 双結晶試料の作製

電子ビーム溶解高純度モリブデン多結晶棒(株東芝製; 炭素 10, 酸素 10, 窒素 10 mass ppm 以下)を出発材とし, 0.25 MPa のヘリウムガス(純度 99.9999%)雰囲気下で高周波浮遊帯域熔融回転法⁽²⁾により $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界を有する円柱状のモリブデン双結晶(直径約 10 mm, 高さ約 32 mm)を作製した. なお, 本研究では粒界を挟む両結晶の (010) 面同士のなす角度で傾角 ϕ を定義した.

破壊強度測定用曲げ試験片は, 得られた円柱状双結晶を 3 軸ゴニオメーターに固定し, X 線背面反射ラウエ法を用いて目的方位となるよう方位制御を行った後, SiC 切断砥石を用いて切断した. その後, Fig. 1(b)に示すような試験片形状となるように, 試験片の長軸方向に平行な 4 面を SiC 耐水ペーパー(#240~#2000)による機械研磨とダイヤモンドペーストによるバフ研磨を行い, 鏡面まで仕上げた. 得られた試験片の最終寸法は, これまでの $\langle 110 \rangle$ 双結晶⁽⁶⁾の場合と同様, $1.2 \text{ mm} \times 1.7 \text{ mm} \times 32 \text{ mm}$ に統一した.

2. 純化处理

粒界の力学特性に大きく影響を及ぼす炭素や酸素などの不純物元素を除去するため, 一部の試料については約 $1.5 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm} \times 32 \text{ mm}$ の寸法に仕上げた後, 純化处理⁽¹¹⁾を施した. 以後, 純化处理を行ったものを純化材, そうでないものを未純化材と呼ぶ.

純化处理には, 水素拡散精製装置のパラジウム合金透過膜を通した高純度水素(純度 99.99999% 以上)を用いた. 純化条件は約 2370 K で湿水素気流中で 10.8 ks, 乾水素気流中

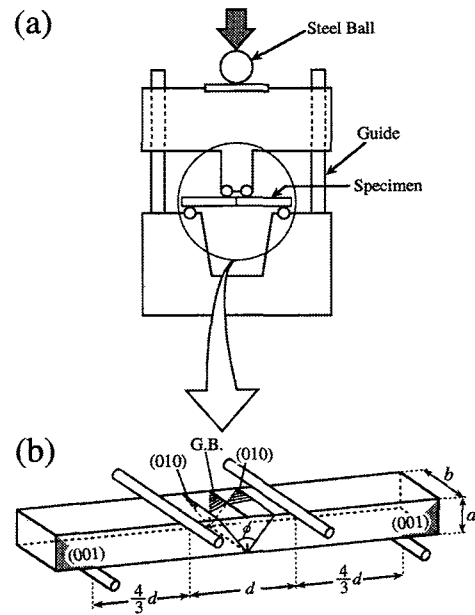


Fig. 1 Schematic illustrations of (a) four-point bending test and (b) specimen geometry and configuration.

で 21.6 ks の高周波加熱を行った. Fig. 2 は $36.9^\circ/(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界の粒界破面の光学顕微鏡写真であり, (a) は未純化材, (b) は純化材である. Fig. 2(a) の粒界面上にはモリブデンの炭化物と思われる析出物が粒界面に数多く析出しているのが分かる. これに対して純化材では, いずれの粒界においてもその破面上に析出物は全く観察されなかった. さらに組成分析の結果⁽⁷⁾, 純化处理後のバルク中の炭素は検出限界 (5 ppm) 以下まで, さらに酸素と窒素はそれぞれ無視できる程度まで減少していた. このことから, 同条件で純化处理を施した純化材の粒界は, 不純物元素の影響のない粒界構造となっているものと考えられる.

純化材の曲げ試験片は, 純化处理の際に試料表面に形成された粒界溝を取り除くため, 粒界エネルギー測定後, 改めて SiC 耐水ペーパーによる機械研磨とバフ研磨を行い上述の目的寸法となるように仕上げた.

3. 粒界エネルギーの測定

粒界エネルギーの測定には, Thermal Grooving 法を用いた. その測定方法について以下に簡単に説明する.

上述した純化处理の際, 試料を高温で長時間保持することにより試料表面には粒界エネルギー γ_{gb} と表面エネルギー γ_s との釣り合いによって Fig. 3(a)に示すような粒界溝が形成される. このとき, 粒界エネルギーと表面エネルギーおよび粒界溝の 2 面角 2θ との間には次式の関係が成り立つ.

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_s \cos \theta \quad (1)$$

よって, 粒界溝の 2 面角 2θ を測定することによって粒界エネルギーを表面エネルギーに対する相対値 (γ_{gb}/γ_s) として求めることができる.

