

3d 遷移金属を含む合金での
配位多面体構造に関する結晶学的研究

Crystallographic studies of coordination-polyhedra
structures in alloys including 3d-transition-metal elements

2011 年 2 月

早稲田大学大学院 理工学研究科
環境資源及材料理工学専攻 固体物理研究

土井 敏宏

Toshihiro Doi

目次

第1章 緒言	1
1.1 はじめに	1
1.2 本博士論文で取り上げた配位多面体構造	3
1.3 研究目的	7
参考文献	11
第2章 実験方法	13
2.1 Cr-Co および Fe-Mo 合金試料の作製方法	13
2.2 Mn-Si 合金試料作製方法	14
2.3 透過型電子顕微鏡用試料の作製方法	16
2.4 透過型電子顕微鏡観察	16
第3章 Cr-Co 合金の(bcc→ σ)構造変化において現れた準安定 12角形原子コラムの結晶学的特徴	18
3.1 緒言	18
3.2 実験方法	22
3.3 実験結果	23
3.4 考察	41
3.5 まとめ	50
参考文献	51

第4章 Fe-Mo合金のR構造における構造単位	53
4.1 緒言	53
4.2 実験方法	55
4.3 実験結果	56
4.4 考察	63
4.5 まとめ	71
参考文献	72
第5章 Mn-Si合金における β -Mn構造からの α -MnおよびR構造の形成	74
5.1 緒言	74
5.2 実験方法	80
5.3 実験結果	82
5.3.1 (β -Mn \rightarrow α -Mn)構造変化の結晶学的特徴	82
5.3.2 (β -Mn \rightarrow R)構造変化の結晶学的特徴	91
5.4 考察	98
5.5 まとめ	108
参考文献	109
第6章 総括	112
研究業績	118
謝辞	121
著者略歴	123

第1章 緒言

1.1 はじめに

3d 遷移金属およびその合金の結晶構造の中には、12 配位多面体、すなわち 20 面体原子クラスターのような複雑な配位多面体から成る配位多面体構造が存在する¹⁻⁶。その代表例が金属 Mn の α -Mn と β -Mn 構造⁷⁻⁸、Fe-Cr および Cr-Co 合金での σ 構造⁹⁻¹⁰、さらに Fe-Mo 合金におけるラーベス構造や R 構造¹¹⁻¹² で、その出現の起源は、軌道角運動量が消失する 3d 電子のハーフフィルド状態に係している。ここで配位多面体構造の特徴は、金属・合金に見られる通常の fcc や bcc 構造とは異なり、その単位胞中に数多くの原子を含むことで、例えば、 α -Mn、 β -Mn、 σ 、および R 構造の単位胞中には、それぞれ 58、20、30、および 159 個の原子が含まれている。このことから、配位多面体構造においても、タンパク質での高次構造のような¹³、複雑な配位多面体を 1 次構造とする、結晶構造の階層性の存在が予想される。この予想のもと、以前我々は、Fe-Mo および Ti-Cr 合金に存在する C14 および C15 型ラーベス構造、ならびに μ 構造に関して、その結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べた¹⁴⁻¹⁶。その結果、これら構造での 20 面体原子クラスターを 1 次構造とする階層性の存在を明らかにしている。特に興味深い特徴は、これら構造の 2 次構造が 20 面体原子クラスターを一方向に連ねた 10 角形原子コラムであり、構造の違いが 10 角形原子コラムの配列の相違として理解できることである。この事実は、合金の結晶構造において、20 面体原子クラスターである 12 配位多面体を 1 次構造とする配位多面体構造群の存在を示唆している。また Al-Co-Cu 三元合金などで見いだされている二次元準結晶¹⁷⁻¹⁹の結晶構造も、この構造群の一つであることが予想される。

金属・合金に存在する複雑な配位多面体には、12 配位多面体以外に、図 1.1 に示す 14 および 16 配位多面体もその代表例として挙げることができる。特に 16 配位多面体では、殻にある 4 つの原子を取り除いた、配位数 12 の配位多面体

を取り出すことができ、これはフリーフ(Friauf)多面体と呼ばれている²⁰⁻²¹。ここで注目すべき点は、フリーフ多面体が単位胞中に 1000 個以上の原子を含む合金での巨大構造中において共通して存在することであり、このため、この多面体は、巨大構造での基本的な構造単位であることが推察される⁵⁻⁶。そこで本博士論文では、14 および 16 配位多面体を含む、金属・合金での配位多面体構造を取り上げ、通常の bcc 構造と配位多面体構造間および異なる配位多面体構造間の結晶学的相関を調べることにより、構造中に含まれる配位多面体の安定性および 14 あるいは 16 配位多面体を 1 次構造とする、金属・合金における配位多面体構造群の可能性についても検討した。

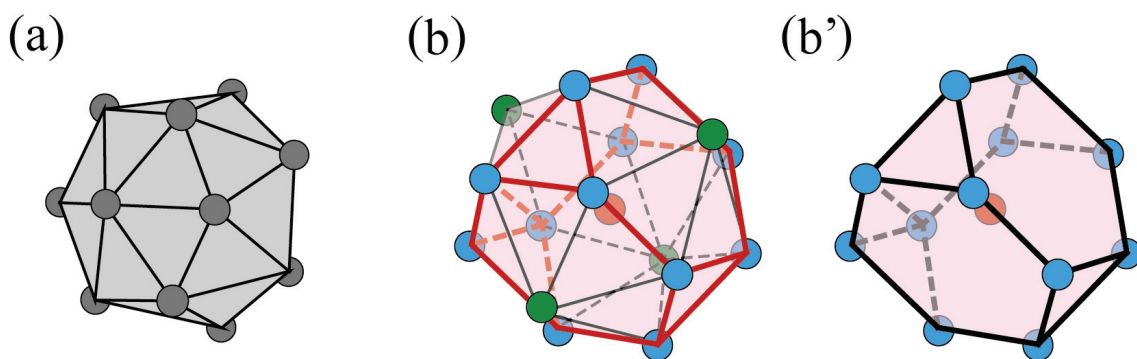


図 1.1 (a)14 配位多面体、(b)16 配位多面体の模式図。(b')は、16 配位多面体の内部に含まれているフリーフ(Friauf)多面体である。

1.2 本博士論文で取り上げた配位多面体構造

本研究で対象とした配位多面体構造は、上述した Cr-Co 合金の σ 構造¹⁰、Fe-Mo 合金の R 構造¹²、ならびに Mn-Si 合金での α -Mn、 β -Mn、および R 構造^{7,8,26} である。これら構造中に含まれる複雑な配位多面体は、 σ 構造が 12、14、および 15 配位多面体、 α -Mn 構造では、12、13、および 16 配位多面体、 β -Mn 構造では、12 および 14 配位多面体、R 構造では、12、14、15、および 16 配位多面体である。すなわち、共通して存在する 12 配位多面体に加えて、配位数のより大きな配位多面体が、これらの構造中には含まれている。しかし従来の研究から、これらの構造を理解する上で、すべての配位多面体を考慮する必要はなく、 σ および β -Mn 構造では 14 配位多面体、 α -Mn および R 構造では 16 配位多面体に関して、その配列の重要性が指摘されている⁵⁻⁶。これら構造の中で、図 1.2 には、従来報告されている結晶学データを用いて描いた、 σ および β -Mn 構造の模式図を示している²²⁻²³。まず図 1.2(a)は、正方晶系空間群 $P4_2/mnm$ を有する σ 構造の $[001]_{\sigma}$ 投影図である。この図から、 σ 構造は、紫色の領域として示した 14 配位多面体を $[001]_{\sigma}$ 方向に連ねた、12 角形原子コラムの周期的な配列によって特徴付けられることが理解される。一方で、立方晶系空間群 $P4_132$ に属する β -Mn 構造の $[111]_{\beta}$ 投影図、すなわち図 1.2(b)では、各原子を中心として 14 配位多面体あるいは歪んだ 12 配位多面体を取り出すことが出来る。しかし注意すべき点は、これら多面体が互いに重なり合って存在することであり、このため β -Mn 構造を、14 あるいは 12 配位多面体が配列した構造として特徴付けることが出来ないことである。そこで黄色の領域として示した 12 配位多面体以外の領域、すなわち 2 つの 14 配位多面体からなる 14 配位多面体対に注目すると、この多面体対は β -Mn 構造中に周期的に配列していることが分かる。その特徴は、対を構成する 1 つの 14 配位多面体の中心原子が、もう一方の殻を形成する、14 個の原子の 1 つになっていることである。この特徴から、本論文では、この配位多面体対を侵入型 14 配位多面体対と呼ぶことにした。結局、 σ および β -Mn 構造は、14 配位多

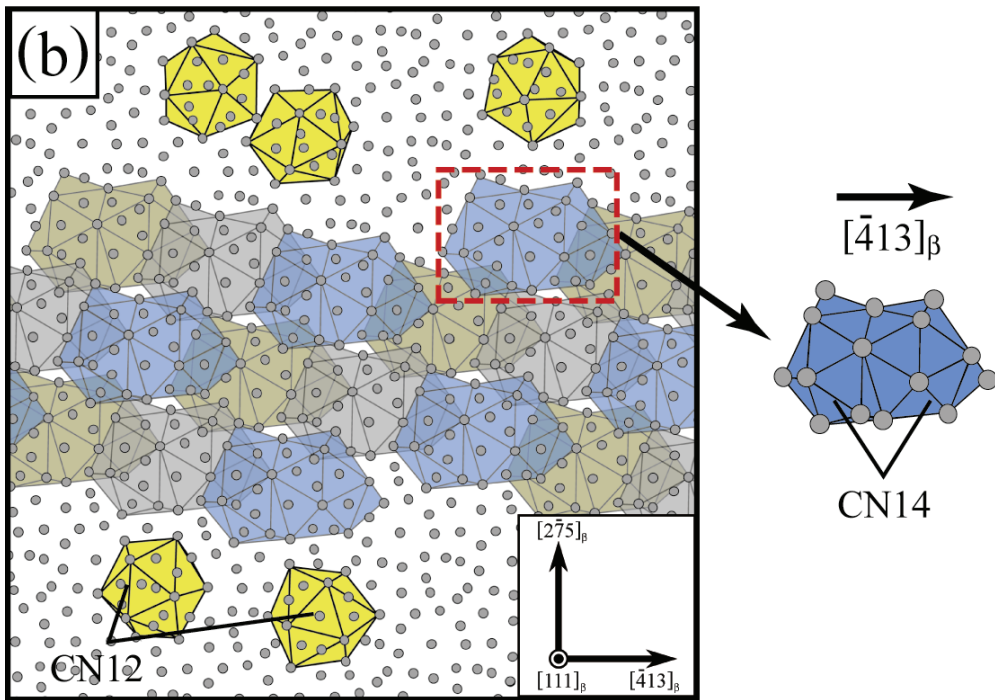
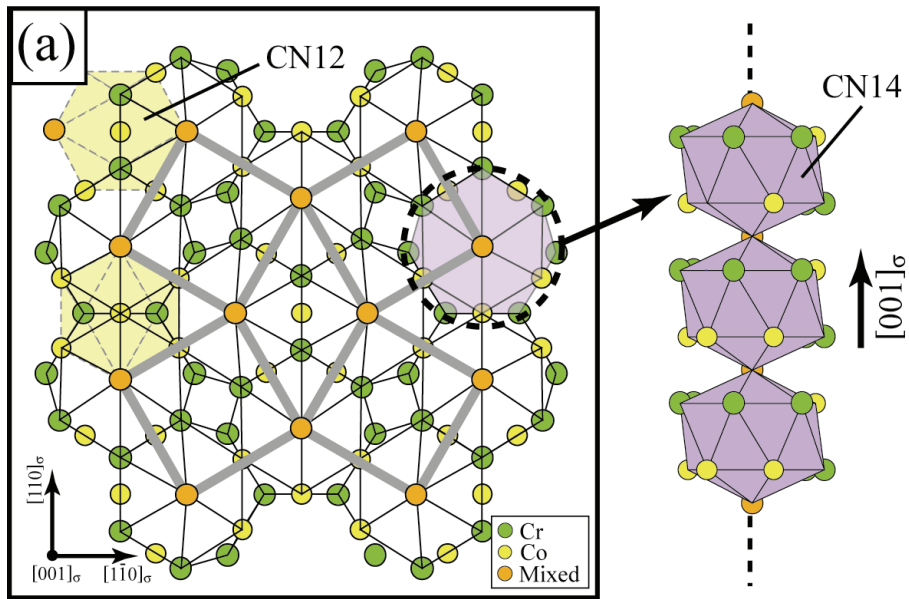


図 1.2 (a) σ 構造の $[001]_{\sigma}$ 投影図と 12 角形原子コラム、(b) β -Mn 構造の $[111]_{\beta}$ 投影図と侵入型 14 配位多面体対。

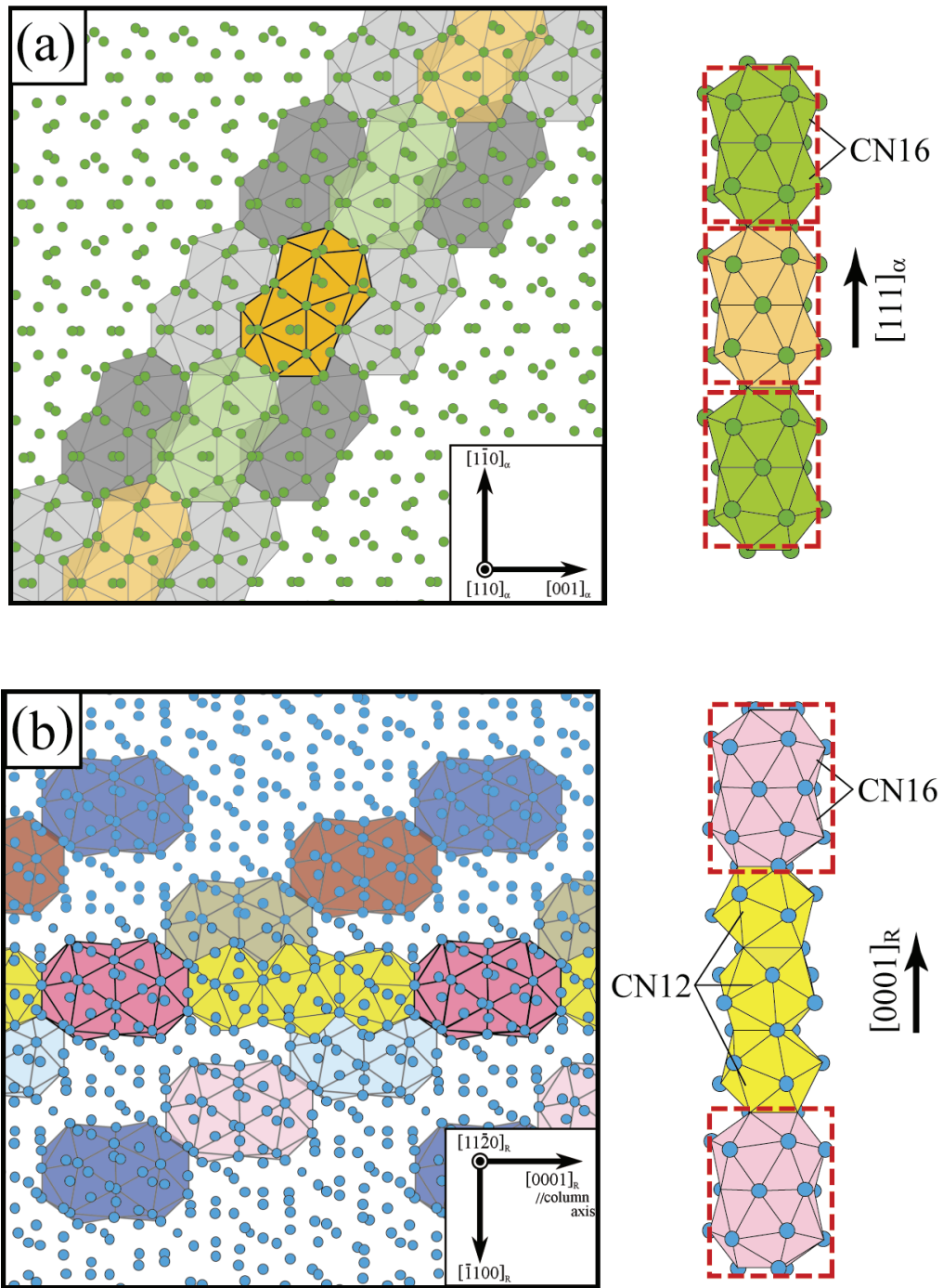


図 1.3 (a) α -Mn 構造の $[110]_{\alpha}$ 投影図と侵入型 16 配位多面体対の配列、(b) R 構造の $[11\bar{2}0]_R$ 投影図と含まれる原子コラム。赤い点線で囲まれた部分が侵入型 16 配位多面体対である。

面体自身というよりは、むしろ 14 配位多面体から構成される 12 角形原子コラムあるいは侵入型 14 配位多面体対の周期的配列によって特徴付けられている。

上述したように、 α -Mn および R 構造は、12 および 14 配位多面体を含むものの、基本的に 16 配位多面体の配列によって特徴付けられている。図 1.3 には、(a)立方晶系空間群 $I\bar{4}3m$ を有する α -Mn 構造の $[110]_{\alpha}$ 投影図、(b)三方晶系空間群

$R\bar{3}$ の R 構造の $[11\bar{2}0]_R$ 投影図を示している。また投影図の作成には、 α -Mn 構造では T. Yamada ら、R 構造では C. B. Shoemaker らによって報告された結晶学的データを用いた^{24,25}。投影図からまず気が付くことは、単位胞中に多くの原子を含む α -Mn および R 構造とも、非常に複雑な原子配列から成ることである。そこで 16 配位多面体の配列に注目したところ、興味深いことに、両構造とも、16 配位多面体というよりは、むしろオレンジ色またはピンク色の領域に対応する、侵入型 16 配位多面体対の周期的な配列によって特徴付けられていることが理解される。この侵入型 16 配位多面体対も、 β -Mn 構造での侵入型 14 配位多面体対と同様に、1つの 16 配位多面体の中心原子が、もう一方の殻を形成する 16 個の原子の 1つとなっている。 α -Mn と R 構造の相違については、侵入型 16 配位多面体対を構成する 2つの 16 配位多面体の接続、ならびに配位多面体対の配列の仕方である。注目すべき点としては、侵入型 16 配位多面体対が、面接続したフリーフ多面体の多面体対と等価なことで、このため原子の充填に関して比較的密なフリーフ多面体は、20 面体原子クラスターの場合と同様に、配位多面体構造での構造単位に成り得る可能性がある。

1.3 研究目的

本博士論文では、金属・合金に存在する配位多面体構造の中で、14 あるいは 16 配位多面体によって構成される構造単位に注目し、これら構造単位の周期的配列からなる配位多面体構造を対象にして研究を行った。具体的な検討課題は、(1)14 あるいは 16 配位多面体の安定性、(2)これら構造での構造単位の同定と安定性、および(3)14 あるいは 16 配位多面体を 1 次構造とする配位多面体構造群の存在の検討である。対象とした配位多面体構造については、14 配位多面体に関係する Cr-Co 合金の σ 構造と Mn-Si 合金の β -Mn 構造、16 配位多面体に関しては Fe-Mo 合金の R 構造および Mn-Si 合金の α -Mn と R 構造である。

本研究では、まず通常の結晶構造からの配位多面体構造の形成を通して、14 および 16 配位多面体の安定性を検討した。具体的には、透過型電子顕微鏡を用いて Cr-Co 合金での(bcc $\rightarrow\sigma$)および Fe-Mo 合金での(bcc \rightarrow R)構造変化²⁷⁻²⁸の結晶学的特徴を調べ、得られた実験成果と従来報告されている結晶学的なデータから、14 および 16 配位多面体を bcc 構造から形成する際の原子変位を決定すると共に、その原子変位を通して配位多面体の安定性を検討した。14 および 16 配位多面体から構成される、 α -Mn、 β -Mn、および R 構造での構造単位に関しては、Mn-Si 合金に存在する(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn+R)共析反応に注目し²⁹、この反応で生じる(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)および(β -Mn \rightarrow R)構造変化での結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べ、得られた β -Mn/ α -Mn 構造間および β -Mn/R 構造間の結晶学的相関を基に、これら構造変化において互いに移り変わる構造単位の同定を行った。さらに構造間の変換時の原子変位を決定し、その結晶学的データを評価することにより、14 および 16 配位多面体から成る構造単位の安定性についても検討した。ここで強調すべき点は、得られた構造単位が、14 あるいは 16 配位多面体を 1 次構造とする、配位多面体構造での 2 次構造の可能性である。この場合には、12 配位多面体構造群以外の新たな構造群の可能性が予想される。