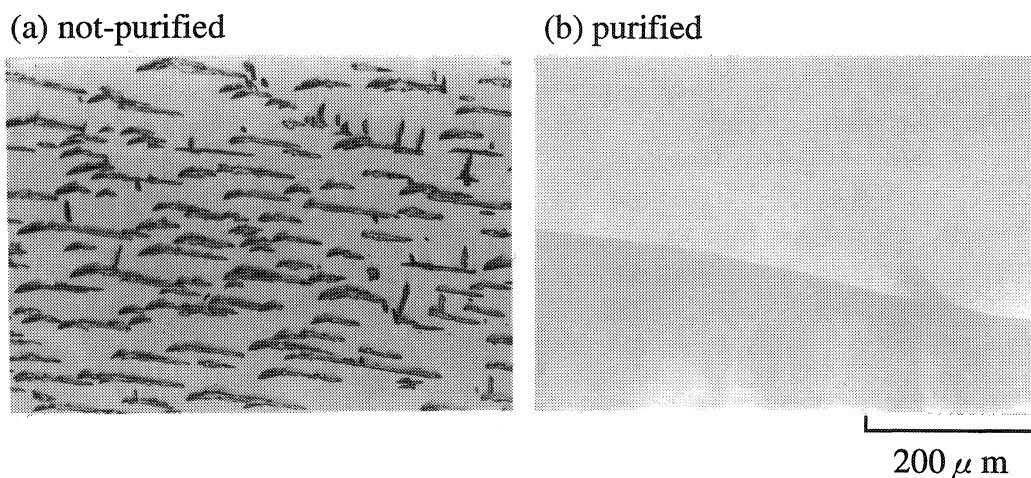


Fig. 2 Optical micrographs of grain boundary fracture surfaces observed at (a) not-purified and (b) purified $36.9^\circ/(\bar{1}\bar{3}0)\Sigma 5$ symmetric tilt boundaries.

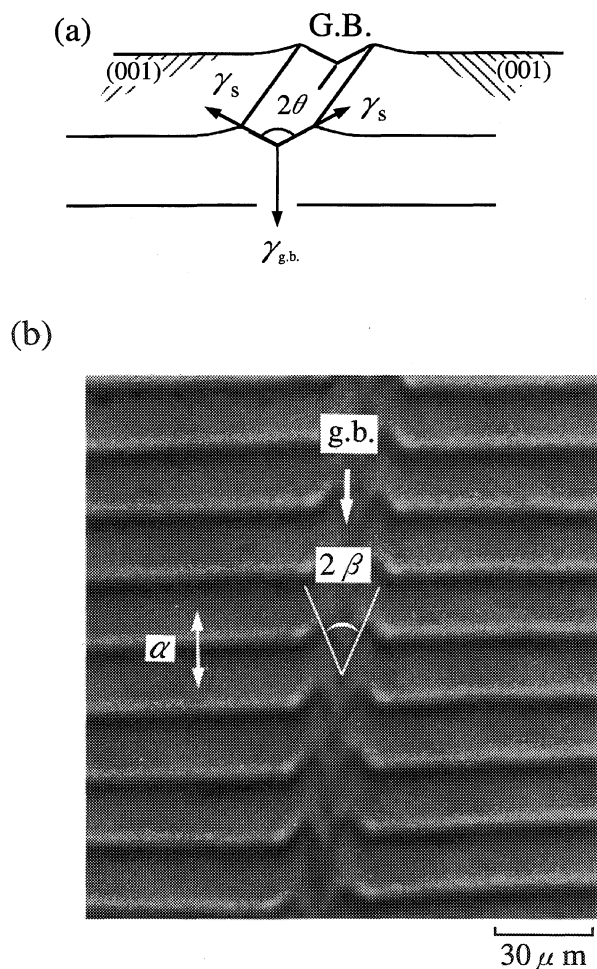


Fig. 3 (a) Illustration of boundary groove formed at surface and (b) interferogram of boundary groove observed at $\phi=40^\circ$ symmetric tilt boundary by an optical interferometer.

本研究ではこの2面角 2θ の測定に繰り返し反射干渉計(溝尻光学工業所製)を用いた。試料表面にFig. 3(a)のような凹凸(粒界溝)がある場合、反射干渉計によって得られる干渉縞にもそれに対応してFig. 3(b)に示すような不連続な干渉縞が観察される(例として $\phi=40^\circ$ の粒界の結果を示した)。このとき、干渉縞の2面角 2β と実際の粒界溝の2面角 2θ との間には次式のような関係が成り立つ⁽⁶⁾。

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{2\alpha}{\lambda} \tan \beta \right) \quad (2)$$

ここで、 α は得られた干渉縞の間隔、 λ は観察に用いた光源の波長(本研究ではHgの 5.461×10^{-7} m)である。したがって、 α と β の値を求め式(1)と(2)に代入することによって粒界エネルギーの相対値(γ_{gb}/γ_s)を求めることができる。本研究では、 α と β を測定してその平均値を用いた。このとき、 β の値は一つの粒界に対して200本以上の干渉縞を測定し、決定した。

干渉縞の観察は、共通回転軸である<001>方向と、これに垂直な方向の2方向から行った。したがって前者の場合、傾角 ϕ が変わっても観察面となる表面は常に(001)面となるため γ_s の値は常に一定となる。よって、粒界エネルギーの傾角依存性のみを評価することが可能である。一方後者の場合、観察面は傾角 ϕ に依存して常に変化する。したがって、表面エネルギーにも面指数に依存した異方性が存在すると考えられるので、(γ_{gb}/γ_s)の測定値もこの影響を受けることになる。そこで本研究では、これらを区別し(γ_{gb}/γ_s)の評価を行った。