これらの結果をまとめた本博士論文の構成は以下の通りである。

第 1 章「緒言」では、金属・合金に見られる配位多面体構造、12 配位多面体を一次構造とする配位多面体構造群、ならびに本研究で対象とした α -Mn、 β -Mn、 σ 、および R 構造について、従来報告されている結晶学的特徴を概観し、その後、これらの背景に基づいた本博士論文での研究目的を述べた。

第 2 章「実験方法」では、本博士論文で取り上げた Cr-Co、Fe-Mo、および Mn-Si 合金試料のアーク溶解または高周波溶解による作製方法、構造変化を進めるための熱処理の手順、さらに得られた熱処理試料の結晶学的特徴を明らかにするために行った、透過型電子顕微鏡観察の方法について、その詳細を述べた。

第 3 章「Cr-Co 合金の($bcc \rightarrow \sigma$)構造変化において現れた準安定 12 角形原子コラムの結晶学的特徴」では、 σ 構造での 14 配位多面体の安定性を理解するため、Cr-Co 合金に存在する($bcc \rightarrow bcc + \sigma$)反応での($bcc \rightarrow \sigma$)構造変化に注目し、 bcc 母相での局所構造および σ 構造の形成に関係した結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。観察の結果、構造変化における bcc/σ 構造間の方位関係は 3 つのグループに分けられること、 σ 構造の形成は、これら方位関係に共通して、12 角形原子コラムが正方格子を組んだ、準安定 12 角形原子コラム格子(DACL)状態を経由して生じることが分かった。ここで注目すべき点は、12 角形原子コラムが、局所構造として bcc 母相中に存在することである。そこで得られた電子回折図形を用いて 12 角形原子コラムの解析を行ったところ、12 角形原子コラムは 2 種類の殻から成ること、内核は 14 配位多面体が一方向に配列した 12 角形原子コラムとして同定されることが示された。その特徴は、外殻のコラム軸に沿った原子間距離が非常に短いことである。このことは、12 角形原子コラムの出現が、合金中における共有結合性ボンドの形成に関係していることを示している。次に決定した DACL 状態での原子配置を基に、($bcc \rightarrow DACL$)および($DACL \rightarrow \sigma$)構造変化での原子変位について検討した。その結果、 bcc 構造、DACL 状態、および σ 構造での原子位置には 1 対 1 の対応関係が存在し、決定した原子変位は比

較的単純なものであることが明らかとなった。特に(DACL→ σ)構造変化は、12角形原子コラムの外殻に12配位多面体を形成することにより進行することも分かった。結局、 σ 構造の形成は、DACL状態中での12配位多面体、すなわち20面体原子クラスターの形成によって生じることが結論された。

第4章「Fe-Mo合金のR構造における構造単位」では、Fe-Mo合金での37at.%Mo組成付近の高温域に存在するR相の結晶構造に注目し、その構造単位を、(bcc→bcc+R)反応におけるbcc母相での局所構造およびbcc構造からのR構造の形成過程の解析を通して検討した。得られた結果から、R構造の形成は、3つの過程を経て生じることが明らかとなった。第1の過程では、原子コラムから成るナノスケール原子コラム領域がbcc母相中に出現した。その特徴は、原子コラムが侵入型16配位多面体対と12配位多面体から構成されること、隣り合うコラムの侵入型16配位多面体対の相対位置に、規則性が存在しないことである。このため、bcc母相中に出現したナノスケール領域をR構造の局所領域として同定することはできない。

第2の過程では、ナノスケール領域内の原子配列がR構造での局所配列へと変化し、結果として、ナノ領域から成るナノスケール原子コラム(NAC)状態が出現した。ここでNAC状態でのナノ領域を分ける界面は、16配位多面体対の配列に関する反位相境界である。さらに最終的なR相析出物は、NAC状態中に存在する反位相境界の消失によって出現することも明らかとなった。そこで報告されているR構造の結晶学的データを基に、16配位多面体中に内在するフリー多面体に注目した所、この多面体に含まれる多くの結合ボンドは、共有結合性ボンドを示唆する、0.237nm以下の比較的短いものであることが分かった。結局、これらの結果から、R構造には結晶構造の階層性が存在すること、その1次構造が16配位多面体、2次構造は侵入型16配位多面体対と12配位多面体から成る原子コラムであることが結論された。

第5章「Mn-Si合金における β -Mn構造からの α -MnおよびR構造の形成」では、これら配位多面体構造内に含まれる配位多面体間の結晶学的相関を明らか

にするため、 $(\beta\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn} + \text{R})$ 共析反応で生じる $(\beta\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn})$ および $(\beta\text{-Mn} \rightarrow \text{R})$ 構造変化での結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。得られた結果から、まず $\beta\text{-Mn}/\alpha\text{-Mn}$ 構造間にはただ一つの方位関係が存在すること、 $(\beta\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn})$ 構造変化は、 $\beta\text{-Mn}$ 構造中に存在する侵入型 14 配位多面体対が、侵入型 16 配位多面体対へと変換することによって生じることが示された。特に興味深い特徴は、 $\beta\text{-Mn}$ 母相中に局所構造として、16 配位多面体自身が存在することである。一方、 $(\beta\text{-Mn} \rightarrow \text{R})$ 構造変化では 3 種類の方角関係が存在し、その中の観察頻度の低い 2 つの方角関係は、Si 置換による付加的な因子によるものであることが分かった。そこで 70%程度の頻度で観察される、主たる方角関係に関して解析を行った。その結果、 $(\beta\text{-Mn} \rightarrow \text{R})$ 構造変化も、侵入型 14 配位多面体対から侵入型 16 配位多面体対への変換として理解できること、また両構造変化での方向関係は、 $\beta\text{-Mn}$ 構造中の侵入型 14 配位多面体対における 2 つの中心原子の方角によって決定されていることが明らかとなった。さらに $\alpha\text{-Mn}$ および R 構造での 16 配位多面体の相違は、16 配位多面体に含まれるフリードランド多面体でのサイト占有で、前者が基本的に Mn サイト、後者はすべて混合サイトから成る。 $\alpha\text{-Mn}$ と R 構造の示す物理的特性の相違は、このサイト占有の相違に直接関係している。

第 6 章「総括」では、本研究で得られた成果の総括を行なうとともに、14 あるいは 16 配位多面体を基本構造単位、すなわち一次構造とする配位多面体構造群の存在の可能性について検討した。

参考文献

- [1] P. I. Kripyakevich, *Soviet Physics, Crystallography* **5**, 69 (1960).
- [2] P. I. Kripyakevich, *A Systematic Classification of Types of Intermetallic Structures*, (Consultants Bureau, New York, 1964).
- [3] K. Schubert, *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, (Springer-Verlag, Berlin, 1964).
- [4] W. B. Pearson, *Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases*, ed. B. C. Giessen, (Plenum Press, New York, 1969).
- [5] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys* (Wiley, New York, 1972).
- [6] S. Samson, *Structural Chemistry and Molecular Biology*, ed. A. Rich and N. Davidson (W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1969).
- [7] A. J. Bradley and J. Thewlis, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **115**, 456 (1927).
- [8] G. D. Preston, *Philos. Mag.* **5**, 1207 (1928).
- [9] E.C. Bain, *Trans. ASST* **9**, 9 (1926)
- [10] J. S. Kasper, B. F. Decker, and J. R. Belanger, *J. Appl. Phys.* **22**, 361 (1951).
- [11] F. Laves and H. Witte, *Metallwirtschaft* **14**, 645 (1935).
- [12] A. K. Sinha, R. A. Buckley, and W. Hume-Rothery, *J. Iron Steel Inst.* **205**, 191 (1967).
- [13] L. Pauling, R. B. Corey, and H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **37**, 205 (1951).
- [14] A. Hirata, Y. Koyama, and M. Tanimura, *Phys. Rev. B***67**, 144107(2003).
- [15] A. Hirata and Y. Koyama, *Phys. Rev. B***70**, 134203(2004).
- [16] A. Hirata, A. Iwai, and Y. Koyama, *Phys. Rev. B* **74**, 054204(2006).
- [17] L. X. He, Z. Zhang, Y. K. Wu, and K. H. Kuo, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **2**, 501 (1988).
- [18] A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Trans.* **30**, 300 (1989).
- [19] H. Chen et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**, 72 (1990)

- [20] J. B. Friauf, Phys. Rev. **29**, 34 (1927).
- [21] S. Sumson, Acta Crystallogr. **11**, 851 (1958).
- [22] G. J. Dickins, A. M. B. Douglas, and W. H. Taylor, Acta Crystallogr. **9**, 297(1956).
- [23] C. B. Shoemaker, D. P. Shoemaker, T. E. Hopkins, and S. Yindepit, Acta Crystallogr. B **34**, 3573 (1978).
- [24] T. Yamada, N. Kunitomi, Y. Nakai, D. E. Cox, and G. Shirane, J. Phys. Soc. Jpn. **28**, 615 (1970).
- [25] C. B. Shoemaker and D. P. Shoemaker, Acta Crystallogr. B **34**, 701 (1978).
- [26] D. I. Bardos and P. A. Beck, Trans. Metall. Soc. AIME **233**, 1446 (1965).
- [27] C. Allibert, C. Bernard, N. Valigmat, and M. Dombre, J. Lee-Common Metals **59**, 211(1978).
- [28] C. P. Heijwegen and G. D. Rieck, Journal of the less-common metals **37**, 115 (1974).
- [29] P. F. Wieser and W. D. Forgeng, Trans. AIME, **230**, 1675 (1964).

第 2 章 実験方法

本研究では、最初に Cr-Co 合金の($bcc \rightarrow bcc + \sigma$)反応と Fe-Mo 合金の($bcc \rightarrow bcc + R$)反応を用いて、R および σ 構造の構造単位の同定を行った。さらに R 構造の基本構造単位に関する実験結果を踏まえ、Mn-Si 合金の($\beta\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn} + R$)反応を用いて、 $\beta\text{-Mn}$ および $\alpha\text{-Mn}$ 構造の構造単位の同定し、さらに観察される($\beta\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn}$)および($\beta\text{-Mn} \rightarrow R$)構造変化を 3 種類の結晶構造、すなわち $\beta\text{-Mn}$ 、 $\alpha\text{-Mn}$ 、および R 構造の構造単位間の構造変化という観点から検討した。これらの観察の際に用いた合金試料の作製方法は、まずアーク溶解または高周波溶解によって作製した合金試料を所定の温度で熱処理し、形成過程における各段階での試料を作製した。さらに得られた試料の結晶学的特徴について透過型電子顕微鏡を用いて調べた。以下に作製した各試料の作製方法、および試料の観察条件を具体的に述べる。

2.1 Cr-Co および Fe-Mo 合金試料の作製方法

図 2.1 は、実際に使用した Cr-Co および Fe-Mo 合金試料の作製手順を示すフローチャートである。本研究では、($bcc \rightarrow bcc + \sigma$)および($bcc \rightarrow bcc + R$)反応を得るために、Cr-Co 合金では 24at.%Co 組成、および Fe-Mo 合金では 18at.%Mo 組成付近の合金を作製した。これらの合金試料作製は、フローチャートに示すように、まず粒状の Cr(純度 99.9%)、Co(99.9%)、Fe(99.9%)、および Mo(99.9%)を上記の組成になるように秤量し、アーク溶解することによって合金塊を作製した。具体的には、アーク溶解炉の炉内を 5.0×10^{-5} toor 程度にまで真空を引いた後、Ar ガスを注入した。この操作を 3~4 回繰り返した後、50 toor 程度に減圧した Ar ガス雰囲気中でアーク放電を約 60 秒間行い、大きさ $30 \times 30 \times 10 \text{mm}^3$ 程度の合金塊を得た。本実験では、合金塊中のマクロ偏析除去を目的として、同条件にて溶解を 7 回繰り返した。得られた合金塊は、 $30 \times 5 \times 10 \text{mm}^3$ 程度の大きさに切り出

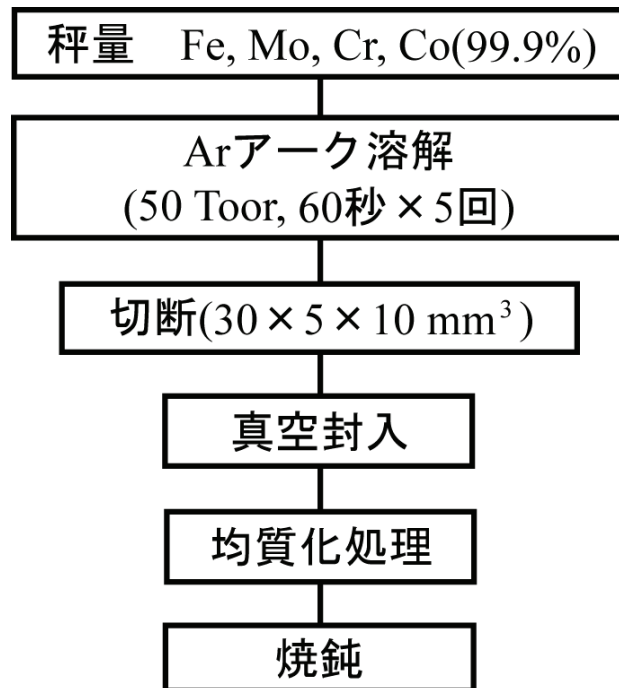


図 2.1 Fe-Mo および Cr-Co 合金作製の手順を示すフローチャート

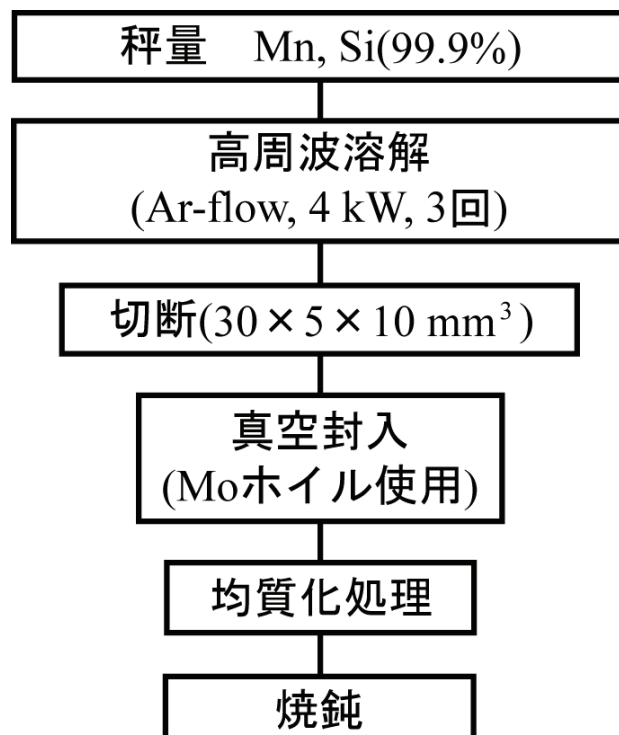


図 2.2 Mn-Si 合金作製の手順を示すフローチャート

し、石英管中に真空封入した。その後、試料の均質化の為の所定の熱処理を行うことにより準安定 bcc 単相試料を作製した。さらに得られた準安定 bcc 単相試料は、(bcc→bcc+σ)および(bcc→bcc+R)反応を生じさせるための熱処理を、所定の温度・時間において行った。各合金試料の熱処理条件については、第 3 章および第 4 章において詳しく述べる。

2.2 Mn-Si 合金試料作製方法

Mn-Si 合金は、Si の蒸気圧が非常に高いため、アーク溶解法による試料作製が困難である。そこで本研究では、Mn-Si 合金を高周波溶解法により作製した。図 2.2 は、Mn-Si 合金試料の作製手順を示すフローチャートが示されている。本研究では、(β-Mn→α-Mn+R)共析反応を得るために、Mn-Si 合金の 8at.%Si 組成付近の合金を作製した。これらの合金試料作製は、フローチャートに示すように、まず粒状の Mn (純度 99.9%)および Si(99.9%)を上記の組成になるように秤量し、高周波溶解することによって合金塊を作製した。具体的には、炉内を 5.0×10^{-5} torr 程度にまで真空を引いた後、Ar ガスを注入した。この操作を 3~4 回繰り返した後、Ar ガス雰囲気中(1 atom)、約 4 kW の出力にて高周波溶解を行い、大きさ $30 \times 30 \times 20 \text{mm}^3$ 程度の合金塊を得た。本実験では、試料と反応しないシリカ系ルツボを用いて溶解を行い、合金塊中の重力による偏析を除去する為に同じ条件で溶解を 3 回繰り返した。得られた合金塊は、 $30 \times 5 \times 10 \text{mm}^3$ 程度の大きさに切り出し、熱処理の際に石英管との反応を抑える為に合金片を Mo ホイルで包み、石英管中に真空封入した。その後、試料の均質化の為の所定の熱処理を行うことにより準安定 β-Mn 単相試料を作製した。さらに得られた準安定 β-Mn 単相試料は、(β-Mn→α-Mn+R)共析反応を生じさせるための熱処理を、所定の温度・時間において行った。各合金試料の熱処理条件については、第 5 章において詳しく述べる。

2.3 透過型電子顕微鏡用試料の作製方法

上述の手順により得られた Cr-Co、Fe-Mo、および Mn-Si 合金試料から、透過型電子顕微鏡用の試料を作製した。図 2.3 には、観察用試料の作製手順が示されている。まず得られた合金試料片を $2 \times 2 \times 0.5 \text{mm}^3$ 程度の大きさに切り出し、耐水研磨紙を用いて厚さ $40 \mu\text{m}$ 程度まで機械研磨した。得られた機械研磨後の試料は、ディンプルクラインダーにより厚さ $25 \mu\text{m}$ 程度にまで薄くし、その後 Ar イオンミリングを行うことにより、その中央部に小さな孔を空けた。本実験でのイオンミリングの条件は、加速電圧 4.5kV 、電流値 1.0mA 、傾斜角度 $10^\circ \sim 15^\circ$ である。本実験では、このような手順で作製した試料片を透過型電子顕微鏡観察に供した。

2.4 透過型電子顕微鏡観察

Cr-Co および Fe-Mo 合金での bcc 構造からの σ および R 構造への構造変化、ならびに Mn-Si 合金での $\beta\text{-Mn}$ 構造から $\alpha\text{-Mn}$ および R 構造への構造変化の詳細を理解するために、形成過程の各段階における試料の結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡を用いて調べた。実際に観察に用いた透過型電子顕微鏡は、JEM-3010(加速電圧: 300kV)であり、この電子顕微鏡の点分解能は 0.21nm 、焦点距離:は 3.5mm 、球面収差係数は 1.4mm 、および色収差は 2.2mm である。各試料の結晶学的特徴は、電子回折図形、明・暗視野像、および高分解能像を撮影することにより明らかにした。

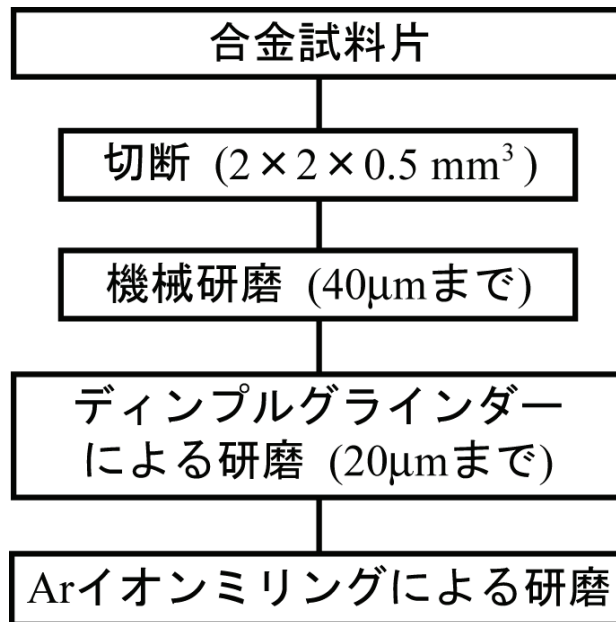


図 2.3 透過型電子顕微鏡用試料の作製手順を示すフローチャート

第3章 Cr-Co合金の(bcc→ σ)構造変化において現れた準安定12角形原子コラムの結晶学的特徴

3.1 緒言

本博士論文では、3d遷移金属を含む合金の結晶構造の中で、14および16配位多面体の配列によって特徴付けられる、4種類の配位多面体構造を取り上げて研究を行った。特に結晶構造の階層性という視点から、対象とした配位多面体構造での基本構造単位の同定、基本構造単位と14および16配位多面体との結晶学的相関、さらには14あるいは16配位多面体を基本構造単位とする配位多面体構造群の存在について検討した。そこで第3章では、4種類の配位多面体構造の中で、12および14配位多面体を含む σ 構造に注目し¹⁻⁹、Cr-Co合金での(bcc→bcc+ σ)反応におけるbcc構造からの σ 構造の形成およびbcc母相での局所構造の解析を通して、 σ 構造での基本構造単位の決定、ならびに配位多面体と基本構造単位間の相関を検討した。ここで、Cr-Co合金での σ 構造を取り上げた理由は、従来研究において精密な結晶構造解析が行なわれているからである¹²。