4. 粒界破壊強度の測定

粒界破壊強度の測定は、Fig. 1(a)に示すような曲げ試験用治具を用いて4点曲げ試験により行った。

測定は一種類の粒界に対してそれぞれ3~4本の試験片を用いた。このとき、試料のセッティングは常にFig. 1(b)に

示したような方位関係となるように統一した。曲げ試験には島津オートグラフ AG-10TA を用いた。なお、試験は試料の塑性変形をできるだけ抑えるため、試料を含む治具全体を液体窒素中(77 K)に投入し一定時間(0.9 ks)保持した後、クロスヘッドスピード約 4.2 $\mu\text{m/s}$ の条件の下で行った。

また、本研究で用いた 4 点曲げ試験は、治具上部の 2 つの支点間に均一な曲げモーメントを負荷することが可能である。したがって、この 2 支点間に粒界を位置させることにより、破壊時に粒界に負荷された最大応力の評価が可能である。ここで、破壊強度は次式に示したような最大繊維応力とひずみを用いて評価した。

$$\sigma = \frac{4dw}{a^2b} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{27ah}{68d^2} \quad (4)$$

ここで、 d は内部支点間距離、 a は試験片の厚さ、 b は試験片の幅、 h は試験片中央部の変位量である。 h の値としてはクロスヘッドの変位量を用いた。

未純化材と純化材の破面形態を観察するため、強度試験後直ちに破面の光学顕微鏡観察を行った。このとき、各試験片について破壊が粒界を起点として起こっていることを確認した。また純化材についてはその破面に炭化物等の析出物がないことを確認した。

III. 実験結果および考察

1. 粒界エネルギーの傾角依存性

Fig. 4 は干渉縞の 2 面角 2β を測定することにより求めた粒界エネルギーの表面エネルギーに対する相対値 (γ_{gb}/γ_s) のヒストグラムを示したものである。ここで、Fig. 4 は例として 36.9°/(130) Σ 5 対応粒界の測定結果を示した。その結果、

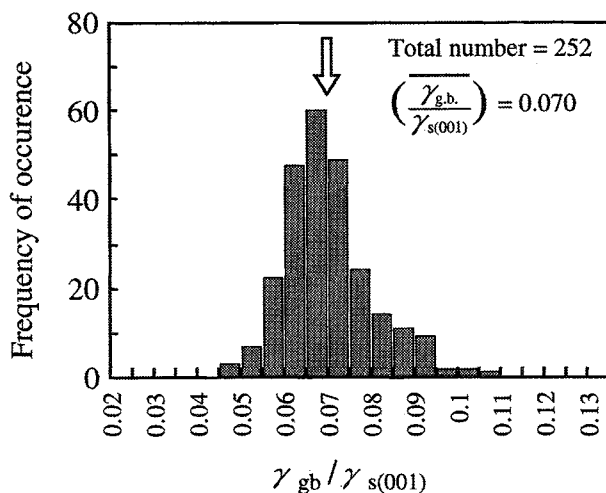


Fig. 4 Histogram for relative grain-boundary energy $\gamma_{gb}/\gamma_{s(001)}$ of purified 36.9°/(130) Σ 5 symmetric tilt boundary.

いずれの粒界もこのようにほぼ対称な正規分布を示すことが確認された。このことから、本研究では粒界エネルギーの相対値としてその平均値(矢印)を使用した。

Fig. 5(a) は測定した粒界エネルギーの相対値 (γ_{gb}/γ_s) を傾角 ϕ に対してプロットしたものである。ここで、プロット点の上下に示した誤差範囲は統計処理を施して得られた平均誤差を示したもので、誤差範囲が示されていないものはその誤差がいずれもそのプロット点の大きさ程度であることを意味している。また、○印は内挿図に示したように回転軸に平行な方向、つまり観察面が常に(001)面となる方向から観察したもの、□印はこれと垂直な面方向から観察を行ったものである。そこで、以後前者を ($\gamma_{gb}/\gamma_{s(001)}$)、後者を ($\gamma_{gb}/\gamma_{s(\perp)}$) として区別する。また、図中の Σ 値は対応格子理論⁽⁸⁾に基づく値であり、粒界の対応度を表すパラメータである。また、 Σ 値上の指数 (hkl) は粒界面の面指数である。さらに、比較のために森田ら⁽⁷⁾が報告したモリブデン<001>対称傾角粒界の粒界エネルギーの計算結果を Fig. 5(b) に示した。

その結果、($\gamma_{gb}/\gamma_{s(001)}$) は傾角に対して全体的に上に凸の依存性を示すこと、さらに 36.9°/(130) Σ 5 と 53.1°/(120) Σ 5 対応粒界において大きなエネルギーの極小が、22.6°/(150) Σ 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ることが分かった。このうち、36.9°/(130) Σ 5 対応粒界は透