図3.1には、Allibertらによって報告されたCr-Co合金の平衡状態図を示している¹⁵⁻¹⁶。本章で取り上げたCr-Co合金の σ 相は、状態図上の40at.%Co組成付近に存在し、1156K付近までの比較的広い温度領域に渡って存在している。このため、24at.%Co組成付近の合金試料を高温相であるbcc単相状態から急冷し、(bcc+ σ)₂相領域で保持することにより、(bcc→bcc+ σ)反応を生じさせることができる。実際、この(bcc→bcc+ σ)反応を利用して、(bcc→ σ)構造変化およびbcc母相での局所構造の解析を行うことにより、 σ 構造の基本構造単位および基本構造単位と配位多面体との相関の詳細を明らかにした。

σ 構造の結晶構造の特徴を確認するため、再度、その模式図を図3.2に示す。図には、Dinkinsらによって報告された、Cr-Co合金での σ 構造の[001]₀投影図が示されている¹²。図から分かるように、 σ 構造の興味深い特徴は、 α 型および β

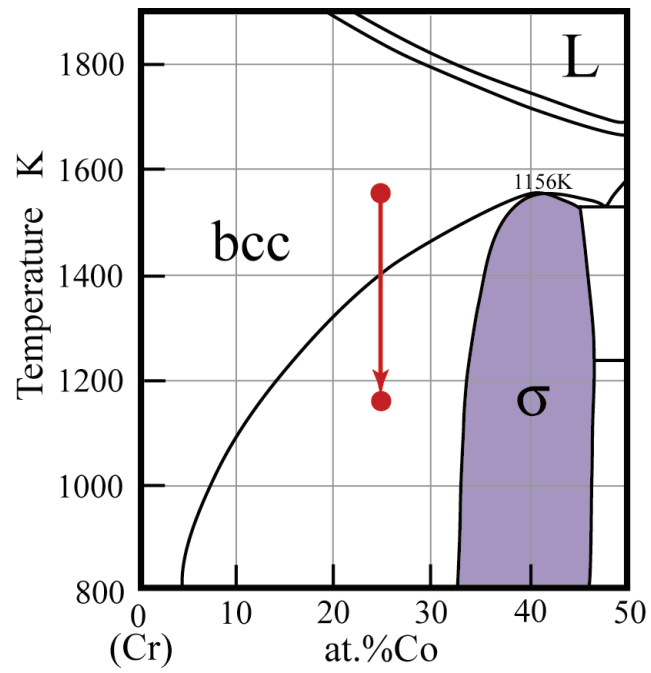


図 3.1 Cr-Co 合金の平衡状態図

型で示す 2 種類の 12 配位多面体、ならびに 14 配位多面体が $[001]_{\sigma}$ 方向に連なった原子コラムが存在することである。ここで α 型の 12 配位多面体は、 β 型の多面体を $[001]_{\sigma}$ 軸周りに 90 度回転させたものである。特に重要な点は、 σ 構造が 14 配位多面体から成る原子コラムの周期的な配列によって特徴付けられることである。従って、一見すると 14 配位多面体は、 σ 構造の基本構造単位として同定されるように思われる。しかしながら、このことに関する実験的根拠は、現在までに得られてはいない。

上述のように、配位多面体構造の一つである σ 構造は、12 および 14 配位多面体の配列によって特徴付けられている。特に興味深い点は、14 配位多面体が $[001]_{\sigma}$ 方向に沿って並んだ原子コラムが存在することである。そこで本章では、結晶構造の階層性という視点から、 σ 構造の基本構造単位を明らかにするとともに、得られた基本構造単位と 12 および 14 配位多面体、および原子コラムとの結晶学的相関について検討した。具体的には、準安定 bcc-Cr-24at.%Co 合金を用いて、bcc 構造から σ 構造への形成過程および bcc 母相での局所構造の結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。実際、準安定 bcc 状態の Cr-24at.%Co 合金を (bcc+ σ)₂ 相領域の 1173K で保持した試料を用いて実験を行った。

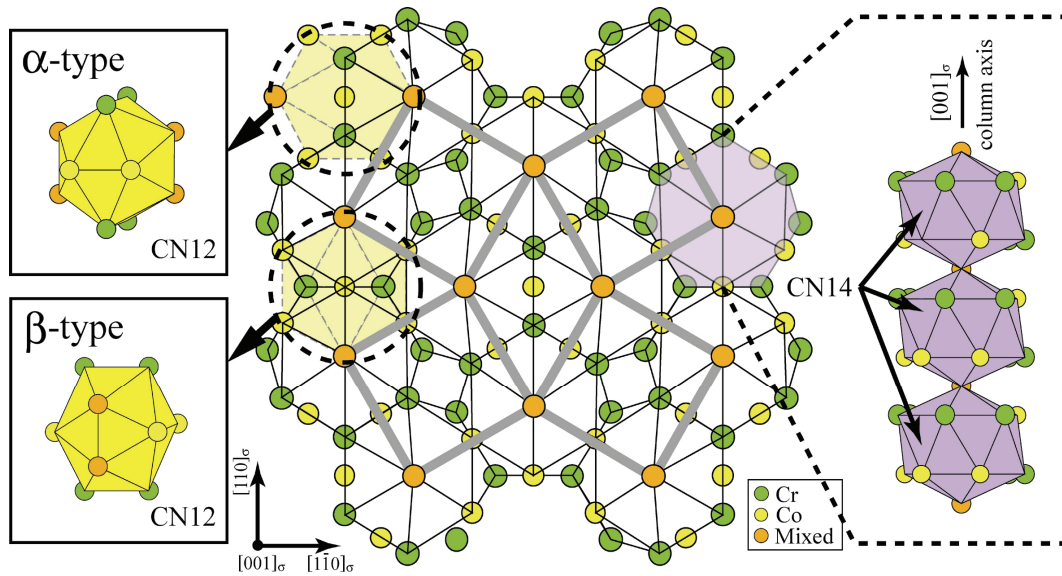


図 3.2 Cr-Co 合金の σ 構造の $[001]_{\sigma}$ 投影図。図中の黄色および紫色の領域は、 σ 構造に含まれる α 型と β 型の 12 配位多面体、および 14 配位多面体からなる原子コラムの位置を示している。

3.2 実験方法

実験に供した Cr-24at.%Co 合金試料は、第 2 章「実験方法」で述べた手順により作製した。このため以下には、(bcc→bcc+σ)反応を進行するために行った熱処理の詳細について報告する。図 3.3 は、本実験で行った熱処理の手順を示す模式図である。具体的には、まず準安定 bcc 試料を得るための溶体化熱処理として、アーク溶解により作製した Cr-24at.%Co 合金試料を石英管内に真空封入し、bcc 単相領域である 1673K で 24 時間保持後、氷水中に急冷した。さらに(bcc→bcc+σ)反応を生じさせるための熱処理については、作製した準安定 bcc 状態の合金試料を再び真空封入し、(bcc+σ)二相領域である 1173K において所定の時間保持を行った。保持時間は、10 分間、1 時間、24 時間、および 100 時間である。さらに透過型電子顕微鏡用試料の作製は、第 2 章において述べたイオンリング法を用いて行った。また観察は、加速電圧 100kV と 300kV の JEM-1010 および JEM-3010 透過型電子顕微鏡を用いて室温で行った。

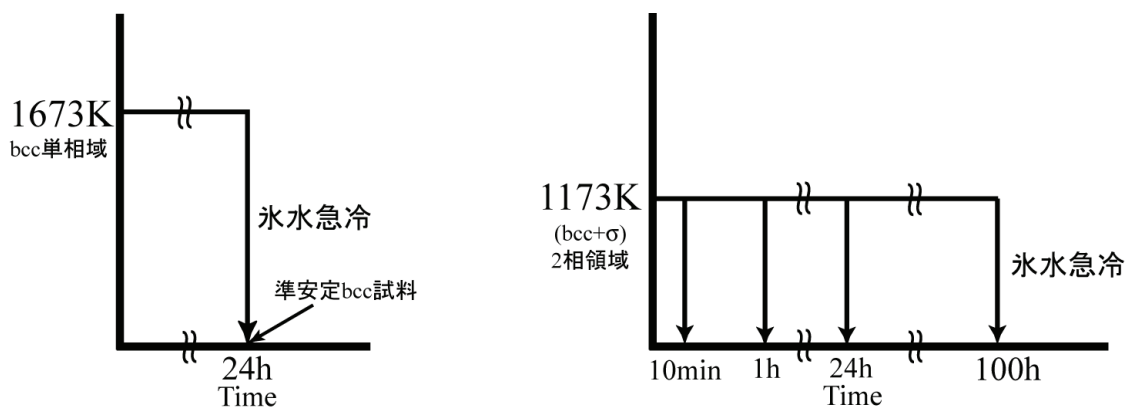


図 3.3 Cr-Co 合金試料の熱処理条件を示す模式図

3.3 実験結果

本研究では、まず平衡状態として同定された、24 時間保持試料を用いて (bcc→ σ) 構造変化での bcc/ σ 構造間の方位関係を決定した。図 3.4 には、その一例として、1173K で 24 時間保持した Cr-24at.%Co 合金試料から得られた明視野像と対応する電子回折図形を示している。(a)と(b)、(c)、および(d)での電子線の入射方向は、それぞれ $[113]_{\text{bcc}}$, $[33\bar{2}]_{\text{bcc}}$, and $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{bcc}}$ 方向に平行である。(a)の明視野像中には、 σ 析出物が bcc 母相中に淡い暗いコントラストとして観察される。その形状はレンズ状で、像の垂直および水平方向に沿った析出物の大きさはそれぞれ約 $0.5\mu\text{m}$ および $4.0\mu\text{m}$ である。一方、回折図形中には、(bcc+ σ)の共存状態に対応して bcc 構造による強い回折斑点に加え、 σ 構造からの弱い回折斑点が存在する。ここで注目すべき点は、回折図形(b)、(c)、および(d)での σ 構造の回折斑点の配列が σ 構造の $[001]_{\sigma}$ 、 $[110]_{\sigma}$ 、および $[\bar{1}\bar{1}0]_{\sigma}$ 回折図形に対応していること、回折図形(b)および(c)では bcc 構造の $\bar{1}\bar{1}0_{\text{bcc}}$ 回折斑点の位置が σ 構造の $3\bar{3}0_{\sigma}$ 回折斑点の位置と一致していることである。このことは bcc/ σ 構造間に方位関係、 $[113]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$, $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ が存在することを示している。

本研究では、24 時間保持試料での他の領域についても同様な観察を行った。その結果、bcc/ σ 構造間には、上述の関係を含めて 5 つの方位関係の存在が明らかとなった。これら方位関係の興味深い特徴は、 σ 構造の $[001]_{\sigma}$ 方向に注目した時、方位関係が 3 つのグループ、(I) $[113]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$ 、(II) $[111]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$ 、および(III) $[110]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$ に分類されることである。図 3.5 には、これらの方位関係を示す 5 種類の電子回折図形が示されている。グループ I の(a)と(a')、グループ II の(b)、およびグループ III の(c)と(c')の回折図形に対する電子線の入射方向は、それぞれ σ 構造の $[001]_{\sigma}$ 方向に平行な bcc 構造の $[113]_{\text{bcc}}$ 、 $[111]_{\text{bcc}}$ 、および $[110]_{\text{bcc}}$ 方向である。これら回折図形のうち、まずグループ(I)に属する図形(a)と(a')に注

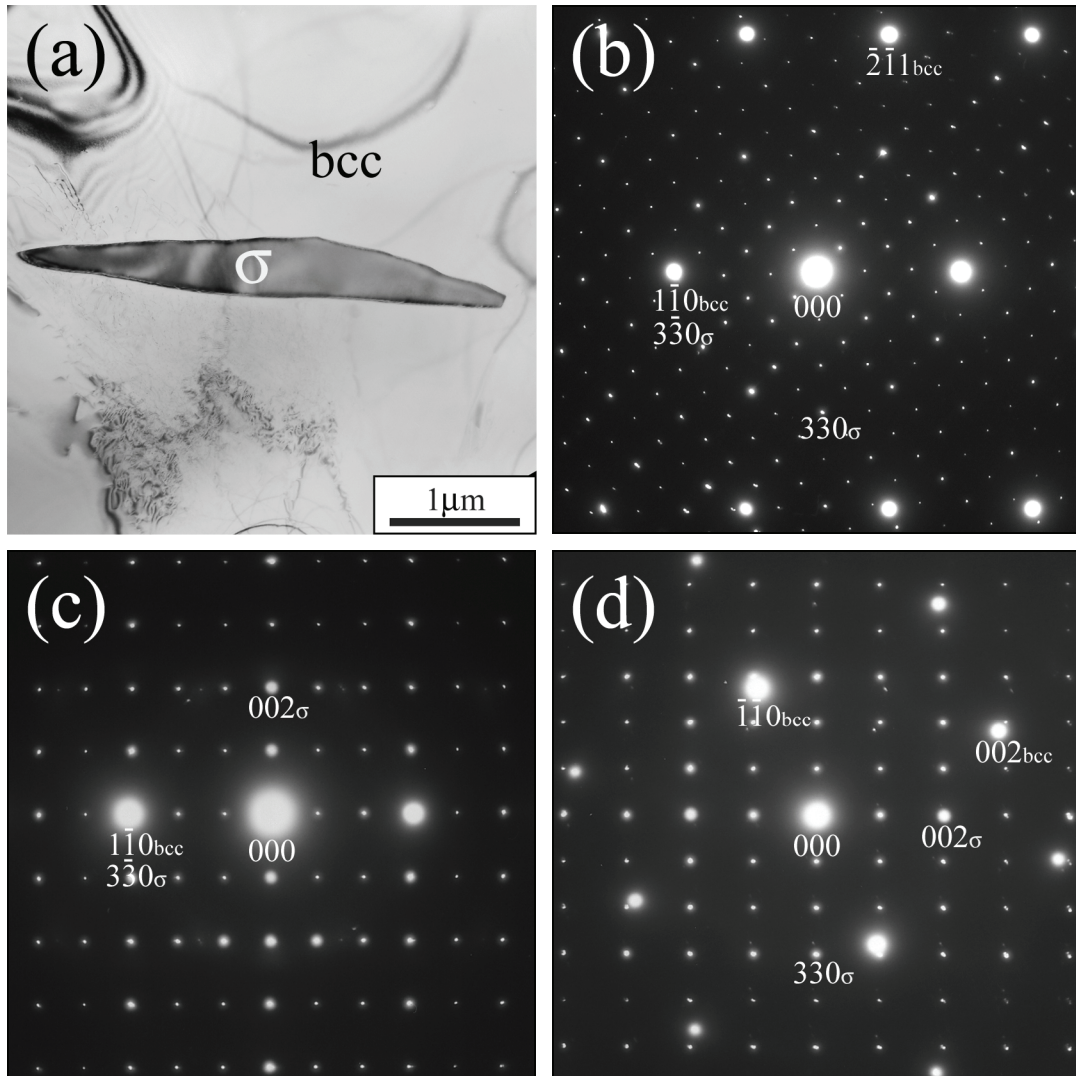


図 3.4 1173K で 24 時間保持した Cr-24at.%Co 合金試料から得られた明視野像、および bcc 母相と σ 析出物との方位関係を示す 3 種類の電子回折図形。(b)(c)および(d)は、それぞれ(b) $[113]_{bcc}$ 、(c) $[3\bar{3}2]_{bcc}$ 、および(d) $[\bar{1}\bar{1}0]_{bcc}$ 電子回折図形である。

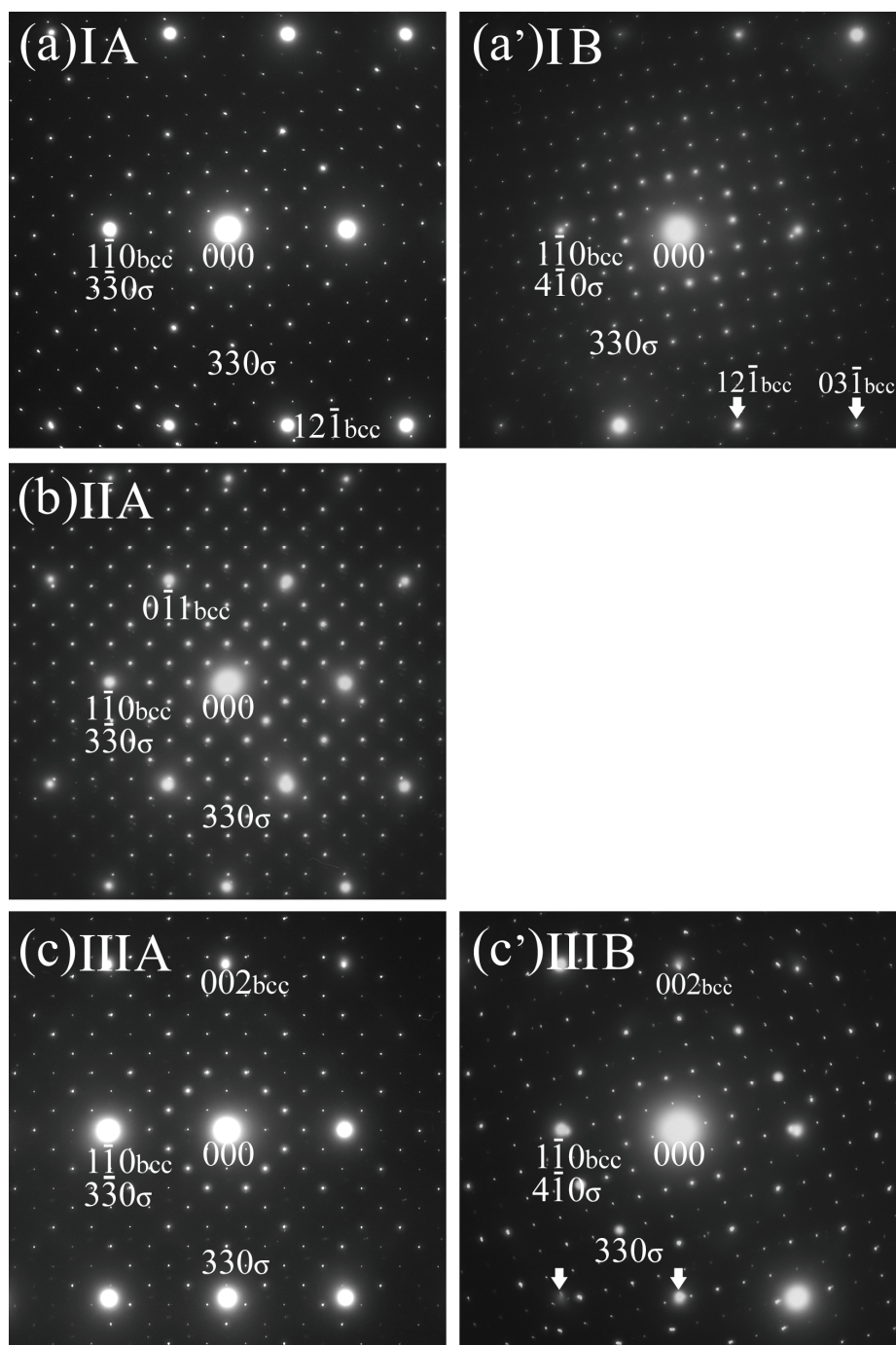


図 3.5 bcc/ σ 構造間の方位関係を示す 5 種類の電子回折図形。(IA) $[113]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$, $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$, (IB) $[113]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$, $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (4\bar{1}0)_{\sigma}$, (IIA) $[111]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$, $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$, (IIIA) $[110]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$, $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$, (IIIB) $[110]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$, $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (4\bar{1}0)_{\sigma}$

目する。ここで、図形(a)は、図 3.4(b)に示したものと同一のものである。その特徴は、 $\bar{1}\bar{1}0_{\text{bcc}}$ 回折斑点の位置が(a)では $3\bar{3}0_{\sigma}$ 回折斑点の位置、 $\bar{1}\bar{1}0_{\text{bcc}}$ 回折斑点が(a')での $4\bar{1}0_{\sigma}$ 回折斑点の位置に一致することである。このことは、グループ(I)に、(IA) $[113]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$, $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ 、および(IB) $[113]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$, $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (4\bar{1}0)_{\sigma}$ の 2 種類の方角関係が存在することを示している。グループ II については、図形(b)での $\bar{1}\bar{1}0_{\text{bcc}}$ と $3\bar{3}0_{\sigma}$ 回折斑点の位置が一致していることから、(IIA) $[111]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$, $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ の方角関係が、同様にしてグループ III では、(IIIA) $[110]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$, $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ 、および(IIIB) $[110]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$, $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (4\bar{1}0)_{\sigma}$ の方角関係が成立している。

本研究では、bcc 構造からの σ 構造の形成過程および bcc 母相中の局所構造の解析を行うため、作製した熱処理試料の高分解能像および対応する電子回折図形を撮影した。しかし、得られた高分解能像からは十分な情報を引き出すことができなかった。このため、作製した高分解能像から、回折図形上のいくつかの回折斑点を用いて計算像を作成し、得られた計算像を用いて解析を行った。具体的には、 $[001]_{\sigma}$ 回折図形中の 000 原点周りに存在する、擬 12 角形状に配列した 12 個の回折斑点に注目し、これら回折斑点を用いて計算像を得た。まずこの方法を説明するための、高分解能像、2 種類の電子回折図形、および計算像を、図 3.6 に示す。図(a)と(b)は、それぞれ 24 時間保持試料から得られた σ 析出物の高分解能像および対応する $[001]_{\sigma}$ 電子回折図形である。高分解能像の焦点はずれ量と試料の厚さは、それぞれ約 60nm および 25nm である。また図形(c)は、10 分間保持試料に存在する準安定析出物から得られた電子回折図形である。 σ 析出物からの高分解能像(a)には、オレンジ色の点で指し示すように、規則正しい輝点の配列が明瞭に観察される。ここで図 3.2 に示す σ 構造の $[001]_{\sigma}$ 投影図との比較から、輝点は 14 配位多面体から成る原子コラムの中心位置に対応しているも

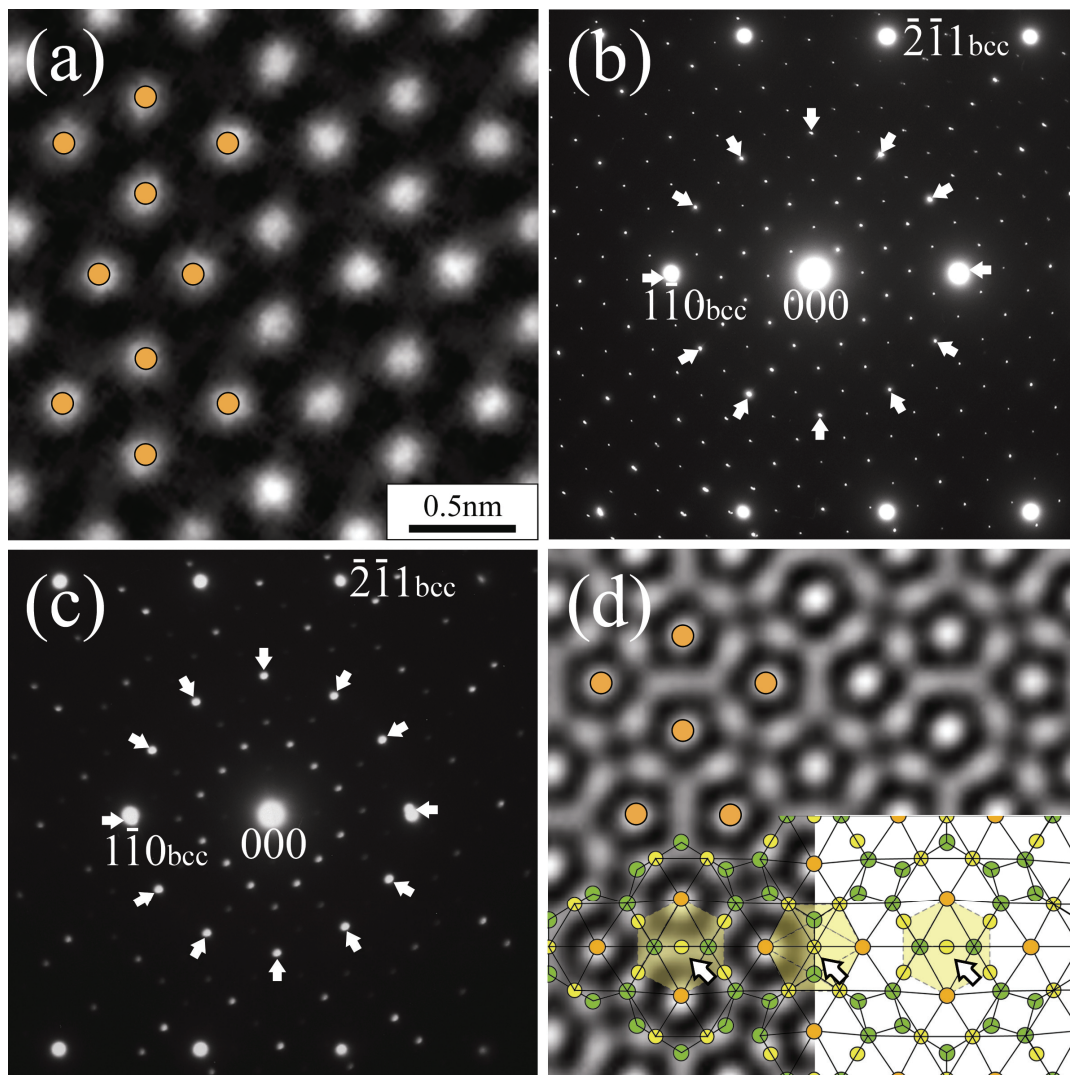


図 3.6 (bcc \rightarrow σ)構造変化の解析手法を説明するための高分解能像、2 種類の電子回折図形、および計算像。(a)と(b)は、1173K で 24 時間保持した平衡状態試料から得られた高分解能像、および対応する[001]_{bcc}電子回折図形である。また(c)は、1173K で 10 分間保持した合金試料から得られた電子回折図形である。(d)は、(b)において白矢印で指し示されている 12 個の回折斑点を用いて実験像(a)から得られた計算像である。

の、高分解能像から σ 構造の詳細な情報を引き出すことはできない。そこで 10 分間および 24 時間保持試料の回折図形(b)と(c)を比較したところ、回折強度には相違が認められるものの、共通して、原点を中心として擬 12 角形状に配列した 12 個の回折斑点の存在を見て取ることができる。すなわち、これらの 12 個の回折斑点は構造変化の初期段階から出現している。このことは、bcc 構造からの σ 構造の形成が、基本的に、これら以外の回折斑点の強度変化によって特徴付けられていることを示している。そこで、図形(c)での白矢印によって示した 12 個の回折斑点を用いて、高分解能像(a)から計算像を計算した。得られた計算像が図 3.6(d)である。興味深いことに、計算像中には、オレンジ色の点で示す原子コラムの中心位置に加えて、輝点間にも特徴的なコントラストが現れている。さらに挿入図で示した $[001]_{\sigma}$ 投影図との比較から、得られたコントラストは、基本的に、 σ 構造の $[001]_{\sigma}$ 投影図を反映するものであることが理解される。ここで、計算像中には、14 配位多面体から成る原子コラムの中心を示すオレンジの点に加え、12 配位多面体の中心位置も矢印によって示している。すなわち、12 個の回折斑点によって再現された計算像を用いて、(bcc \rightarrow σ)構造変化に関する十分な情報を得られることが分かった。このことを踏まえ、本研究では、実験像としての高分解能像ではなく、作成した計算像を用いることによって、 σ 構造の形成過程および bcc 母相での局所構造に関する詳細な情報を得た。

本研究では、(bcc \rightarrow σ)構造変化での結晶学的特徴を明らかにする前に、bcc 母相での局所構造の特徴について調べた。実験に用いた試料は、bcc 母相と準安定析出物が共存する 10 分間保持試料である。図 3.7 には、準安定析出物領域付近の bcc 母相から得られたナノビーム電子回折図形を示している。(a)、(b)、および(c)の回折図形は、平衡状態においてグループ(I)、(II)、および(III)の方位関係を示す領域から得られたもので、その電子線の入射方向は、それぞれ方向関係に関係した(a) $[113]_{\text{bcc}}$ 、(b) $[111]_{\text{bcc}}$ 、および (c) $[110]_{\text{bcc}}$ 方向である。これら bcc 母相の回折図形には、驚くことに、bcc 構造からの強い回折斑点に加え、 $\sin\theta/\lambda=2.44\text{nm}^{-1}$ 付近に、擬 12 角形状に配列した 12 個の弱い回折斑点が現れてい

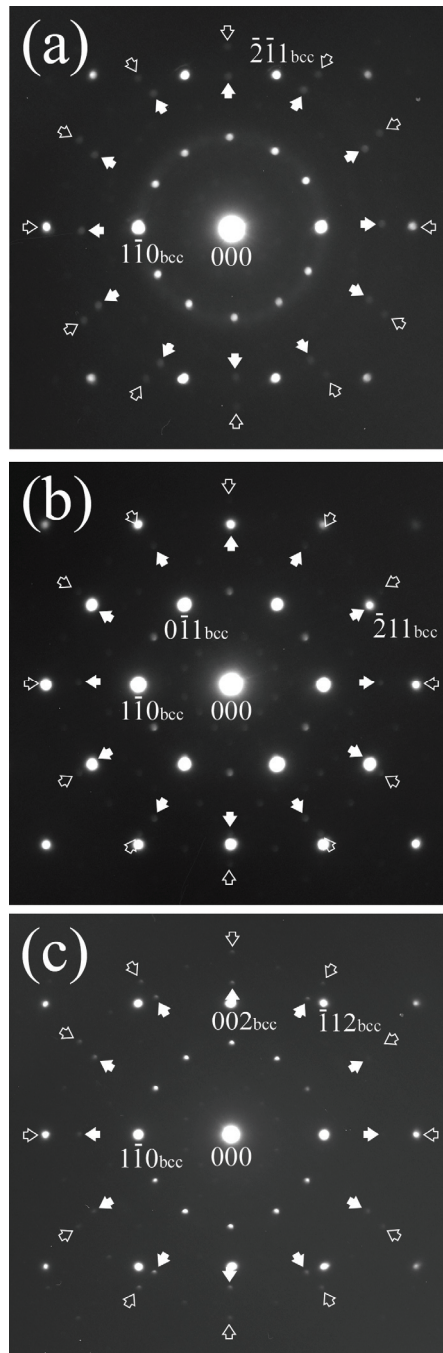


図 3.7 1173K で 10 分間保持した合金試料に観察される準安定析出物付近の bcc 母相中から得られた 3 種類のナノビーム電子回折図形。電子線の入射方向は、それぞれ(a) $[113]_{\text{bcc}}$ 、(b) $[111]_{\text{bcc}}$ 、および (c) $[110]_{\text{bcc}}$ 方向に平行である。また(a)、(b)、および(c)の電子回折図形は、平衡状態において bcc/σ 構造間の方位関係のグループ(I)、(II)、および(III)を示す領域から得られたものである。

る。その興味深い特徴は、12 個の回折斑点のいくつかが bcc 構造における 110_{bcc} タイプの回折斑点の位置と一致していること、12 個の回折斑点の外側にも矢印で示す 12 個の回折斑点が存在すること、さらに並進対称性を反映した回折斑点の規則的な配列が認められないことである。すなわち、これらの特徴は、 bcc 母相中に擬 6 回あるいは擬 12 回回転対称を有する局所構造が出現していること示唆している。特に、これらの 12 個の回折斑点が σ 構造の回折図形中にも存在することから、 bcc 母相中に出現した局所構造は σ 構造の基本構造単位である可能性がある。

上述したように、 bcc 母相中に出現した局所構造は、 σ 構造の基本構造単位である可能性がある。そこで本実験では、この可能性を検討するため、3 種類の方位関係の場合について、($\text{bcc} \rightarrow \sigma$)構造変化での結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。その結果、同じグループに属する、異なる方位関係での構造変化は、同一なものであることが分かった。このため以下には、得られた各グループでの実験結果の詳細を、グループ (I)、(II)、および(III)の順で報告する。

最初に、グループ(I)の実験結果として、方位関係(IA)の場合において得られた ($\text{bcc} \rightarrow \sigma$)構造変化での結晶学的特徴について報告する。図 3.8 は、10 分間保持試料から得られた計算像と対応する $[113]_{\text{bcc}}$ 電子回折図形である。計算像は、撮影した高分解能像から、回折図形に矢印で示す 12 個の回折斑点を用いて作成している。ここで注意点は、計算像の左側に bcc 母相、右側には準安定析出物が観察されること、作成に用いた 12 個の回折斑点のうち、黄色の矢印で示す二つの斑点は bcc 構造の 110_{bcc} タイプ斑点と重なり合って存在することである。

まず計算像には、12 個の回折斑点と重なり合って存在する 110_{bcc} タイプ斑点の寄与により、 bcc 母相中には $(1\bar{1}0)_{\text{bcc}}$ 格子縞が観察される。一方、準安定析出物には、特徴的なコントラストが観察される。白線で囲まれた領域に注目すると、赤点で示す輝点を中心として、リング状コントラスト、さらにその周りに 12 個の輝点が観察される。今、中心の輝点、リング状コントラスト、12 個の輝点を

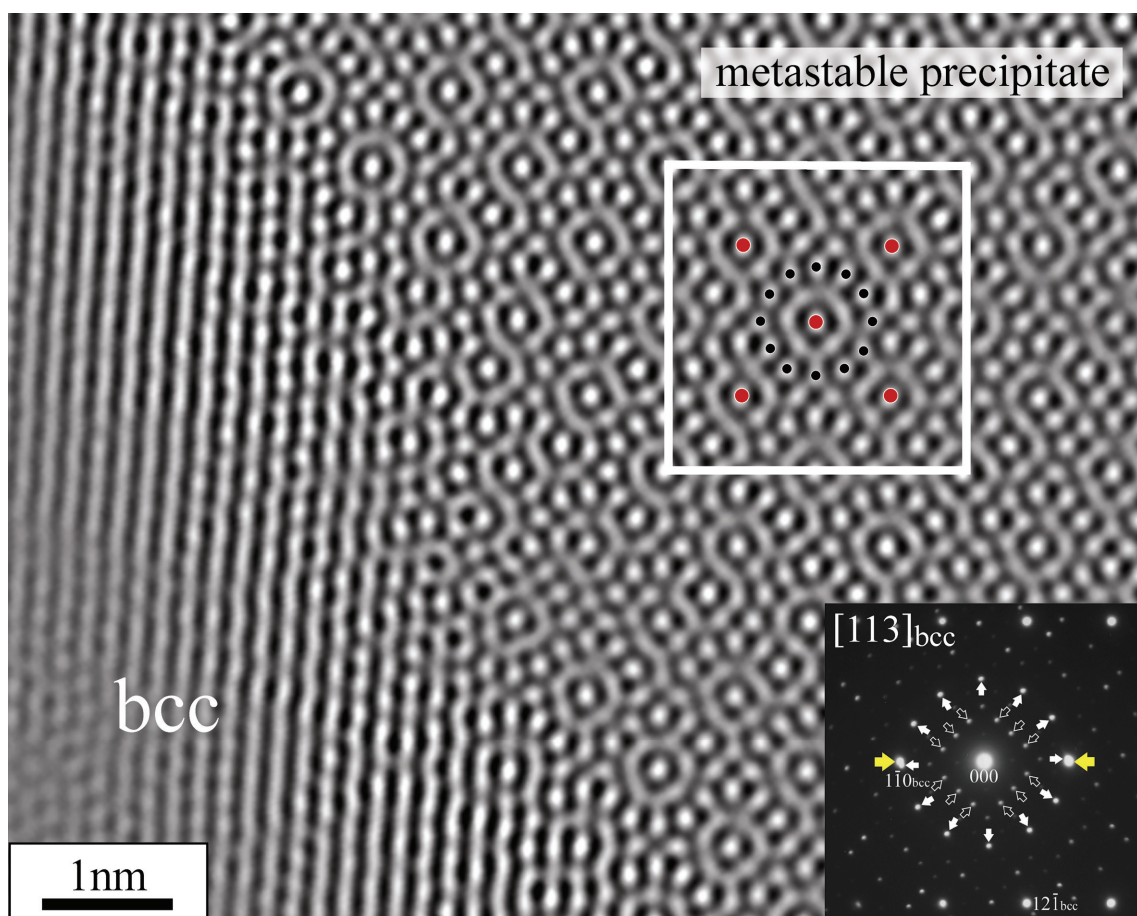


図 3.8 1173K で 10 分間保持した試料において bcc 母相と準安定析出物の境界付近から撮影された計算像と対応する $[113]_{\text{bcc}}$ 電子回折図形。この場合、最終的に準安定析出物に変化して形成される σ 構造と bcc 構造間の方位関係は、グループ (I) に属する方位関係 (IA) を満たす。示されている計算像は、回折図形中に白い矢印で指し示されている 12 個の回折斑点を用いて得られたものである。準安定析出物内部の白線で囲まれた領域には、12 角形原子コラムの周期的配列から成る 12 角形原子コラム格子 (Dodecagonal-Atomic-Column Lattice [DACL]) 状態が観察される。

一つの構造単位として捉えたとき、準安定析出物内の原子配列は、この構造単位が正方形の対称性を持って配列したものとして理解することができる。また紙面に垂直な $[113]_{\text{bcc}}$ 方向に沿った準安定析出物の原子配列は、通常の長方形の対称性を示すことも確認された。このため、準安定析出物内に出現した構造単位は二つの殻を持つ 12 角形原子コラムであり、その原子配列は 12 角形原子コラムが正方晶系の対称性を持って配列したものとして同定することができる。本研究では、この原子配列によって特徴付けられる格子を 12 角形原子コラム格子(DACL)状態と呼ぶことにする。ここで注意すべき点は、この 12 角形原子コラムが、 σ 構造から予想される、14 配位多面体が連なった 12 角形原子コラムとは異なることである。また 12 個の回折斑点は bcc 母相からの回折図形にも観察されることから、bcc 母相中に出現した局所構造は DACL 状態の基本構造、すなわち 12 角形原子コラムであることが予想される。

図 3.9 には、グループ(I)における方位関係(IA)の場合について、(bcc \rightarrow σ)構造変化での一連の計算像および 2 種類のナノビーム電子回折図形を示している。具体的には、bcc 母相{(a), (a'), (a'')}, DACL 状態{(b), (b'), (b'')}, (DACL \rightarrow σ)遷移状態{(c), (c'), (c'')}, および σ 状態{(d), (d'), (d'')}から得られた計算像{(a), (b), (c), (d)}, 12 角形原子コラムのコラム軸に沿った回折図形{(a'), (b'), (c'), (d')}, ならびにコラム軸に垂直方向からの回折図形{(a''), (b''), (c''), (d'')}が示されている。ここで 12 角形原子コラムのコラム軸は $[001]_{\sigma}$ 方向に平行である。これらの計算像および回折図形から、(bcc \rightarrow σ)構造変化は 3 つの段階、すなわち(1)bcc 母相中での 12 角形原子コラムの出現、(2)DACL 状態の形成、および(3)(DACL \rightarrow σ)構造変化から成ることが理解される。その顕著な特徴は、12 角形原子コラムが、bcc 母相中に局所構造として出現すること、(2)と(3)の段階が空間格子の変化なしに生じていること、bcc/ σ 構造間の方位関係が(DACL \rightarrow σ)構造変化に直接関係していることである。またコラム軸に沿った原子コラムの周期は、(a'')の矢印で示す 2 つ回折斑点の位置から、bcc 構造の(226)面の面間隔を $d_{\text{bcc}}(226)$ とした時、約 $11d_{\text{bcc}}(226)$ と見積もられる。ここでコラム軸に沿った周期に関する重要な点は、