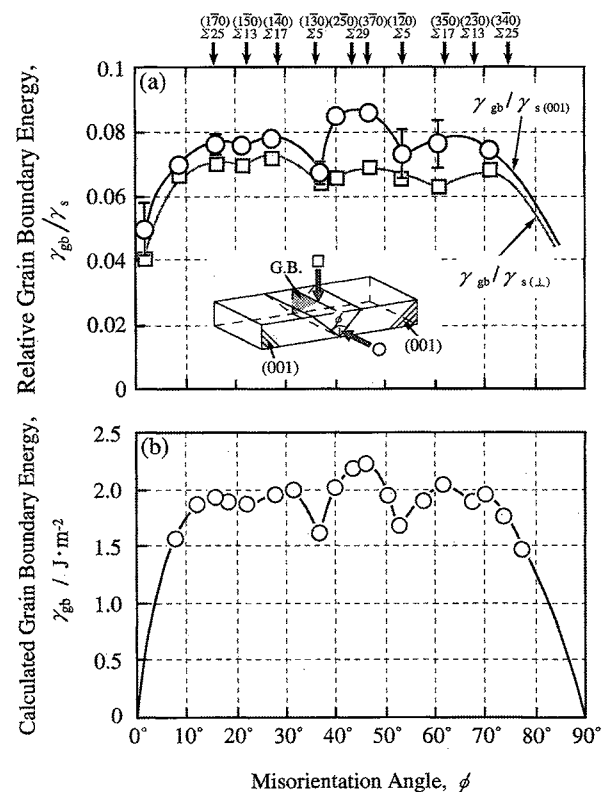


Fig. 5 Misorientation dependence of (a) relative grain-boundary energy γ_{gb}/γ_s and (b) the calculated grain-boundary energy for molybdenum with <001> symmetric tilt boundary reported by Morita *et al.*⁽⁷⁾ is also shown for comparison.

過電子顕微鏡観察によって非常に安定な粒界構造を有すること⁽⁷⁾が確認されており、本研究の測定値は観察結果とも良く対応している。一方、計算結果では、 $36.9^\circ/(1\bar{3}0)\Sigma 5$ と $53.1^\circ/(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対応粒界において明確なエネルギーの極小が、また $22.6^\circ/(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対応粒界においては小さなエネルギーの極小が存在することを報告しており、本研究の測定結果と非常に良く一致している。

一方、 $(\gamma_{gb}/\gamma_{s(\perp)})$ の値にも $(\gamma_{gb}/\gamma_{s(001)})$ の結果と同様に傾角依存性は認められるが、その傾向は $(\gamma_{gb}/\gamma_{s(001)})$ と異なる。これは、観察方向が異なる場合でも γ_{gb} が一定であることから、 γ_s が面指数に依存して変化することを示唆している。

Fig. 6 は表面エネルギーの異方性を検討するため、(001)面の表面エネルギー $\gamma_{s(001)}$ に対する表面エネルギー $\gamma_{s(\perp)}$ の相対値 $(\gamma_{s(\perp)}/\gamma_{s(001)})$ を傾角に対してプロットしたものである。図中に示した(hkl)は、□方向から観察した場合の表面の面指数を示したものであり、本研究の<001>対称傾角粒界の場合、その指数はいずれも粒界面指数に対応する。その結果、ばらつきは大きいものの、 $\phi=45^\circ$ 近傍の粒界において $\gamma_{s(\perp)}$ はわずかに極大を示すことが分かった。

2. 純化材の粒界破壊強度

Fig. 7 は純化材双結晶の4点曲げ試験で得られた代表的な応力-ひずみ曲線である。ここで、図中の横向きの矢印(←)は降伏点、また下向きの矢印(↓)は粒界破壊、×印は粒内破壊であることをそれぞれ意味する。なお、粒界破壊の場合、その起点はいずれも粒界であり、その破面上には析出物がないことを光学顕微鏡観察において確認した(Fig. 2(b))。

$\phi=0^\circ$ の単結晶から $\phi=9^\circ$ の小傾角粒界、および $\phi=40^\circ\sim 54^\circ$ の粒界は、降伏後大きな塑性変形($\epsilon_p=2.0\sim 3.0\%$)を示した後、破壊に到っている。この破壊形態はいずれも粒内破壊であった。一方、それ以外の大傾角粒界では、降伏後、わ

ずかに塑性変形($\epsilon_p=0.5\sim 1.0\%$)し、粒界で破壊に到っている。

Fig. 8 は、応力-ひずみ曲線から求めた破壊強度 σ_f を傾角 ϕ に対してプロットしたものである。ここで、白丸と黒丸(○と●)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示している。また、比較のため Brosse ら⁽¹²⁾が同程度の純化処理材($C=0.1\sim 1.8$, $O=0.025\sim 2.5$ mass ppm)の双結晶を用いて室温で4点曲げ試験して得られた破壊強度の結果(□)も示した。

破壊強度 σ_f は、 $\phi=2^\circ$ と 9° の小傾角粒界で1800~1600 MPaと非常に高い値を示した後、傾角の増加に伴って単調に減少し、 $36.9^\circ/(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対応粒界で最小値約800 MPaを示した。その後、 σ_f は傾角の増加に伴って再び単調に増加し、 $67.4^\circ/(2\bar{3}0)\Sigma 13$ 対応粒界近傍の $\phi=71^\circ$ で約1300 MPaと小傾角粒界並の高い破壊強度を示した。

以上の結果より、<001>対称傾角粒界の破壊強度 σ_f は、粒

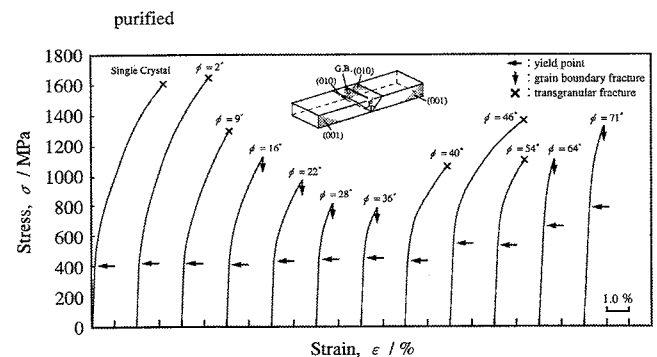


Fig. 7 Stress-strain curves for the purified specimens with various misorientation angles of <001> symmetric tilt boundary.