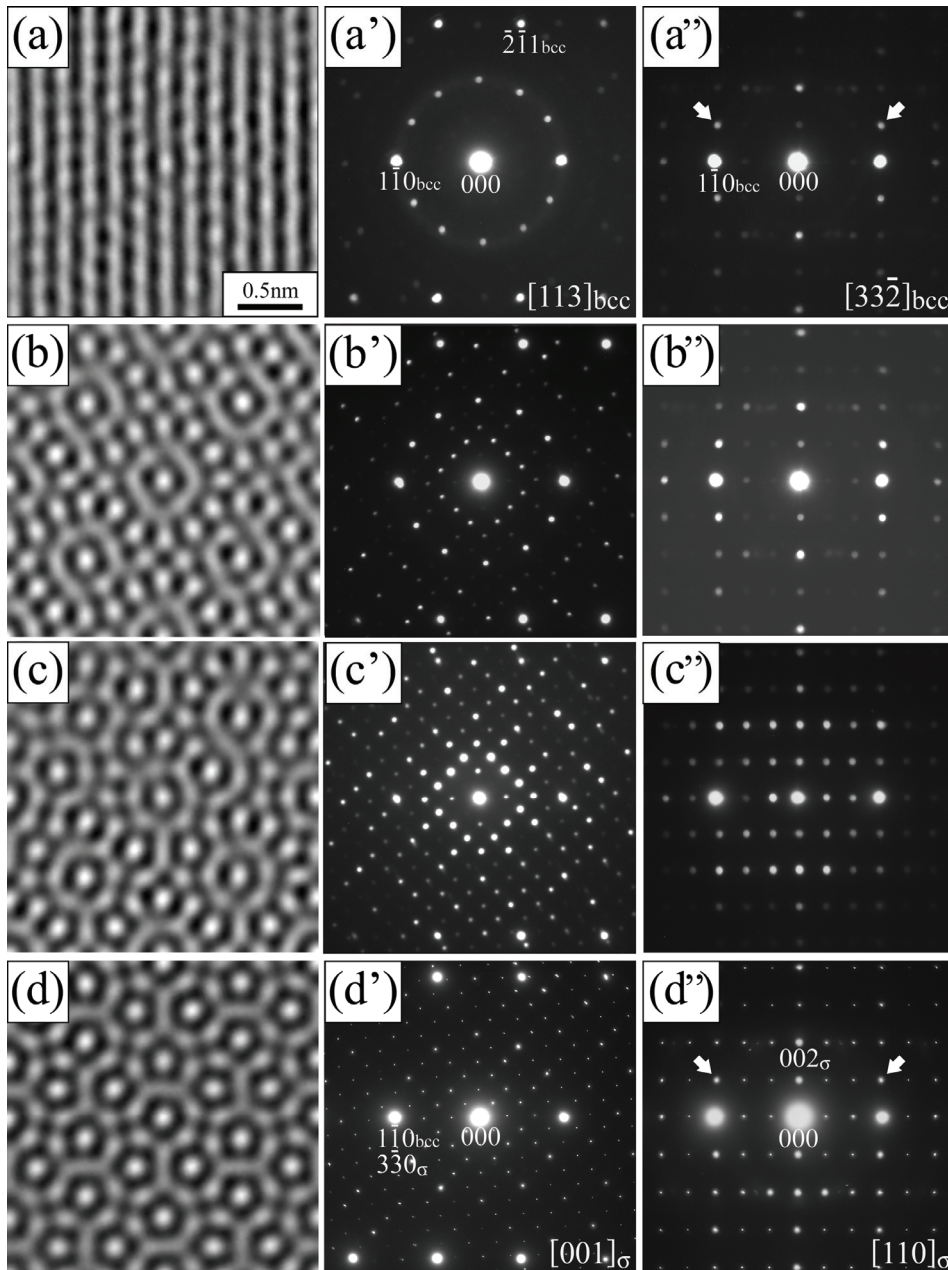


図 3.9 グループ(I)の方位関係(IA)における(bcc \rightarrow σ)構造変化を示す計算像と対応する2種類のナノビーム電子回折図形。「'」および「''」が付いた回折図形に対する電子線の入射方向は、それぞれ12角形原子コラムのコラム軸方向に対して平行および垂直方向である。{(a), (a'), (a'')}が12角形原子コラムを含むbcc母相、{(b), (b'), (b'')}がDAACL状態、{(c), (c'), (c'')}が(DACL \rightarrow σ)遷移状態、および{(d), (d'), (d'')}が σ 状態から得られたものである。

これら回折斑点が σ 構造の回折図形(d'')にも存在することであり、実際、 σ 構造の c 軸長は bcc 構造の $11d_{bcc}(226)$ よりも約 5.1%だけ小さなものであることが分かった。すなわち σ 構造の c 軸に沿った周期は、基本的に 12 角形原子コラムの形成時に出現している。

グループ(II)での($bcc \rightarrow \sigma$)構造変化の結晶学的特徴について以下に報告する。前述したように、このグループでは $[111]_{bcc} // [001]_{\sigma}$ 、 $(\bar{1}10)_{bcc} // (\bar{3}\bar{3}0)_{\sigma}$ の方位関係(IIA)のみが存在する。図 3.10 には、まず bcc 母相と準安定析出物の共存状態である、10 分間保持試料から得られた計算像および対応する $[111]_{bcc}$ 電子回折図形を示している。ここで方位関係(IIA)では、結像に用いた 12 個の回折斑点の内、6 個の斑点(黄色)が、 bcc 構造の 110_{bcc} タイプ斑点と重なり合って存在する。計算像に注目すると、6 個の回折斑点の重なり合いを反映して、左側の bcc 母相中には輝点の三角形の配列が観察される。一方、右側の準安定析出物は、方位関係(IA)の場合と同じ、DACL 状態の出現を示す特徴的なコントラストを示している。すなわち、グループ(II)での($bcc \rightarrow \sigma$)構造変化も、 bcc 母相での 12 角形原子コラムの形成後、DACL 状態を経由して生じることが理解される。

図 3.11 には、グループ(II)での($bcc \rightarrow \sigma$)構造変化に関して、得られた計算像と対応するナノビーム電子回折図形を示している。具体的には、 bcc 母相、DACL 状態、(DACL $\rightarrow \sigma$)遷移状態、 σ 相から得られた計算像、12 角形原子コラムのコラム軸に沿った入射方向を持つ回折図形、および垂直方向からの回折図形をそれぞれ{(a), (a'), (a'')}, {(b), (b'), (b'')}, {(c), (c'), (c'')}, {(d), (d'), (d'')}に示している。まず bcc 母相では、回折図形中に 12 角形原子コラムによる回折斑点が存在するものの、計算像には、基本的に bcc 構造による三角形の輝点の配列のみが観察される。DACL 状態においては、正方晶系の対称性を持って配列した 12 角形原子コラムの存在を見て取ることができ、さらに遷移状態も、グループ(I)の場合と同様である。また (a'')の白矢印で示す回折斑点の位置から、原子コラムのコラム軸に沿った周期は、 σ 構造の c 軸長とほぼ同じであることも理解される。

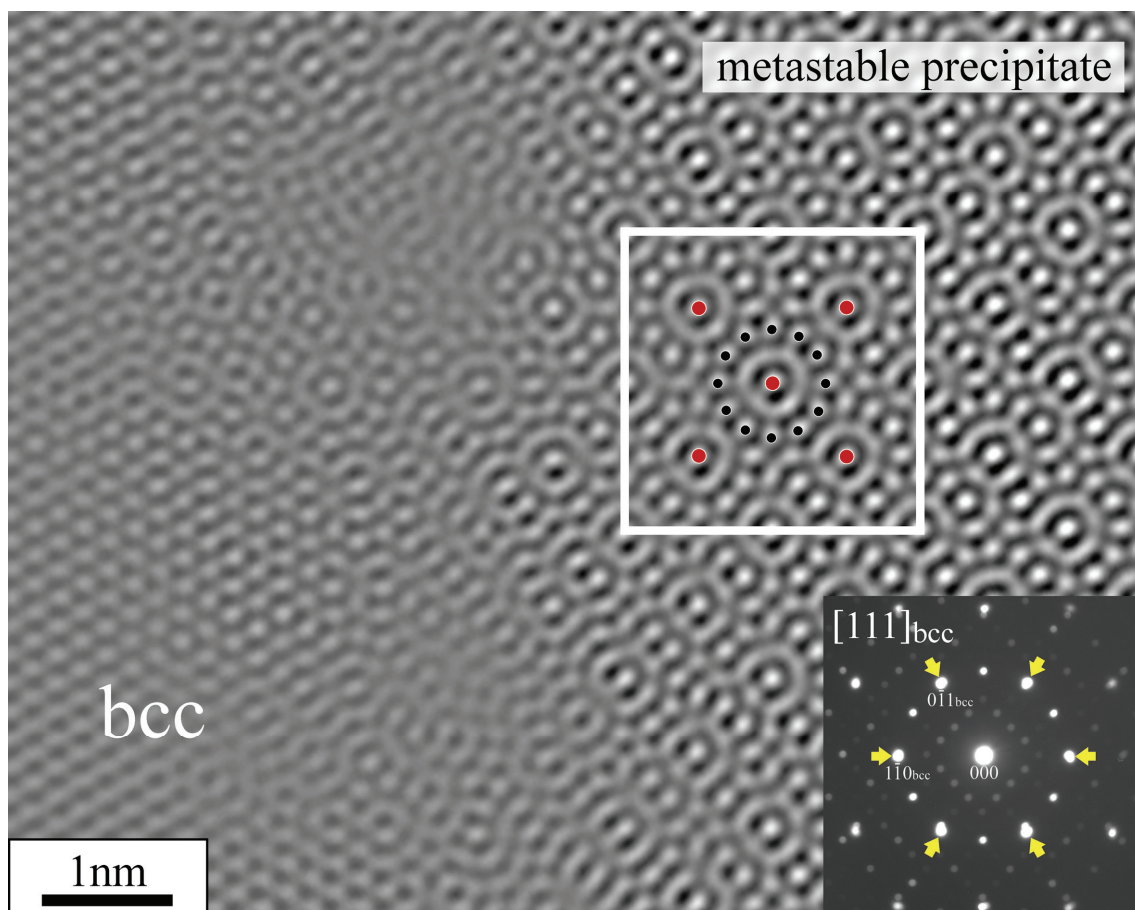


図 3.10 bcc 母相と準安定析出物の境界付近において撮影された、グループ(II)に属する計算像と対応する $[111]_{\text{bcc}}$ 電子回折図形。これらの写真は、1173Kで10分間保持した熱処理試料において撮影されたものである。計算像の左側および右側領域は、それぞれ bcc 母相および準安定析出物である。準安定析出物内部の白線で囲まれた領域には、図 3.8 においても観察された 12 角形原子コラム格子 [DACL]状態が明瞭に観察される。

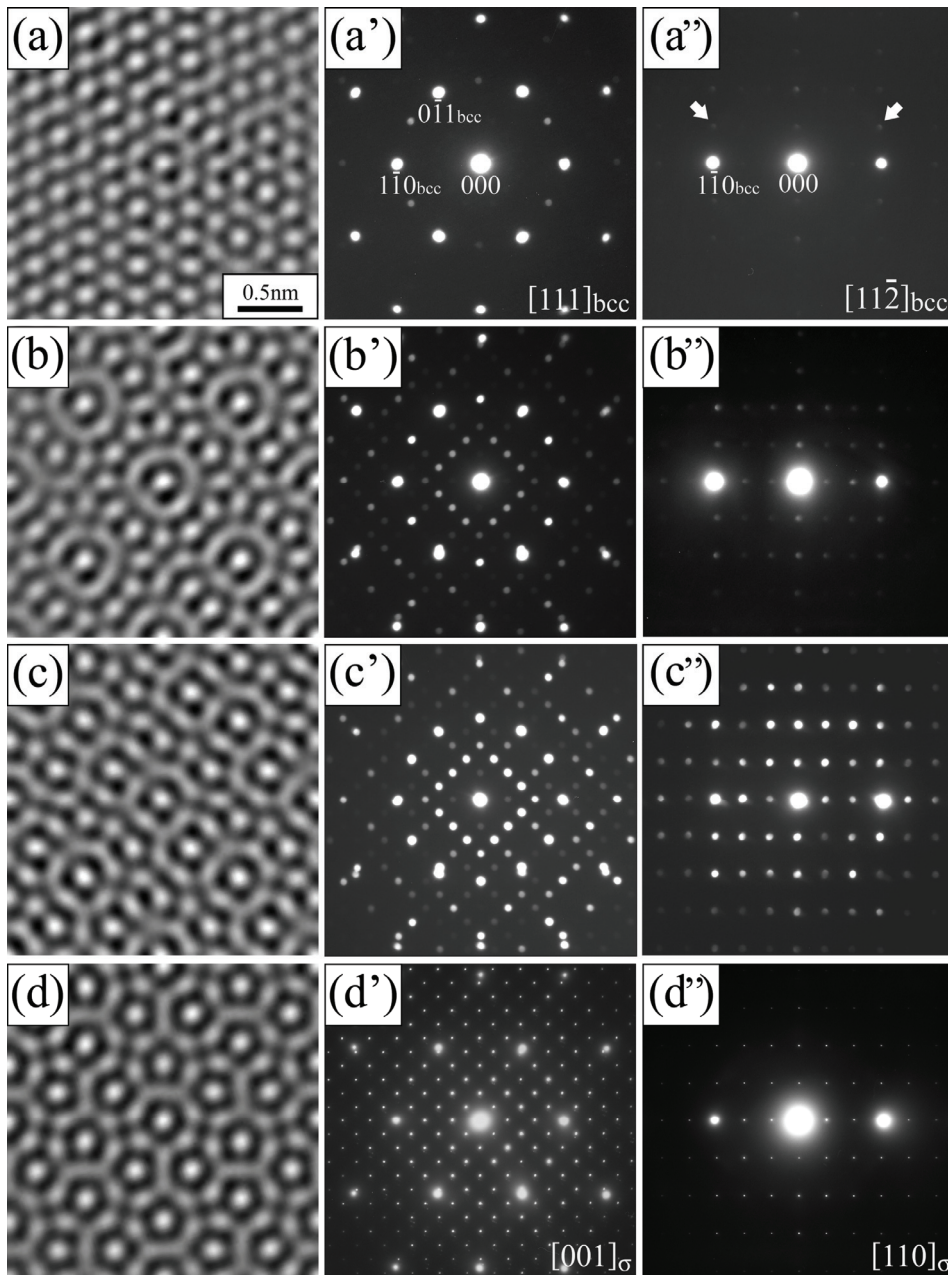


図 3.11 グループ(II)の方位関係(IIA)における(bcc → σ)構造変化を示す計算像と対応する 2 種類のナノビーム電子回折図形。「'」および「''」が付いた回折図形に対する電子線の入射方向は、12 角形原子コラムのコラム軸方向に対して平行および垂直方向である。{(a), (a'), (a'')}が 12 角形原子コラムを含む bcc 母相、{(b), (b'), (b'')}が DACL 状態、{(c), (c'), (c'')}が(DACL → σ)遷移状態、および{(d), (d'), (d'')}が σ 状態から得られたものである。

すなわち、グループ(I)と(II)の(bcc → σ)構造変化の特徴には、本質的な相違は存在しない。

グループ(I)と(II)に引き続き、グループ(III)での(bcc → σ)構造変化における結晶学的特徴の変化を図 3.12 に示す。図には、方位関係(III A)の場合において得られた bcc 母相{(a), (a'), (a'')}, DACL 状態{(b), (b'), (b'')}, (DACL → σ)遷移状態{(c), (c'), (c'')}, σ 相{(a), (a'), (a'')}での計算像、コラム軸に沿った入射方向のナノビーム電子回折図形、ならびにコラム軸に垂直方向の回折図形が示されている。一連の計算像および 2 種類の回折図形から、グループ(III)の (bcc → σ)構造変化も、グループ(I)および(II)と同一なものであることが理解される。すなわち(bcc → σ)構造変化は、すべてのグループおよび方位関係に共通して、bcc 母相中における 12 角形原子コラムの形成および 12 角形原子コラムから成る DACL 状態の出現を通して進行するが結論される。

DACL 状態を経由して生じる(bcc → σ)構造変化において、グループ(I)と(III)では 2 つの方位関係の異なる σ 相析出物が出現する。一方、ただ 1 つの方位関係を持つグループ(II)での $[001]_{\sigma}$ 電子回折図形には、しばしば非常に複雑な回折斑点の配列が観察された。図 3.13(a)には、その一例として、24 時間保持試料から得られた $[001]_{\sigma}$ 電子回折図形と対応する明視野像を示している。まず明視野像に注目すると、 σ 相析出物はいくつかの領域から成ることが理解される。また、このことを反映して、回折図形には数多くの回折斑点が出現している。その特徴は、図形中に白丸で示す 3 つの回折斑点からなる組が、原点 000 のまわりに擬 12 回回転対称性を持って配列していることである。すなわち回折図形は、方位関係(II A)の $[111]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$ および $\{1\bar{1}0\}_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ を満足する 3 つのバリエントの寄与を含むことが予想される。そこで 3 つのバリエントが① $(1\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ 、② $(10\bar{1})_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ 、および③ $(0\bar{1}1)_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ の面関係を持つとして、図 3.13(b)に示す $[001]_{\sigma}$ 電子回折図形を計算した。ここで計算図形上の黒、赤、および緑点は、

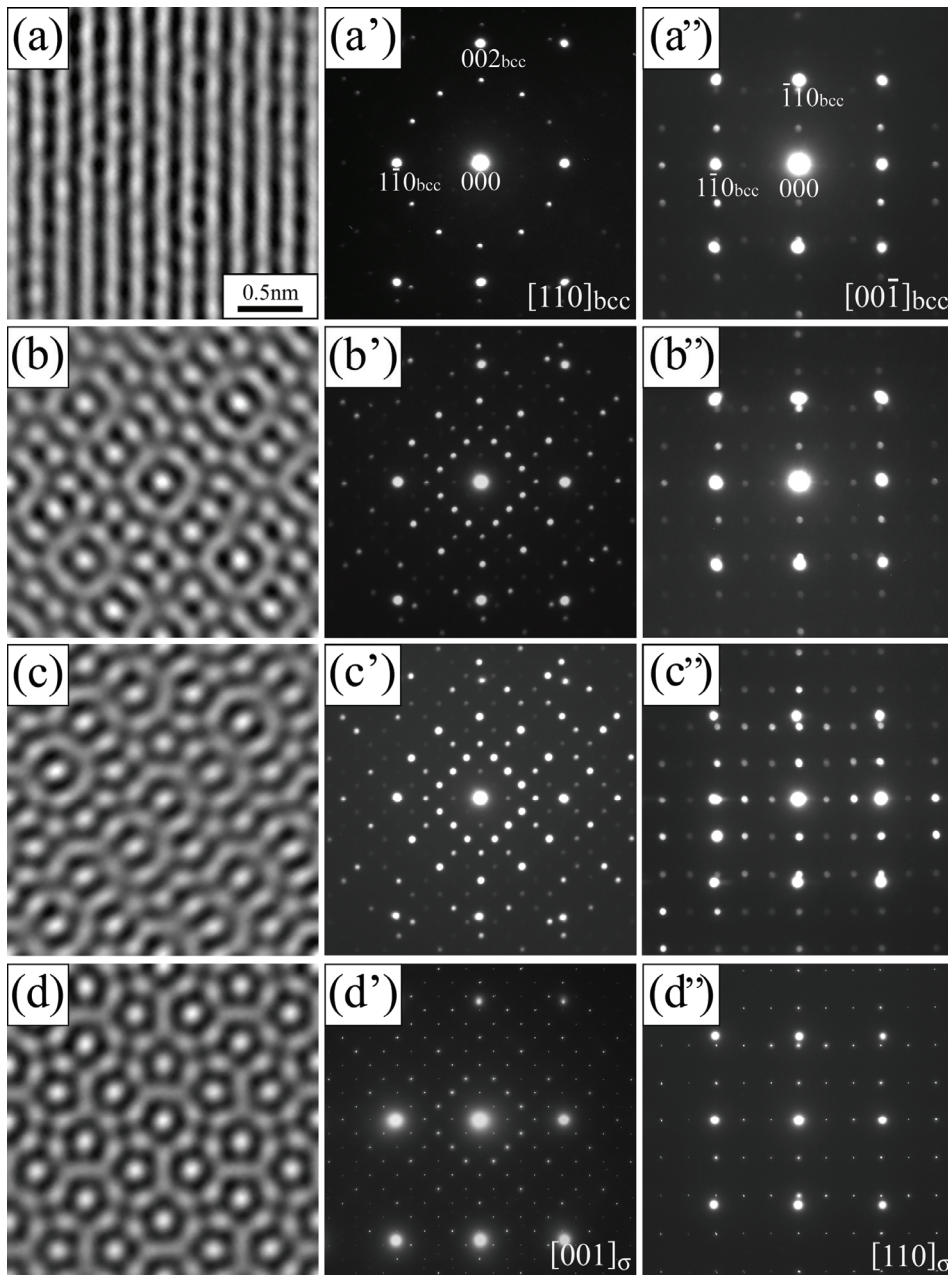


図3.12 グループ(III)の方位関係(IA)における(bcc \rightarrow σ)構造変化を示す計算像と対応する2種類のナノビーム電子回折図形。「'」および「''」が付いた回折図形に対する電子線の入射方向は、12角形原子コラムのコラム軸方向に対して平行および垂直方向である。{(a), (a'), (a'')}が12角形原子コラムを含むbcc母相、{(b), (b'), (b'')}がDACL状態、{(c), (c'), (c'')}が(DACL \rightarrow σ)遷移状態、および{(d), (d'), (d'')}が σ 状態から得られたものである。