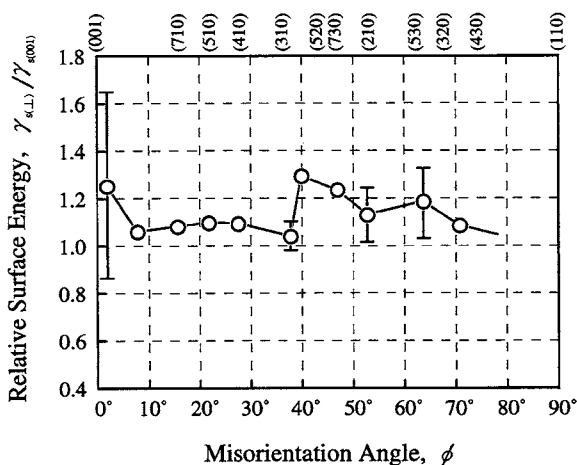


Fig. 6 The relative surface energy $(\gamma_{s(\perp)}/\gamma_{s(001)})$, which was normalized by surface energy of (001) plane, were plotted against the misorientation angle ϕ . Here, indices (hkl) mean the normal planes to [001] tilt axis and boundary plane.

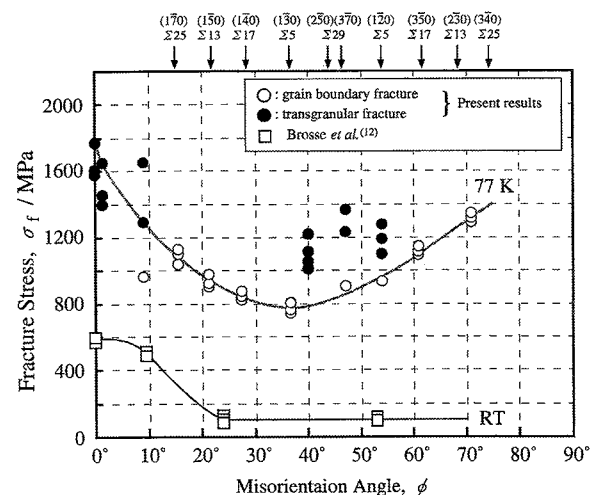


Fig. 8 Misorientation dependence of fracture stress σ_f with <001> symmetric tilt boundary in purified molybdenum. Data of Brosse *et al.*⁽¹²⁾ is also shown for comparison.

界の性格に強く依存することが分かった。この結果は、 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界⁽²⁾⁽⁶⁾とほぼ同様である。一方、Brosseらの結果⁽¹²⁾は、小傾角粒界では約 600 MPa と比較的高い値を示すものの、全体的にその絶対値は本研究で得られたものに比べてかなり小さい。これは試験温度の相違に起因したものであると考えられる。つまり、彼らの測定が室温であるため塑性変形が比較的容易となり、粒界面での転位の堆積に伴うクラックの形成、成長により破壊強度が著しく低下したものであると思われる。

また、小傾角粒界($\phi=2^\circ$ と 9°)や $\phi=40\sim 54^\circ$ 粒界では、破壊が粒界ではなく粒内で頻繁に生じており、これらの粒界の破壊強度が測定値以上の値であることが予想される。小傾角粒界の場合、その構造は整合性が良い⁽⁴⁾ため、粒界破壊強度も単結晶並に高くなると考えられる。一方、 $\phi=40\sim 54^\circ$ の大傾角粒界の場合、その粒内破壊強度は約 1200 MPa と単結晶の約 1600 MPa よりも全体的に低い値を示した。単結晶の破壊強度も、応力が働く面に依存して変化することが予想され、この $\phi=40\sim 54^\circ$ の粒界を含む試料では、粒内の強度と粒界の強度にそれほど差がないことから、粒内においても頻繁に破壊が起きたのだと考えられる。

3. 粒界破壊強度と粒界エネルギーとの相関

粒界破壊は破壊によって新たに 2 つの表面を形成するのに必要な仕事量($2\gamma_s - \gamma_{gb}$)と塑性変形に必要な仕事量 γ_p の和として求められる。粒界破壊に関する Griffith の理論⁽¹³⁾によれば、粒界破壊強度 σ_f と粒界エネルギー γ_{gb} の間には