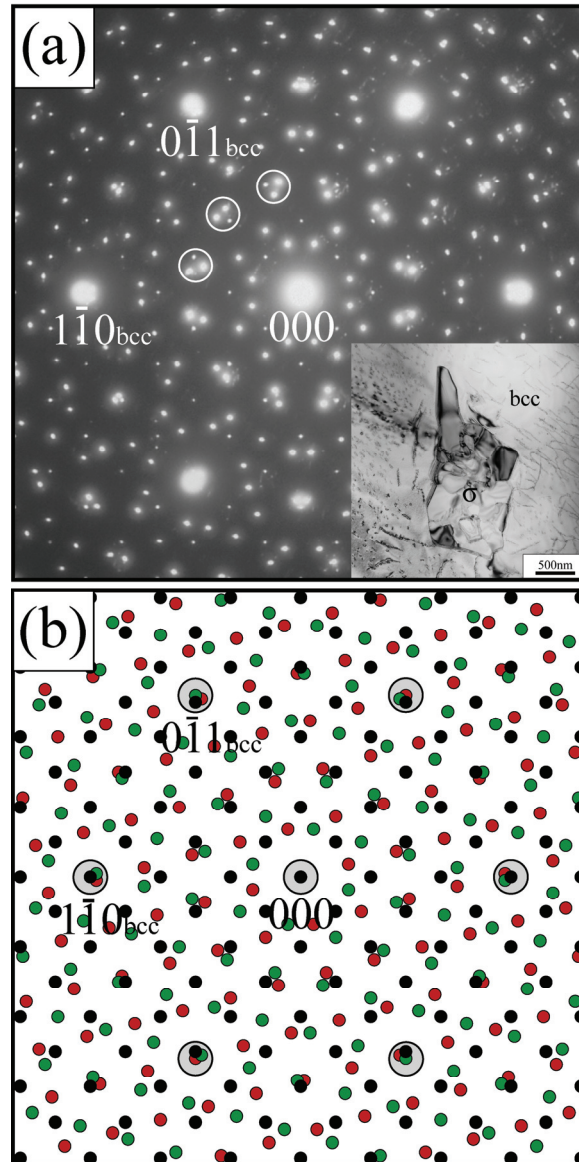


図 3.13 グループ(II)の方位関係を示す場合において観察される(a) $[001]_{\sigma}$ 電子回折図形と(b)対応する計算図形。(a)に示されている電子回折図形および明視野像は、1173K で 24 時間保持した試料から撮影されたものであり、撮影に用いた電子線の入射方向は、何れも bcc 構造の $[113]_{bcc}$ 方向に対して平行である。(b)は、方位関係(IIA)を持つ 3 つの σ バリエントを仮定して計算した電子回折図形である。

①、②、および③の面関係を持つ回折斑点を示している。結局、図(a)と(b)の比較から、計算図形(b)は、実験によって得られた図形(a)を十分に再現していることが分かる。このことから、グループ(II)における3つのバリエーションから成る回折図形の存在も、(bcc → σ)構造変化における12角形原子コラムの形成およびDACL状態の出現に直接関係していることが推察される。

4.4 考察

本研究で得られた実験結果から、(bcc \rightarrow σ)構造変化での bcc/ σ 構造間には、三つのグループに分けられる 5 つの方位関係が存在すること、これら方位関係での構造変化はすべて同一なものであることが分かった。その特徴は、構造変化が、(1)bcc 母相での 12 角形原子コラムの形成、(2)準安定析出物での DACL 状態の出現、および(3)(DACL \rightarrow σ)構造変化の三つの過程によって分けられることである。ここで bcc 母相中に形成される 12 角形原子コラムは、緒言で述べた、14 配位多面体のみから成る原子コラムとは異なるものであり、また σ 構造は、bcc 構造から直接形成されるものではなく、12 角形原子コラムから成る DACL 状態において出現することも明らかとなった。特に、12 配位多面体が DACL 状態に存在しないことから、(DACL \rightarrow σ)構造変化は 12 配位多面体の形成に直接関係していることが予想される。そこで本考察では、まず実験によって得られた回折図形を用いて 12 角形原子コラムの構造モデルを提案し、得られた構造モデルを基に bcc 構造からの 12 角形原子コラムの形成、ならびに DACL 状態における 12 配位多面体形成の際の原子変位を決定した。さらに決定した原子変位から bcc/ σ 構造間の方位関係を予想し、実験によって得られたものと比較した。

我々は、まず得られた電子回折図形と矛盾のない、12 角形原子コラムの構造モデルを検討した。ここで回折図形の特徴は、図 3.7 に示すように、原点 000 を中心に 12 角形状に配列した 12 個の回折斑点が存在すること、またすべての方位関係に対して回折図形は、基本的に同一の特徴を示すことである。そこでグループ(I)の方位関係(IA)の場合について、一連のナノビーム電子回折図形を撮影し、得られた回折図形を用いて構造モデルの構築を試みた。図 3.14(a)には、撮影した一連のナノビーム電子回折図形、および構造モデルから計算した回折図形を、結晶方位を考慮するためステレオ投影図の一部とともに示している。また対として示した 2 枚の回折図形うち、左側が実験で得られた図形、右側は計算図形であり、さらに 12 個の回折斑点を示す図形の方位は、投影図中の位置 A

に対応している。一方、コラム軸に垂直な入射方向を持つ回折図形の中で、コラム軸に沿った周期、すなわち σ 構造の c 軸長を示す、回折斑点が出現する図形は位置 B と D に、一方、位置 C と E の回折図形上には、コラム軸に沿った周期の半分の面間隔を持つ回折斑点が観察されている。ここで注意すべき点として、コラム軸の周期と σ 構造の c 軸長がほぼ等しいことから、12 角形原子コラムは、 σ 構造と同様に、4 層から成る構造であることが予想される。これらの特徴を踏まえ、我々は、図 3.13(b) に示す、12 角形原子コラムの構造モデルを提案する。この構造モデルの特徴は、A と C 層にはコラム軸周りに 12 個の原子が 12 角形状に、また二つの層内の原子は同一位置に存在することである。結果として、赤線で示すように、コラム軸に沿って約 0.226nm の最短ボンド長の結合ボンドが出現している。一方、B と D 層には、6 角形状に配置した 6 個の原子が存在している。その特徴は、コラム軸方向の投影図において 12 角形状の配列を維持するため、B 層における 6 個の原子の位置は、D 層の原子に対して、コラム軸周りに 30° 回転している。次に、この構造モデルを基に電子回折図形を計算した。実際には、コラム軸に沿って 3 周期分 12 角形原子コラムが 9 個集まった原子クラスターを考え、この原子クラスターが bcc 母相中に均一に分布していると仮定して計算を行った。また原子クラスター内の原子は全て同じであるとした。計算によって得られた回折図形が回折図形対の右側に示すものである。実験像と計算像の比較から、計算像は実験像を十分に再現していることが理解される。このことは、(b) に示した構造モデルが、12 角形原子コラムの構造モデルとして妥当なものであることを示している。

得られた 12 角形原子コラムの構造モデルを用いて、bcc 構造から 12 角形原子コラムへの原子変位を検討した。図 3.15 には、グループ(I)、(II)、および(III)の場合での決定した原子変位を赤矢印で示している。ここで注意すべき点は、12 角形原子コラムでの構造単位を形成する際に必要な bcc 構造の層の数が異なるという点である。具体的には、グループ(I)では 11 個の $(226)_{\text{bcc}}$ 格子面、グループ(II)では 6 個の $(222)_{\text{bcc}}$ 格子面、およびグループ(III)においては 2 個の $(110)_{\text{bcc}}$ 格

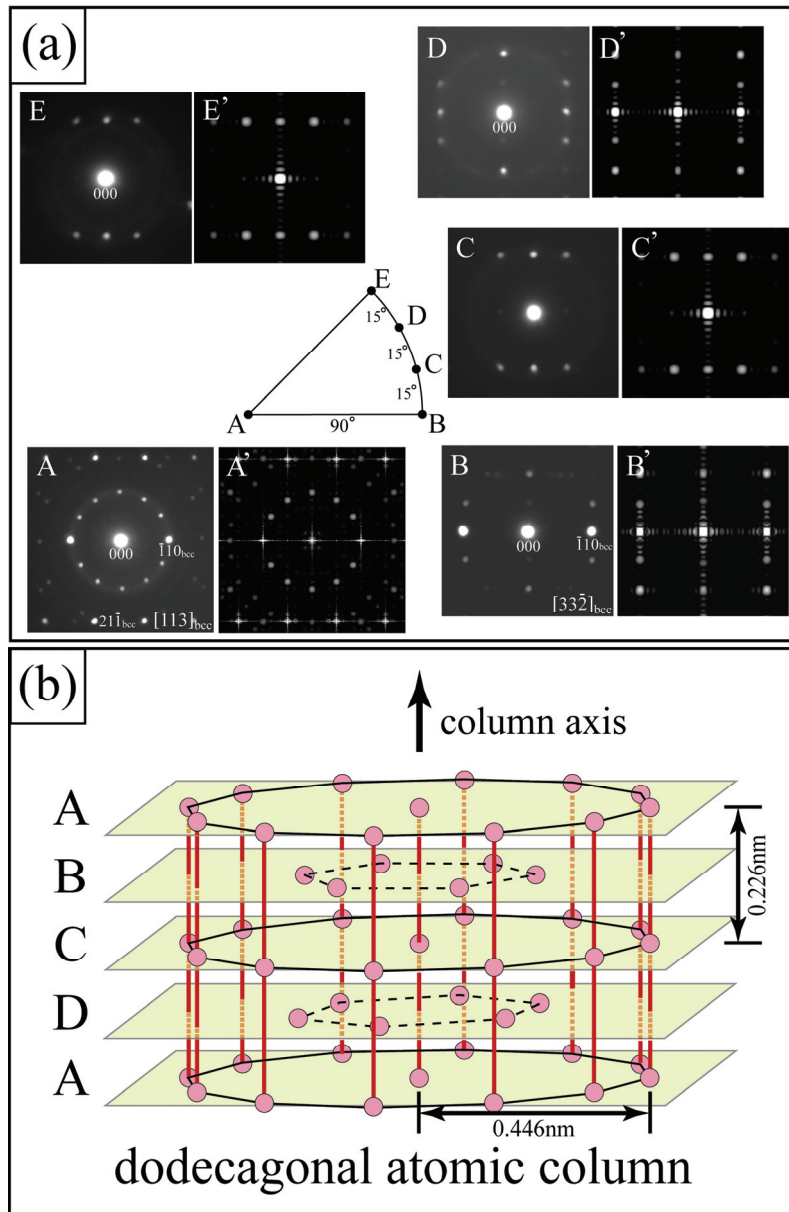


図 3.14 12 角形原子コラムを含む bcc 母相から得られた(a)ナノビーム電子回折図形の実験図形と計算図形、および(b)12 角形原子コラムの構造モデル。回折図形における電子線の入射方向は、(a)の中央に描かれているステレオ投影図の記号 A, B, C, および D によって指し示されている。また回折図形の実験図形および計算図形は、電子回折図形のペアの左側および右側にそれぞれ示されている。また提案した 12 角形原子コラムに含まれる原子は、全て混合サイトを仮定しているため、全て同じ色で描かれている。

子面が必要となる。まず図 3.15 の上方にはグループ(I)に対する決定した原子変位が描かれている。この図から、12 角形原子コラムは、bcc 構造から比較的単純な原子変位によって形成されることが分かる。グループ(I)での興味深い点は、12 角形原子コラムの形成に際して、Ia と Ih 層内に原子空孔(緑色の四角形)が必要なことである。また図 3.15 の中央に示すグループ(II)の原子変位は、非常に単純なものであることが分かる。その特徴は、隣り合う 3 枚の(222)_{bcc} 層が、12 角形原子コラムでの 2 枚の層へと変化していることである。さらにグループ(III)の場合には、図 3.15 の下図から、各(110)_{bcc} 層が 2 枚の層へと分離している。この際、bcc 構造における 18 個の原子のうち、12 個の原子が一つの層を、残りの 6 個の原子がもう一方の層を形成している。ここで注目すべき点は、グループ(II)と(III)において原子空孔および過剰原子の導入を必要としないこと、グループ(III)では、比較的大きな原子変位が生じていることである。さらに格子変形に関して、グループ(I)と(II)ではコラム軸に沿った格子収縮を伴うのに対して、グループ(III)では格子膨張が生じている。

前述したように、(bcc → σ)構造変化の後期過程で生じる(DACL → σ)構造変化は、12 配位多面体の形成によって特徴付けられることが予想される。そこで我々は、DACL 状態における 12 配位多面体形成時の原子変位を検討した。図 3.16(a)と(b)には、 α および β 型 12 配位多面体形成の際の原子変位を示す 3 次元模式図、ならびに(DACL → σ)構造変化での原子変位と格子対応を示す DACL 状態および σ 構造の投影図を示している。ここで (b)での投影方向は、具体的に、DACL 状態が 12 角形原子コラムのコラム軸に平行および垂直な方向、 σ 構造に関しては対応する $[001]_{\sigma}$ と $[3\bar{3}2]_{\sigma}$ 方向である。また、 σ 構造での α 型と β 型 12 配位多面体の相違は、前者が後者に対して $[001]_{\sigma}$ まわりに 90° 回転していることである。図中において原子変位は、赤矢印によって示されている。図(a)から、2 種類の 12 配位多面体とも、DACL 状態から単純な原子変位によって形成することが分かる。ここで注目すべき点は、12 配位多面体の形成において空孔または過剰原子

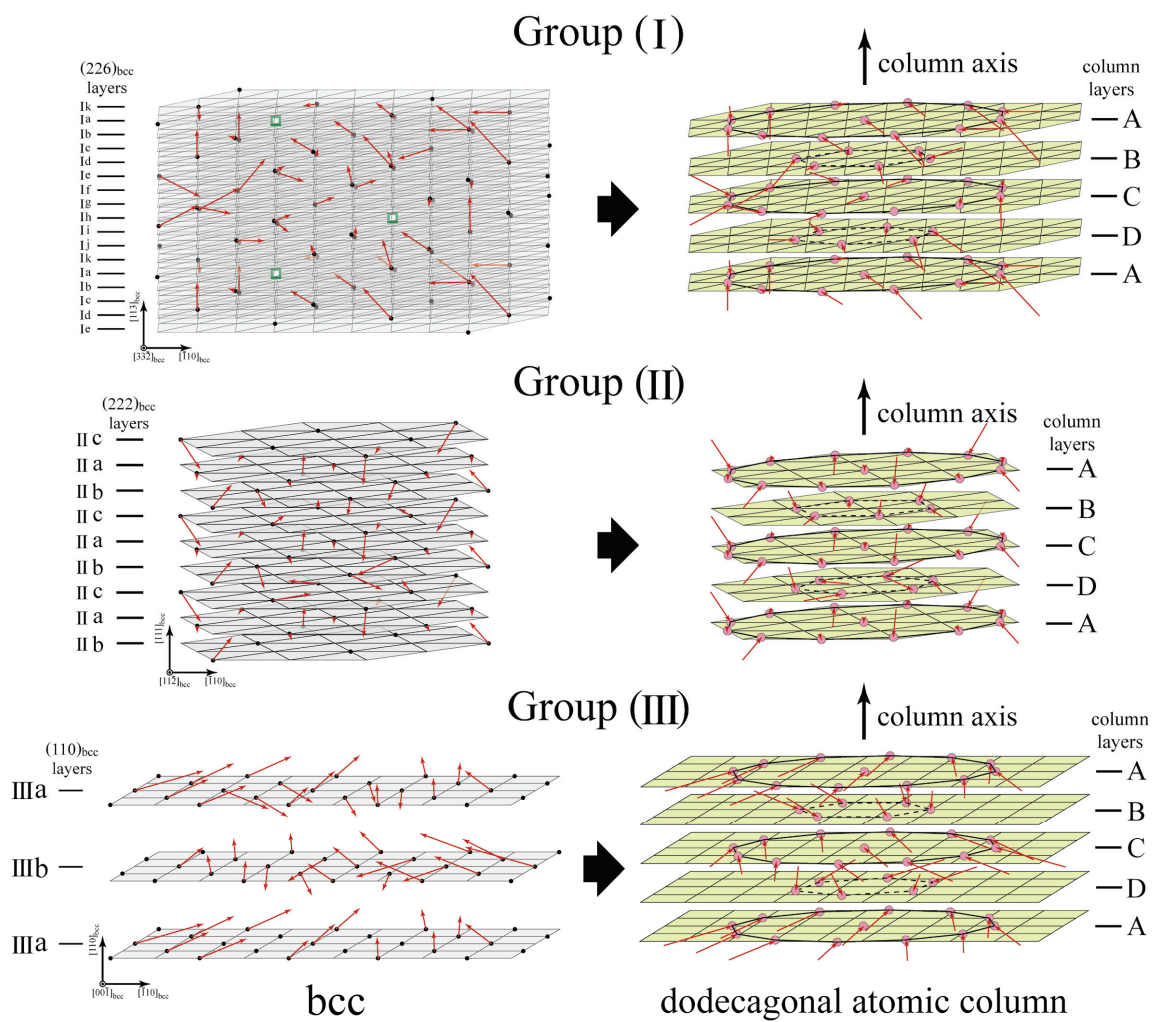


図 3.15 グループ(I)、(II)、および(III)の場合における bcc 構造から 12 角形原子コラムへの原子変位モデル。図中の左側の bcc 構造は、赤矢印で示された原子変位によって右側に描かれている 12 角形原子コラムへと変化する。赤矢印の長さは、12 角形原子コラムの形成に必要な原子変位の大きさを示している。

の導入が必要ないこと、原子変位によって新たな層が出現しないことである。また 12 配位多面体の中で、 α 型は 12 角形原子コラムの内部に、一方、 β 型は 3 つの原子コラムを共有する形で生じている。さらに 12 配位多面体の形成は、主にコラム軸に沿った原子変位により生じるため、(DACL \rightarrow σ) 構造変化での原子変位は、図(b) の $[001]_{\sigma}$ 投影図において極端に単純なものとなる。

本研究で得られた実験結果は、 σ 構造の出現が DACL 状態での 12 配位多面体の形成に直接関係していることを示している。このため bcc/ σ 構造間の五つの方位関係は、(DACL \rightarrow σ) 構造変化における DACL 状態と σ 構造との結晶学的相関によって決定されることが予想される。そこで得られた原子変位を用いて、bcc/ σ 構造間の方位関係を推測し、実験結果と比較した。図 3.17 には、グループ(I)、(II)、および(III)において予想される方位関係およびその方位関係から生じる σ バリエントを模式的に示している。具体的には、12 角形原子コラムと σ 構造間の結晶学的相関を容易に理解できるように、一つの 12 角形原子コラムを中心に置き、その周りに提案した原子変位によって生じる σ バリエントを配置した。投影方向は、12 角形原子コラムがコラム軸方向、 σ バリエントについては $[001]_{\sigma}$ 方向である。この図において黄色い領域で示した α 型 12 配位多面体に注目すると、①から⑫で番号付けした 12 個の σ バリエントの出現が予想される。ここで σ 構造は正方晶系に属することから、12 個のバリエントの中で①、②、および③のバリエントについて検討する。まず $[113]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$ 方位関係を持つグループ (I) の場合、①の面関係を $(1\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ とすると、②と③は $(1\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (4\bar{1}0)_{\sigma}$ および $(1\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (410)_{\sigma}$ の面関係となる。よって、これら二つのバリエントは、 $(1\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (4\bar{1}0)_{\sigma}$ の同じ方位関係を示すことになり、グループ(I)では 2 つの方位関係(IA) と(IB)の存在が予想される。 $[111]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$ の関係を持つグループ(II)では、①と③のバリエントが、それぞれ $(1\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ および $(0\bar{1}1)_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ の面関係を持ち、同じ方位関係となる。②に関しては、面関係 $(1\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (4\bar{1}0)_{\sigma}$ が得られるも