$$\sigma_f^2 \propto (2\gamma_s - \gamma_{gb}) + \gamma_p \quad (5)$$

の関係が成り立つ。 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界⁽²⁾⁽⁶⁾の場合、 γ_{gb} に大きな極小を示す $109.5^\circ/(112)\Sigma 3$ 対応粒界では σ_f にも極大が観察され、 σ_f と γ_{gb} の間には Griffith の理論に基づく良い相関が存在していることが見出された。しかし、 $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界では σ_f と γ_{gb} の間には比較的良好な相関が認められるが、 γ_{gb} に比較的大きな極小が観察された $36.9^\circ/(130)\Sigma 5$ と $53.1^\circ/(120)\Sigma 5$ 対応粒界でも σ_f に極大を見出すことができなかった。これは、式(5)において、 $2\gamma_s$ に対して γ_{gb} の変化量が小さいため、その相違が破壊強度の相違として現れないためであると考えられる。このことは、 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界⁽⁶⁾において、 $36.9^\circ/(130)\Sigma 5$ と $53.1^\circ/(120)\Sigma 5$ 対応粒界と同程度の γ_{gb} の極小を示す $50.5^\circ/(332)\Sigma 11$ 対応粒界において破壊強度に極大が見出せないことと良く対応する。したがって、破壊強度に極大が現れるのは、 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の $109.5^\circ/(112)\Sigma 3$ 対応粒界のように γ_{gb} に極めて大きな極小を示す場合に限られるといえる。

4. 未純化材の粒界破壊強度

Fig. 9 は種々の傾角を有する未純化材の代表的な応力-ひずみ曲線の結果を示したものである。ここで、図中の記号($\times$, $\downarrow$, $\leftarrow$)は純化材の場合と同様である。小傾角粒界($\phi=2^\circ$ と 9°)は降伏($\leftarrow$)した後、比較的大きな塑性変形(ϵ_p

$=1.5\sim 3.0\%$)を生じ、粒界で破壊に到っている。一方、傾角 ϕ が 16° 以上の大傾角粒界は、いずれもわずかに塑性変形($\epsilon_p < 1.0\%$)した後、粒界破壊に到っている。

Fig. 10 は、上述した応力-ひずみ曲線から求めた破壊強度 σ_f を傾角 ϕ 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、またプロット点の色の違い($\bullet$, $\circ$ および $\square$)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の位置が異なることを意味する。

その結果、破壊強度 σ_f は単結晶で 1800 MPa と高い値を示しているが、傾角 ϕ の増加に伴って $\phi=16^\circ$ までは急激に低下する。その後、 $\phi=16^\circ$ から $53.1^\circ/(120)\Sigma 5$ 対応方位近傍の $\phi=54^\circ$ 粒界まで σ_f はほぼ一定の値 800~900 MPa を示した後、純化材の場合と同様、 $\phi=64^\circ$ 粒界以降は傾角の増加に伴って再び単調に増加している。 $\phi=16\sim 54^\circ$ の大傾角粒界において σ_f に傾角依存性がなくなる傾向は純化材の場合とは異なることから、不純物元素の影響によるものと考えら

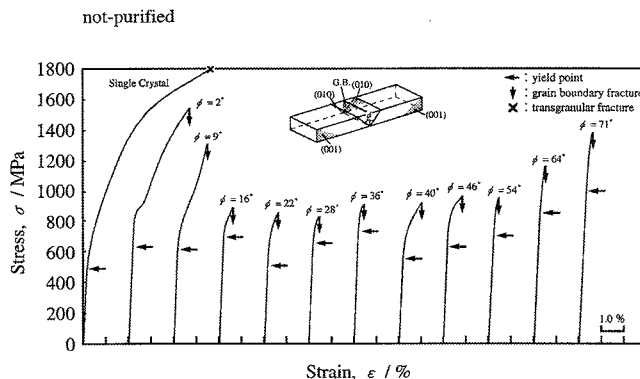


Fig. 9 Stress-strain curves for the not-purified specimens with various misorientation angles of $\langle 001 \rangle$ symmetric tilt boundary.

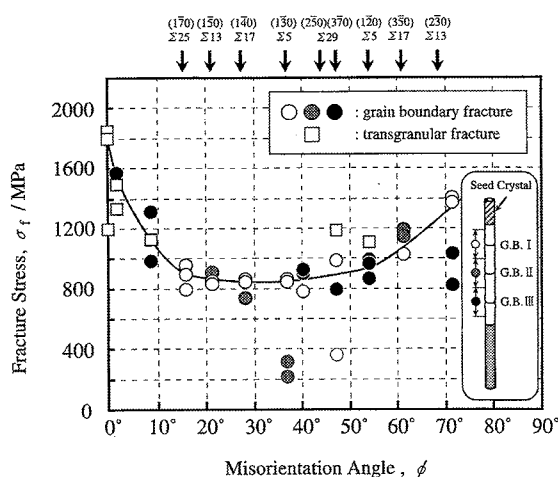


Fig. 10 Misorientation dependence of fracture stress σ_f with $\langle 001 \rangle$ symmetric tilt boundary in not-purified molybdenum.