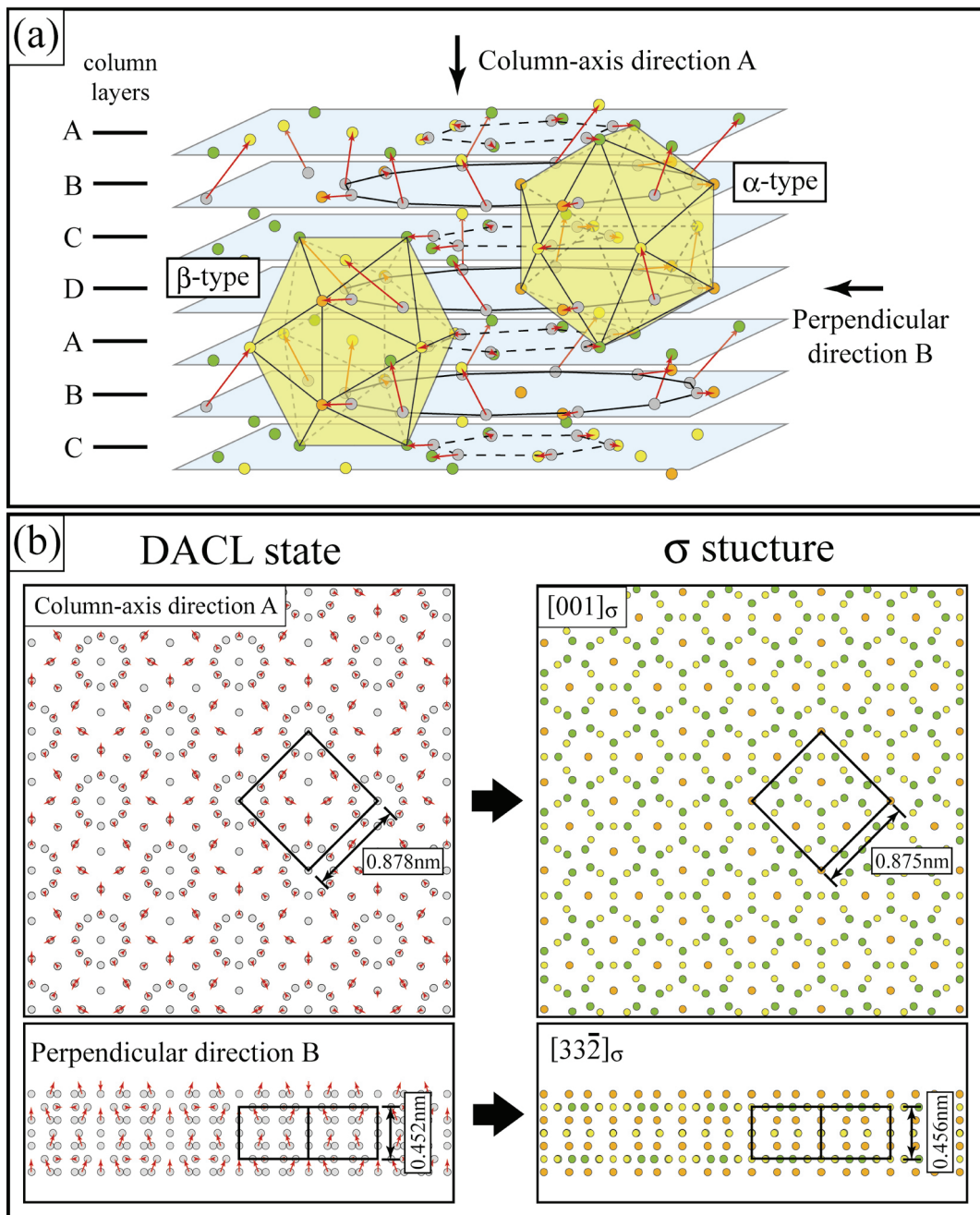
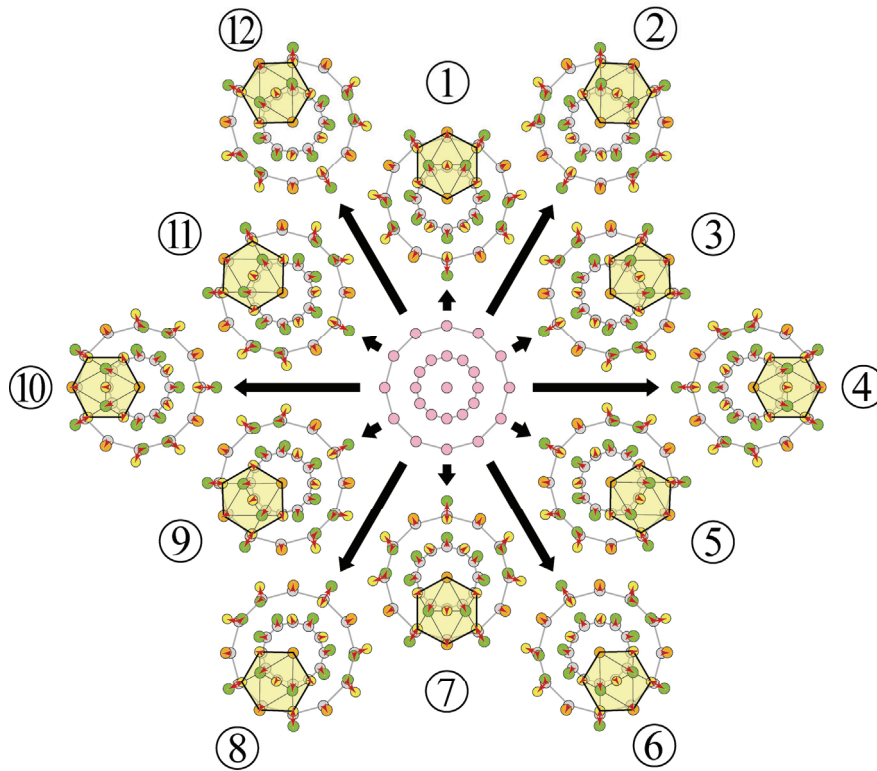


図 3.16 (a) DACL 状態から σ 構造に含まれる 2 種類の 12 配位多面体の形成を示す 3 次元模式図、および (b) (DACL \rightarrow σ) 構造変化の原子変位を示すための DACL 状態と σ 構造の原子位置の投影図。(b) の黒線によって描かれている DACL 状態の単位格子の大きさは、 σ 構造に描かれているものと大きさがほぼ同じである。

のの、これは面関係 $(1\bar{1}0)_{\text{bcc}} // (330)_{\sigma}$ と等価である。従って、グループ(II)には、
 ただ一つの方角関係(IIA) $[111]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$ 、 $(\bar{1}10)_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ が存在する。この場合
 の特徴は、 90° 方位の異なるバリエントを一つの組とすると、12個のバリエ
 ントは (①, ④, ⑦, ⑩)、(②, ⑤, ⑧, ⑪)、および(③, ⑥, ⑨, ⑫)の3つの組に分
 けられることになる。ここで、一つの組は $[001]_{\sigma}$ 回折図形上で同じ回折斑点の配
 置と取ることから、三つの寄与を含む $[001]_{\sigma}$ 図形は、図 3.13 に示す複雑なパタ
 ーンを示すことになる。すなわちグループ(II)の場合も、実験結果を十分に再現
 している。さらにグループ(III)に関しては、グループ(I)と同様にして、2つの方
 角関係(IIIA) $[110]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$ 、 $(\bar{1}10)_{\text{bcc}} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ および(IIIB) $[110]_{\text{bcc}} // [001]_{\sigma}$ 、 $(\bar{1}10)_{\text{bcc}}$
 $// (4\bar{1}0)_{\sigma}$ の出現が予想される。結局、(DA \rightarrow σ)構造変化での原子変位は、実験
 で得られたすべての方位関係を再現するものであることが分かった。

最後に我々は、bcc 母相中に形成された 12 角形原子コラムの安定性について
 検討する。まず提案した 12 角形原子コラムを評価するため、12 角形原子コラム
 での隣り合う原子間のボンド長を見積もった。その結果、最短のボンド長を持
 つ結合ボンドは、図 3.14(b)に赤線で示す、コラム軸に沿った長さ約 0.226nm の
 ボンドであることが分かった。ここで bcc 構造における最近接原子間距離が約
 0.246nm であることから、12 角形原子コラムの形成において、約 8.1%の原子間
 距離の減少が生じていることになる。すなわち、この最短ボンド長を持つ結合
 ボンドは共有結合性を含んでいる可能性がある。結局、bcc 母相中での 12 角形
 原子コラムの出現は、金属結合中での共有結合性ボンドの形成に直接関係して
 いることが推察される。



Group (I): $[113]_{bcc} // [001]_{\sigma}$

- | | | |
|-----------------------------------------------|---------|------|
| ① $(1\bar{1}0)_{bcc} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ | | (IA) |
| ② $(1\bar{1}0)_{bcc} // (4\bar{1}0)_{\sigma}$ |] | (IB) |
| ③ $(1\bar{1}0)_{bcc} // (410)_{\sigma}$ | | |

Group (II): $[111]_{bcc} // [001]_{\sigma}$

- | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------|
| ① $(1\bar{1}0)_{bcc} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ |] | (IIA) |
| ② $(1\bar{1}0)_{bcc} // (4\bar{1}0)_{\sigma} \rightarrow (10\bar{1})_{bcc} // (330)_{\sigma}$ | | |
| ③ $(0\bar{1}1)_{bcc} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ | | |

Group (III): $[110]_{bcc} // [001]_{\sigma}$

- | | | |
|-----------------------------------------------|---------|--------|
| ① $(1\bar{1}0)_{bcc} // (3\bar{3}0)_{\sigma}$ | | (IIIA) |
| ② $(1\bar{1}0)_{bcc} // (4\bar{1}0)_{\sigma}$ |] | (IIIB) |
| ③ $(1\bar{1}0)_{bcc} // (410)_{\sigma}$ | | |

図 3.17 12 配位多面体の形成によって、一つの 12 角形原子コラムから生成される可能性がある方位関係と σ バリエントの関係を示した模式図。下側の表は、グループ(I)、(II)、および(III)に対して予想される bcc/σ 構造間の方位関係をまとめたものである。また模式図中の黄色い領域は、 $(bcc \rightarrow \sigma)$ 構造変化において形成される σ 構造に含まれる α 型の 12 配位多面体である。

4.5 まとめ

本章では、12 および 14 配位多面体を含む σ 構造を取り上げ、この構造での基本構造単位および基本構造単位と配位多面体との相関を明らかにするため、Cr-Co 合金の($bcc \rightarrow bcc + \sigma$) 反応に存在する($bcc \rightarrow \sigma$)構造変化での結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。その結果、($bcc \rightarrow \sigma$)構造変化は、(1) bcc 母相中の 12 角形原子コラムの形成、(2)準安定析出物での DACL 状態の出現、および(3)準安定析出物での(DACL $\rightarrow \sigma$)構造変化の三つの過程から成ることが分かった。ここで 12 角形原子コラムの特徴は、この原子コラムが二つの殻から成ること、内側の殻は 14 配位多面体がコラム軸沿って連なった 12 角形原子コラムとして同定できることである。このため、一見、 σ 構造の基本構造単位は二つの殻を持つ 12 角形原子コラムであると推察される。しかし、二つの殻を持つ 12 角形原子コラムは、 σ 構造中に存在しない。このため、この原子コラムを σ 構造の基本構造単位として同定することはできない。実際、 σ 構造は、二つの殻から成る 12 角形原子コラムの一部を壊し、12 配位多面体を形成することにより出現する。すなわち、14 配位多面体のみから成る 12 角形原子コラムは、二つの殻を持つ 12 角形原子コラムを一部破壊することによって現れる。よって、このことより、二つの殻から成る 12 角形原子コラムは、 bcc 構造でのゆらぎによって生じたものであり、 σ 構造の基本構造単位は、むしろ 12 配位多面体であると結論される。

謝辞

第3章において述べられている研究成果の一部は、平成18年度科学研究費補助金の基盤研究B（課題番号: 18360306）の支援を受けて得られたものである。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- [1] E. C. Bain and W. E. Griffiths, *Trans. AIME* **75**, 166(1927).
- [2] P. Chevenard, *J. Inst. Metals* **37**, 471(1927).
- [3] F. Adcock, *J. Iron Steel Inst.* **124**, 99(1931).
- [4] P. Duwez and H. Martens, *in Ductile Chromium and Its Alloys*, (American Society Metals, Cleveland, 1957), p.322.
- [5] M. B. Cortie, I. Wolff, K. Premachandra, M. Tullmin, and E. A. Demarsh, *Proc. Conf. 'Stainless steels '91*, The Iron and Steels Institute of Japan, Tokyo, 555(1991).
- [6] P. I. Kripyakevich, *A Systematic Classification of Types of Intermetallic Structures*, (Consultants Bureau, New York, 1964).
- [7] K. Schubert, *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, (Springer- Verlag, Berlin, 1964).
- [8] S. Samson, *Structural chemistry and Molecular Biology*, ed. A. Rich and N. Davidson (W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1969).
- [9] W. B. Pearson, *The crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, (Wiley, New York, 1972).
- [10] A. Hirata, A. Iwai, and Y. Koyama, *Phys. Rev.* **B74**, 054204(2006).
- [11] T. Doi, M. Tanimura, and Y. Koyama, *Phys. Rev.* **B77**, 134205(2008).
- [12] G. J. Dickins, A. M. B. Douglas, and W. H. Taylor, *Acta Crystallogr.* **9**, 297(1956).
- [13] A. Hirata, Y. Koyama, and M. Tanimura, *Phys. Rev.* **B67**, 144107(2003).
- [14] A. Hirata and Y. Koyama, *Phys. Rev.* **B70**, 134203(2004).

[15] C. Allibert, C. Bernard, N. Valigmat, and M. Dombre, *J. Lee-Common Metals* **59**, 211(1978).

[16] K. Ishida and T. Nishizawa, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 11(1990).

第4章 Fe-Mo合金のR構造における構造単位

4.1 緒言

前章では、12 および 14 配位多面体を含む、 σ 構造での基本構造単位および基本構造単位と配位多面体との相関を理解するため、Cr-Co合金の σ 構造を取り上げ、 $(bcc \rightarrow bcc + \sigma)$ 反応での $(bcc \rightarrow \sigma)$ 構造変化の結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。その結果、 $(bcc \rightarrow \sigma)$ 構造変化は、(1)bcc母相中における12角形原子コラムの形成、(2)準安定析出物でのDACL状態の出現、(3)準安定析出物での $(DACL \rightarrow \sigma)$ 構造変化の3つの過程に分けられることが分かった。さらに得られた結果を基に、 σ 構造の基本構造単位の検討を行なった所、 σ 構造中に含まれない12角形原子コラムを基本構造単位とするのは困難で、むしろDACL状態に形成される12配位多面体であるとの結論を得た。そこで本章では、これらの研究成果を踏まえ、12 および 16 配位多面体を含むR構造に関して¹⁻⁶、その基本構造単位および配位多面体との相関についてその詳細を検討した。

本研究において配位多面体構造としてのR構造の特徴は、Fe-Mo合金に存在する $(bcc \rightarrow bcc + R)$ 反応を用いて明らかにした。図4.1には、Heijwegenらによって報告されたFe-Mo合金の平衡状態図を示している¹²。この相図から分かるように、R相は37at.%Mo組成付近の1473から1761Kの温度域に存在する⁸。このため、 $(bcc \rightarrow bcc + R)$ 反応は(13~25)at.%Mo組成域において生じることが期待される。本研究では、実際、この $(bcc \rightarrow bcc + R)$ 反応における $(bcc \rightarrow R)$ 構造変化を利用して、R構造の結晶学的特徴を調べた。R構造の結晶学的データについては、Mo-Co-Cr合金のR構造に関して、その詳細が明らかにされている¹⁰。第1章の図1.3で示したように、その特徴としては、三方晶系を有するR構造が原子コラムの周期的な配列からなること、原子コラムの構造単位が3個の12配位多面体と1個の16配位多面体対によって構成されていることである。また隣り合う原子コラムでの16配位多面体対の位置は、コラム軸に沿った構造単位の1/3シフト

トによって特徴付けられている。

そこで本章では、12 および 16 配位多面体を含む R 構造での基本構造単位および基本構造単位と配位多面体との相関を明らかにするため、Fe-Mo 合金に存在する(bcc→bcc+R)反応での(bcc→R)構造変化の結晶学的特徴を調べた。具体的には、準安定 bcc 状態の Fe-18at.%Mo 合金試料を用い、これを(bcc+R)二相領域の 1573K で所定の時間保持して得られた熱処理試料について、その結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。さらに得られた結果から、bcc 母相での局所構造の解析および(bcc→R)構造変化での原子変位の決定を行ない、R 構造での基本構造単位の同定を試みた。

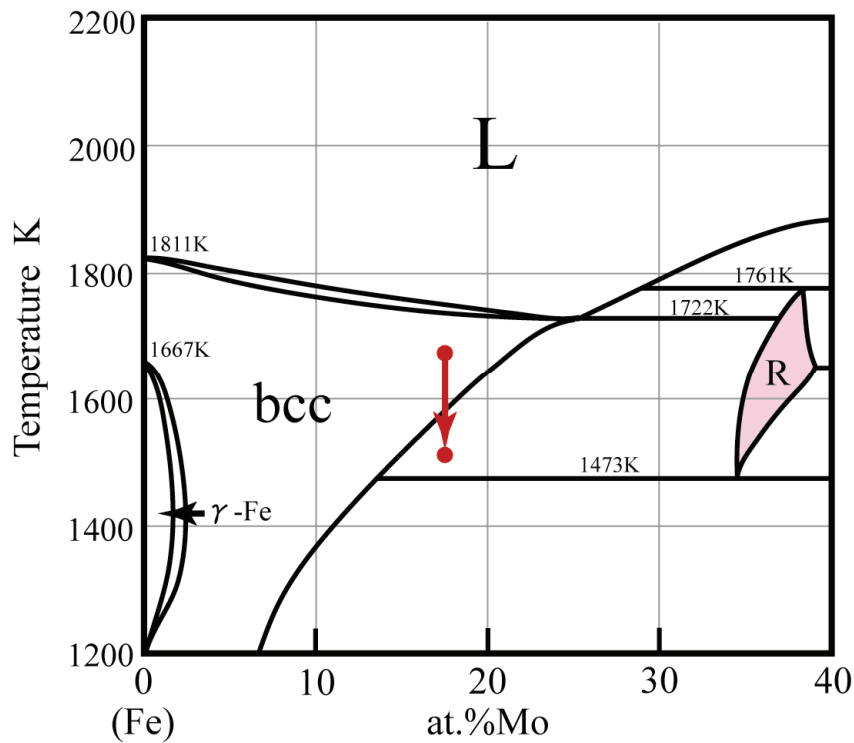


図 4.1 Fe-Mo 合金の平衡状態図

4.2 実験方法

実験に用いた Fe-18at.%Mo 合金試料は、第 2 章「実験方法」で述べた手順に従って作製した。以下には、(bcc→bcc+R)反応における(bcc→R)構造変化を進行させるための熱処理について、その詳細を述べる。図 4.2 は、本実験で実際に行なった熱処理の手順を示す模式図である。図に示すように、まず準安定 bcc 状態を得るための溶体化処理として、アーク溶解によって作製した Fe-18at.%Mo 合金試料を石英管内に真空封入し、bcc 単相領域の 1673K で 24 時間保持した後、氷水中に急冷した。(bcc→R)構造変化を進行させるための熱処理については、準安定 bcc 状態の試料を再び真空封入し、(bcc+R)二相領域である 1523K で 1 分、3 分、1 時間、3 時間、および 24 時間保持した。その結果、すべての保持試料は、(bcc+R)の二相共存状態であることが明らかとなった。特に、24 時間保持試料は平衡状態として同定されることが分かった。そこで、まず 24 時間保持試料を用いて bcc/R 構造間の方位関係を決定した後、1 分間保持試料を用いて(bcc→σ)構造変化において出現する準安定状態の結晶学的特徴を調べた。また透過型電子顕微鏡用試料は、第 2 章で述べたイオンミリングで作製した薄片である。得られた熱処理試料の室温での結晶学的特徴については、加速電圧 100kV と 300kV の JEM-1010 および JEM-3010 透過型電子顕微鏡を用いて明らかにした。

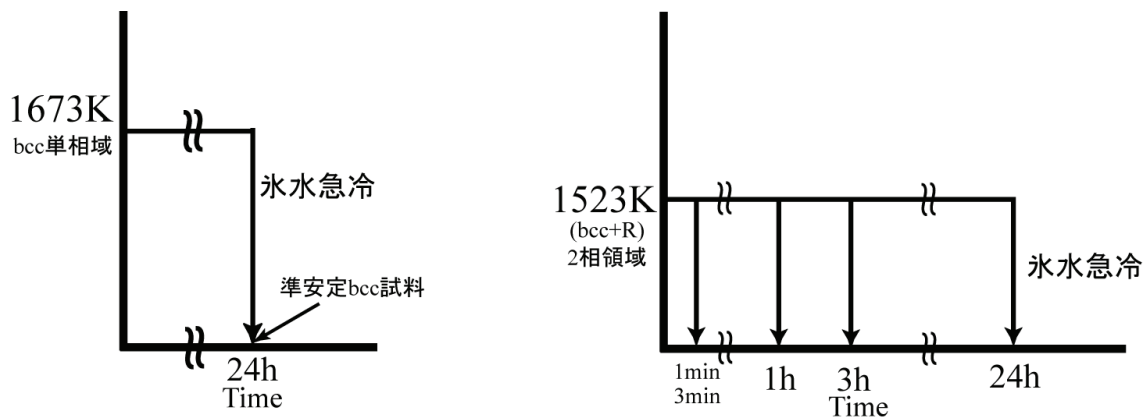


図 4.2 Fe-Mo 合金試料の熱処理条件を示す模式図

4.3 実験結果

得られた実験結果から、1 時間、3 時間、および 24 時間保持試料は、基本的に(bcc+R)二相状態であることが明らかとなった。一方、1 分間および 3 分間保持試料中には、bcc 母相中の局所構造および(bcc→R)構造変化での中間状態を示す準安定析出物が出現した。ここでは、これら実験結果の詳細を述べる前に、まず平衡状態の 24 時間保持試料を用いて決定した、bcc/R 構造間の方位関係について報告する。