れる。

また、同じ性格の粒界であっても粒界破壊強度のばらつきは純化材の場合に比べて大きい。特に、 $\phi=37^\circ, 47^\circ$ および 71° 粒界においてその破壊強度に大きなばらつきが認められた。これは、用いた双結晶試料の粒界作製位置が異なることから粒界偏析量に変化したためだと考えられる。Fig. 11 は、 σ_f に著しい相違が認められた粒界のうち $36.9^\circ/(\bar{1}30)\Sigma 5$ 対応粒界の破面形態を示したものである。また、比較のため σ_f に大きな相違が認められなかった $\phi=40^\circ$ 粒界の破面形態も同時に示した。その結果、 $\phi=40^\circ$ 粒界の破面上にはほぼ同様な針状の析出物が観察される。これに対して、 σ_f に大きなばらつきが認められた粒界は、いずれの場合もこの $36.9^\circ/(\bar{1}30)\Sigma 5$ 対応粒界同様、その析出形態は著しく異なり、粗大な析出物が観察される粒界の σ_f が低いことが分かった。このことは、粒界面上の析出形態がその破壊強度に大きく影響を及ぼし、粗大な析出物ほど大きな応力集中が生じ、破壊強度を低下させることを示唆している。

5. 粒界破壊強度に及ぼす不純物元素の影響

Fig. 12 は純化材(○と□)と未純化材(●と■)の σ_f を傾角 ϕ に対して同時にプロットしたものである。その結果、小傾角粒界近傍において未純化材の破壊強度が急激に低下する傾向が認められる。しかし、傾角 ϕ が 22° 以上の大傾角粒界ではほぼ同じ程度の破壊強度を示し、 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界で観察されたような大きな相違⁽²⁾は認められない。未純化材において、大傾角粒界の領域で破壊強度が一定値を示していることは、不純物元素の影響によることを示唆していると述べた。これと同様のことが Kobylanski と Goux の結果⁽¹⁴⁾にも認められる。この場合、試験条件が室温であるために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している。

$\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界においても未純化材では破壊強度がほぼ一定の値を示す領域があった。この部分は破壊強度が傾角に依存しない領域に当たる。粒界エネルギーが極端に低い整

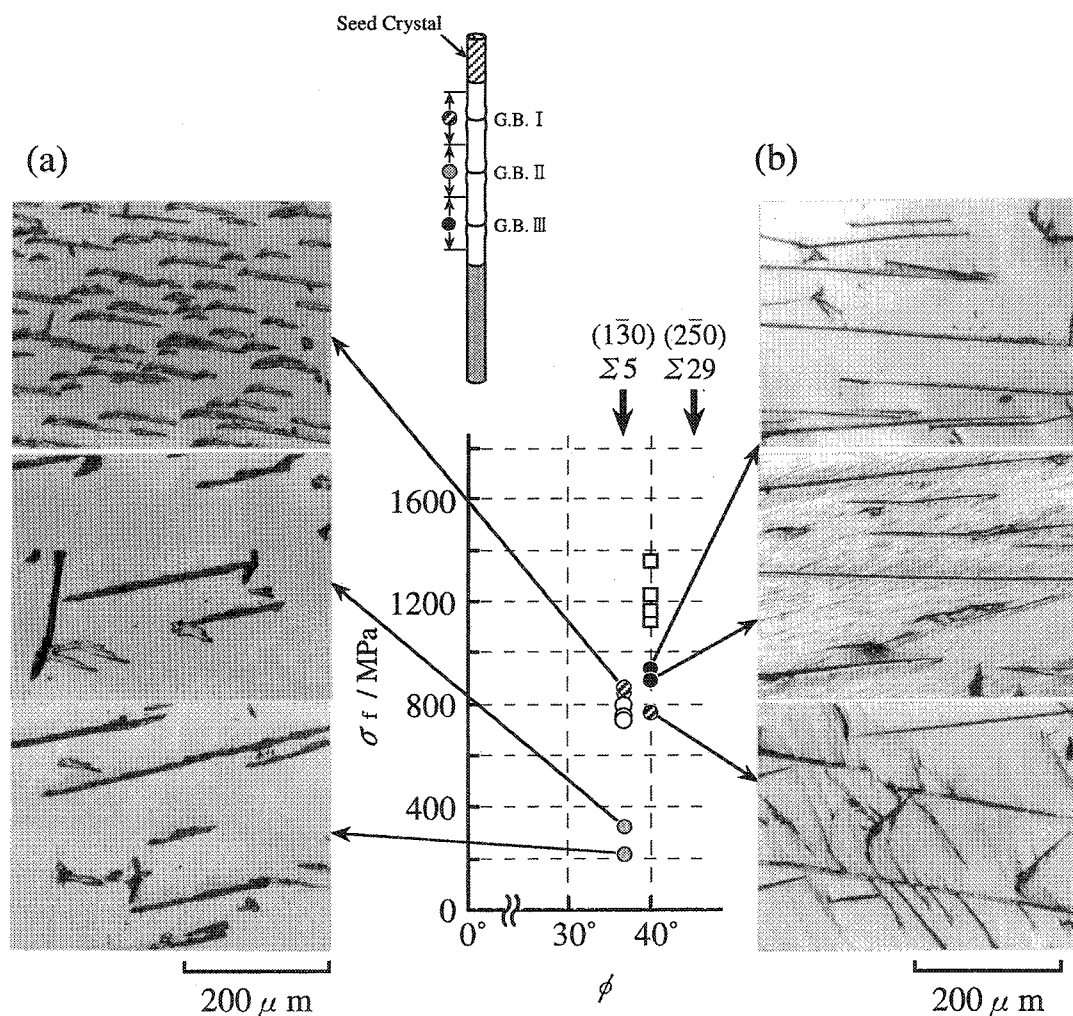


Fig. 11 Optical micrographs showing the fracture surface morphologies for not-purified specimens, (a) $36.9^\circ/(\bar{1}30)\Sigma 5$ coincidence boundaries, and (b) $\phi=40^\circ$ boundaries.

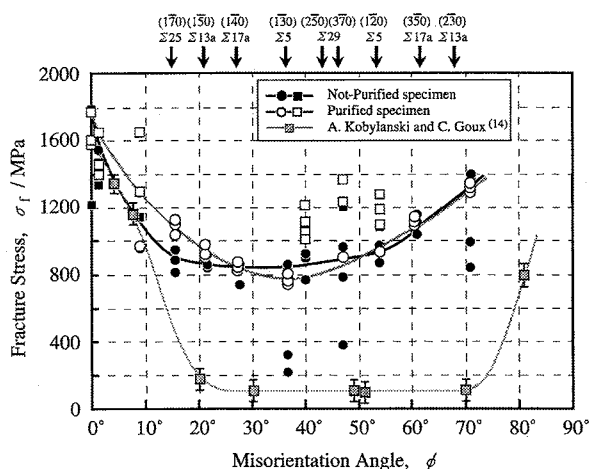


Fig. 12 Boundary fracture strength of purified (○, □) and not-purified (●, ■) bicrystals is plotted against the misorientation angle ϕ . For comparison the data (■) of Kobylanski and Goux⁽¹⁴⁾ for fracture stress at room temperature are also shown.

合双晶である109.5°/(112)Σ3 対応粒界近傍や小傾角粒界では、破壊強度は高くなるが、その他の対応粒界ではほとんど同じ値であった。このことは<001>対称傾角粒界でも起きており、粒界を挟む2つの結晶の原子同士のつながりが非常によい粒界以外は不純物元素が入ることによって破壊強度の傾角依存性がなくなることが分かった。

以上のことから、<001>対称傾角粒界では不純物元素が破壊強度に及ぼす影響は<110>対称傾角粒界に比べて非常に小さいことが明らかになった。また、不純物元素が入ることにより原子の整合性が非常によい粒界以外は破壊強度に傾角依存性がなくなるという結果は、<001>対称傾角粒界と<110>対称傾角粒界で共通していた。

IV. 結 論

<001>対称傾角粒界を有するモリブデン双結晶を用い、粒界破壊強度に対する粒界の性格と不純物元素の影響について検討するとともに、粒界エネルギーとの相関についても検討を行った。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 粒界エネルギー γ_{gb} は傾角 ϕ に強く依存しており、36.9°/(130)Σ5 と 53.1°/(120)Σ5 対応粒界において明確なエネルギーの極小が、また22.6°/(150)Σ13 対応粒界においては小さなエネルギー極小が認められた。
- (2) 純化材の粒界破壊強度 σ_f は傾角に著しく依存してお

り、傾角の増加に伴って $\phi=37^\circ$ まで単調に減少し、その後傾角の増加に伴って再び単調に増加した。しかし、粒界エネルギーに極小が認められた粒界でも破壊強度にピークは観察されなかった。

(3) 粒界破壊強度 σ_f と粒界エネルギー γ_{gb} の間には、Griffith の理論に基づいた比較的良好な相関が認められた。

(4) 未純化材の粒界破壊強度 σ_f は $\phi=16\sim54^\circ$ の大傾角粒界においてほぼ一定の値となり、純化材で観察されたような傾角依存性は認められなかった。また、 σ_f は粒界面上の炭化物の析出形態に強く依存することが明らかとなった。

(5) <001>対称傾角粒界の純化材と未純化材の σ_f の相違は小さいことから、<110>対称傾角粒界に比べ破壊強度に及ぼす不純物元素の影響は少ないことが分かった。

終わりに、電子ビーム溶解高純度モリブデン棒の購入に際し便宜をいただいた(株)東芝、試料の純化处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、また試料の分析に御協力いただいた新日本製鐵(株)の西田世紀氏の各氏に心から感謝申し上げる。

なお、本研究は平成6年～7年度科学研究費助成一般(C)および平成8年度科学研究費補助金(特別研究員奨励費)によって行われたものである。ここに特記して感謝の意を表す次第である。

文 献

- (1) 栗下裕明, 吉永日出男: 日本金属学会会報, **22**(1983), 944.
- (2) 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.
- (3) S. Tsurekawa, T. Tanaka and H. Yoshinaga: Mat. Sci. Eng., **A176**(1994), 341.
- (4) 連川貞弘, 田中智昭, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **56**(1992), 609.
- (5) 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.
- (6) 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.
- (7) 森田孝治, 上原雅人, 連川貞弘, 中島英治: 日本金属学会誌, **61**(1997), 251.
- (8) D. G. Brandon: Acta Met., **12**(1964), 813; **14**(1966), 1479.
- (9) W. Bollmann: Phil. Mag., **16**(1967), 363 or 383.
- (10) A. P. Sutton and V. Vitek: Phil. Trans. R. Soc. (London), **A309**(1983), 1, 37 and 55.
- (11) 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.
- (12) J. B. Brosse, R. Fillit and M. Biscondi: Scripta Met., **15**(1981), 619.
- (13) A. A. Griffith: Phil. Trans. Roy. Soc., **221**(1920), 163.
- (14) A. Kobylanski and C. Goux: Comptes Rendus, **272**(1971), 1937.