図 4.3 には、24 時間保持試料から得られた明視野像および対応する電子回折図形を示している。(b)、(c)、および(d)の電子回折図形での電子線の入射方向はそれぞれ $[111]_{\text{bcc}}$ 、 $[5\bar{4}1]_{\text{bcc}}$ 、および $[12\bar{3}]_{\text{bcc}}$ 方向、明視野像(a)は $[111]_{\text{bcc}}$ 入射を用いて撮影している。明視野像中には、明るいコントラストを示す bcc 母相中に、大きさ約 $1\mu\text{m}$ の R 相析出物が、暗いコントラスト領域として観察される。また回折図形には、(bcc+R)二相共存状態であることに対応して、bcc 構造による強度の強い回折斑点と R 構造の弱い回折斑点が存在する。その特徴は、図形(b)での 3_{bcc} と $7\bar{1}470_{\text{R}}$ 回折斑点、図形(c)での 222_{bcc} と 00024_{R} 斑点の位置が一致していることである。ここで R 構造の指数付けは、三方晶系ではなく、六方晶系での四指数表示で行っている。結局、このことは、bcc/R 構造間に Fe-Cr-Ni-Mo-C 合金において報告されている方位関係、すなわち $[111]_{\text{bcc}} // [0001]_{\text{R}}$ 、 $(12\bar{3})_{\text{bcc}} // (\bar{7}1470)_{\text{R}}$ の存在を示している¹³。

本研究では、bcc 母相および(bcc→R)構造変化での結晶学的特徴について、作製した熱処理試料の高分解能像を撮影することにより明らかにした。そこで高分解能像から得られる情報を理解するため、24 時間保持試料に存在する R 相析出物に注目し、その高分解能像を撮影した。撮影に用いた電子線の入射方向は $[0001]_{\text{R}}$ および $[10\bar{1}0]_{\text{R}}$ 方向である。ここで $[0001]_{\text{R}}$ 方向は R 構造に存在する原子コラムのコラム軸に沿った方向、 $[10\bar{1}0]_{\text{R}}$ 方向と $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{R}}$ 方向は共にコラム軸に垂直な方向である。図 4.4 には、その一例として、24 時間保持試料から得られた (a)

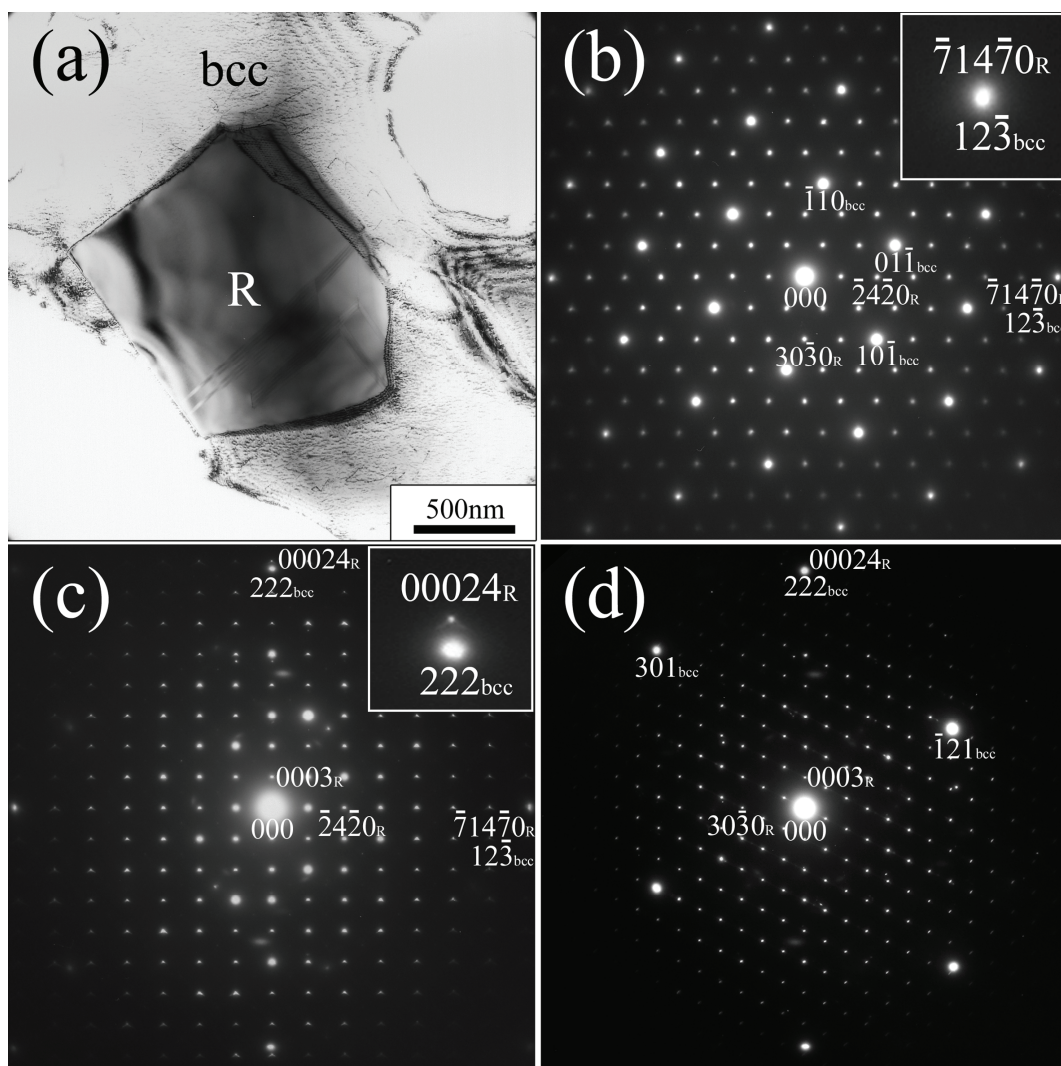


図 4.3 Fe-18at.%Mo 合金を 1523K で 24 時間保持した試料から撮影された明視野像、および bcc 構造と R 構造の方位関係を示す 3 種類の電子回折図形。(a)明視野像は、 $[111]_{\text{bcc}}$ 入射を用いて撮影したものである。(b)、(c)、および(d)の回折図形に対する電子線の入射方向は、それぞれ $[111]_{\text{bcc}}$ 、 $[5\bar{4}1]_{\text{bcc}}$ 、および $[12\bar{3}]_{\text{bcc}}$ 方向に平行である。

$[0001]_R$ と (b) $[10\bar{1}0]_R$ 高分解能像、対応する計算像(a')と(b')、ならびに R 構造の $[0001]_R$ と $[10\bar{1}0]_R$ 投影図を示している。ここで得られた高分解能像での焦点はずれと試料厚さは、(a)の場合が約-60nm と約 15nm、(b)では約-60nm と約 20nm である。また計算像(a')と(b')は、これらの値に加え、従来報告されている R 構造の構造データを用いてマルチスライス法によって得た。まず $[0001]_R$ 高分解能像 (a)には、約 0.62nm の間隔を持つ六角形状の輝点の周期的な配列が観察される。この像に対応して、計算像(a')にも六角形状の輝点の配列が明瞭に再現されている。次に、高分解能像と R 構造の $[0001]_R$ 投影図を比較した所、像中の一つの輝点は、六角形の灰色領域として示す原子コラムの中心位置に対応していることが分かった。すなわち高分解能像中の輝点の配列は、R 構造での原子コラムの配列に対応している。一方、 $[10\bar{1}0]_R$ 高分解能像(b)には、明るい輝点が $[0001]_R$ と $[1\bar{2}10]_R$ 方向の二方向に沿って規則正しく配列しており、計算像(b')もこの輝点の配列を再現している。ここで、隣り合う原子コラムでの 16 配位多面体対の位置には $1/3$ の位相シフトが存在する。このことを考慮すると、R 構造は、3 種類の原子コラムから成ることが分かり、実際 $[10\bar{1}0]_R$ 高分解能像を用いることにより、これら原子コラムを区別して観察できることになる。図(b')の投影図には、具体的に、1つの原子コラムにおける 3つの 12 配位多面体と一つの 16 配位多面体対が透明色の領域として、3 種類の原子コラムでの 16 配位多面体対の中心位置が白矢印によって示されている。原子コラムの配列の特徴については、今、16 配位多面体対が投影図の AC1、AC2、および AC3 位置に存在する AC1、AC2、および AC3 コラムに注目した時、例えば、一つの AC1 コラムは、三つの AC2 コラムと三つの AC3 コラムによって囲まれている。結局、 $[10\bar{1}0]_R$ 高分解能像に観察される輝点の位置は、原子コラム内に存在する 16 配位多面体対の位置に対応しており、これら輝点の配列を通して、(bcc→R)構造変化における原子コラムの形成および発達の様子を理解することができる。

前述したように、1 分間および 3 分間保持試料中には、bcc 母相での局所構造および(bcc→R)構造変化での中間状態が出現した。特に、1 分間保持試料には、

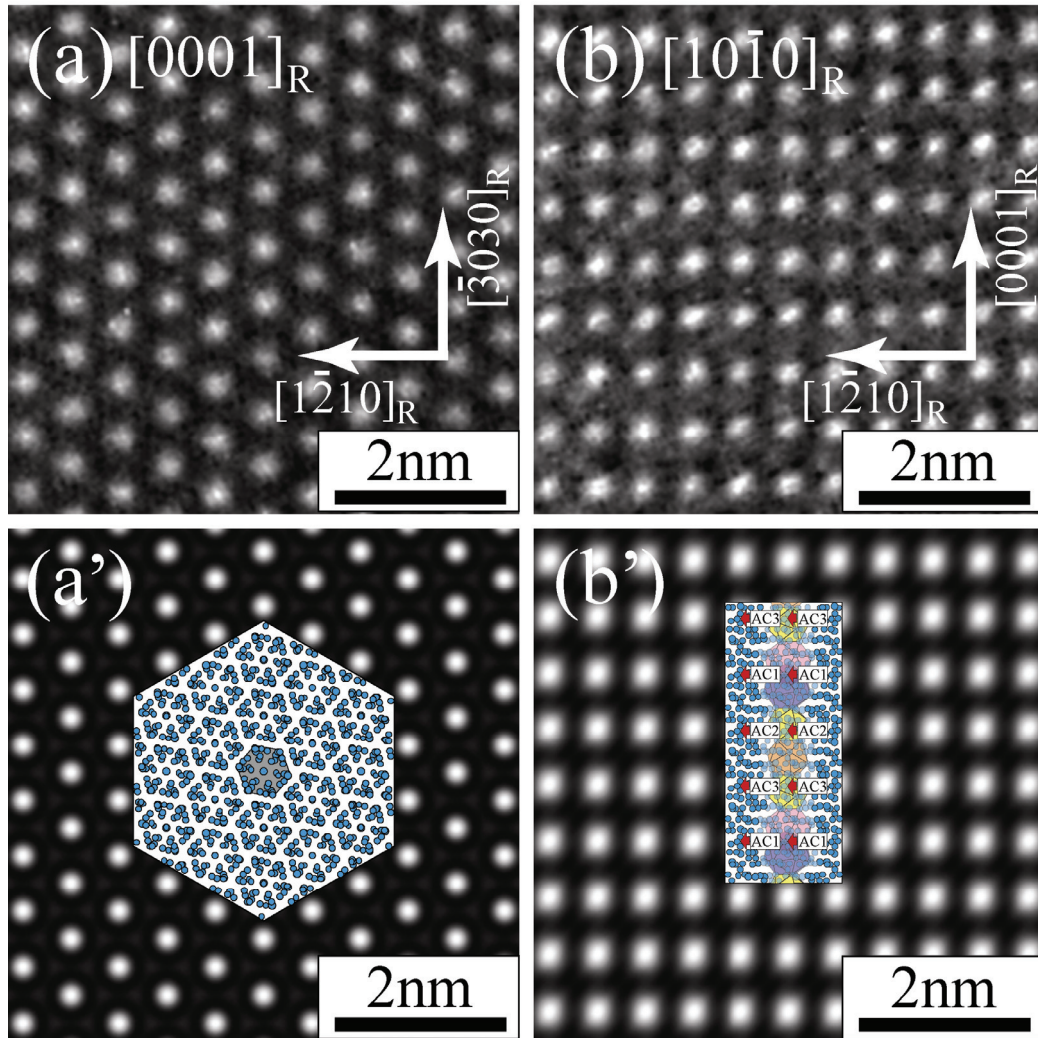


図 4.4 Fe-18at.%Mo 合金を 1523K で 24 時間保持した試料の R 析出物から撮影された 2 種類の高分解能像。(a)および(b)は、 $[0001]_R$ および $[10\bar{1}0]_R$ 方向を用いて撮影された高分解能像である。それぞれの高分解能像に対するデフォーカス量を f 、および試料の厚さを t とすると、(a)の場合では $f=-60\text{nm}$ および $t=15\text{nm}$ 、(b)の場合では $f=-60\text{nm}$ および $t=20\text{nm}$ と見積もられた。(a')および(b')は、これらを用いて計算された(a)および(b)に対応する計算像である。また挿入されている模式図は、それぞれ R 構造の $[0001]_R$ および $[10\bar{1}0]_R$ 投影図である。

bcc 母相での局所構造として同定される、大きさ 10nm 以下の微小領域が存在した。図 4.5(a)と(a')、(b)と(b')、および(c)と(c')には、それぞれ(bcc→R)構造変化での初期状態(bcc 母相)、中間状態、ならびに平衡状態から得られた高分解能像を示している。電子線の入射方向は、(a)、(b)、および(c)が $[111]_{\text{bcc}}$ ($// [0001]_{\text{R}}$)方向、(a')、(b')、および(c')が $[111]_{\text{bcc}}$ 方向に垂直な $[\bar{5}4\bar{1}]_{\text{bcc}}$ ($// [10\bar{1}0]_{\text{R}}$)方向である。また中間状態の高分解能像(b)と(b')は、大きさ 50nm の準安定析出物から得られた像であり、平衡状態の像(c)と(c')は、図 4.4 に示したものと同一である。これらの像の中で、初期状態、すなわち bcc 母相の状態を示す像(a)の特徴は、白い矢印で示す大きさ約 3nm の領域内に、輝点が間隔約 2nm で六角形状に配列した様子を見て取ることができる。上述したように、これらの輝点は、R 構造の原子コラムの配列に対応していると予想される。しかしながら、この像だけから、原子コラムが三つの 12 配位多面体と一つの 16 配位多面体対の周期的配列から成るものであると判断することはできない。このため、原子コラム内の 16 配位多面体対の配列を示す、 $[\bar{5}4\bar{1}]_{\text{bcc}}$ 高分解能像でのコントラストに注目する。

図(a')に示す $[\bar{5}4\bar{1}]_{\text{bcc}}$ 高分解能像には、コラム軸である $[0001]_{\text{R}}$ 方向に沿った、16 配位多面体対の配列に対応する輝点の配列を見て取ることができる。また配列の特徴を理解するため、挿入図には、白い四角で囲った領域の拡大像を示している。挿入図中に太・細矢印で示す輝点の配列の特徴は、 $[0001]_{\text{R}}$ コラム軸に沿った輝点の配列の間隔が一定ではないこと、コラム軸に垂直な方向にも中心位置からの僅かなずれが認められること、隣り合う原子コラム内での輝点の配列に乱れが生じていることである。これらの特徴は、一つのコラム内だけではなく、隣り合う原子コラムの間にも 16 配位多面体対の配列に関して、無秩序性が生じていることを示している。すなわち、bcc 母相中に出現した局所構造は原子コラムとして同定はされるものの、コラム内での 16 配位多面体対の配列は顕著な乱れを含んでいる。このため原子コラムは、不完全コラムとでも言うべきものである。

(bcc→R)構造変化では、bcc 母相中での局所構造に加え、中間状態が出現する。

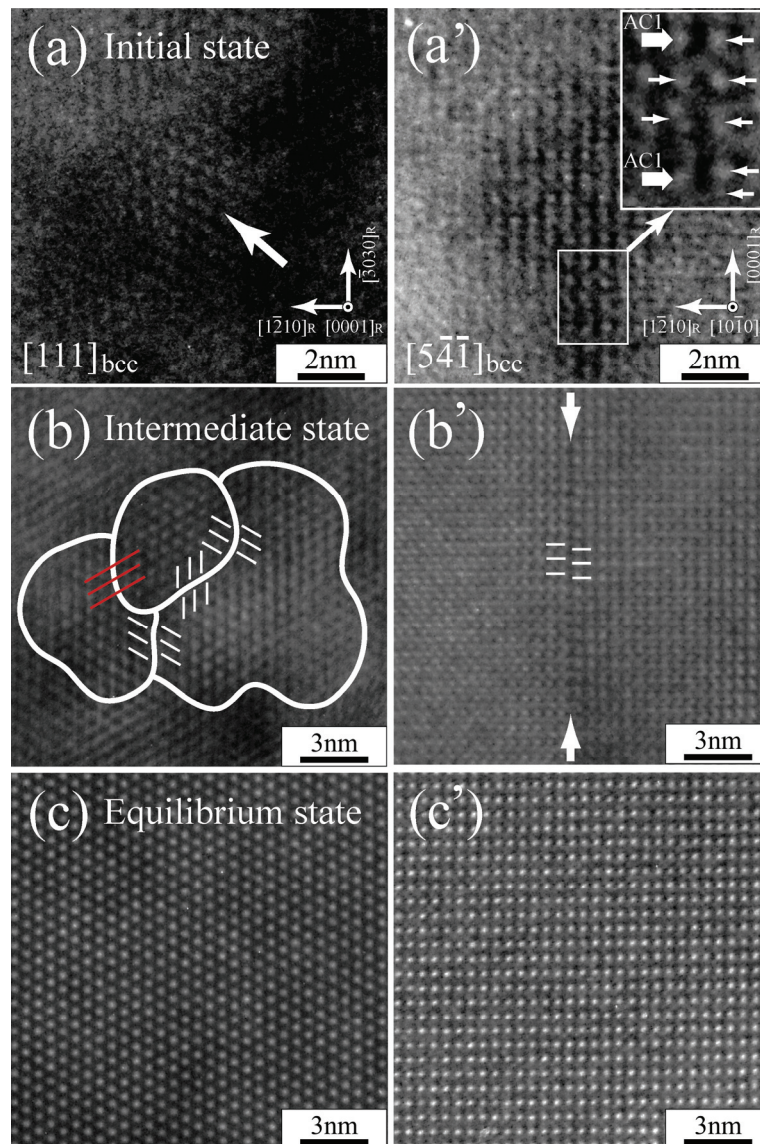


図 4.5 (bcc→R)構造変化を示す 3 組の高分解能像。(a)(a')、(b)(b')、および(c)(c') は、bcc 構造から R 構造への形成の初期状態、中間状態、および平衡状態に対応する 2 種類の高分解能像である。また(a)(b)(c)および(a')(b')(c')は、それぞれ $[0001]_R$ および $[10\bar{1}0]_R$ 方向を用いて撮影された。中間状態である(b)および(b')に描かれている白線は、out-of-phase 境界を示しており、輝点配列に対する位相シフトを含む部分である。一方で赤線は、それら位相シフトを含まない部分を示す。

図 4.5(b)と(b')が、それぞれ原子コラムおよび 16 配位多面体対の配列を示す、 $[111]_{\text{bcc}}$ と $[\bar{5}4\bar{1}]_{\text{bcc}}$ 入射の高分解能像である。中間状態の特徴は、像(b)から、白い曲線によって分けられた、大きさ約 8nm の領域内に規則正しい輝点の配列が観察されること、また像(b')にも $[111]_{\text{bcc}} // ([0001]_{\text{R}})$ と $[12\bar{3}]_{\text{bcc}} // ([\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{R}})$ 方向に沿った周期的な輝点の配列が見られることである。よって中間状態は、R 構造での原子コラムが局所的に配列したナノ原子コラム分域構造によって特徴付けられる、ナノスケール状態であることが理解される。分域構造の特徴については、白い曲線で示す隣り合う 2 つの分域間の界面に注目すると、原子コラムおよび 16 配位多面体対の配列に関しての位相シフトが生じていることである。すなわち、ナノ原子コラム分域構造での界面は、**out-of-phase** 境界であることが理解される。

図 4.5(c)と(c')は、平衡状態の 24 時間保持試料から得られた高分解能像である。両像から分かるように、**out-of-phase** 境界が消滅し、原子コラムおよび 16 配位多面体対を示す輝点の一樣かつ規則正しい配列が観察される。これらの結果から、(bcc→R)構造変化では、まず bcc 母相でのゆらぎを通して不完全原子コラムから成る局所構造が出現し、この不完全原子コラムが R 構造に存在する原子コラムへと変化するとともに、凝集してナノ原子コラム分域構造を形成し、その後、原子コラムおよび 16 配位多面体対の配列に関する **out-of-phase** 境界の消滅を介して R 構造へと変化することが明らかとなった。

4.4 考察

本研究から、(bcc→R)構造変化は、(1)bcc 母相中における不完全原子コラムの出現、(2)準安定析出物でのナノ原子コラム分域構造の形成、および(3)分域構造に存在する out-of-phase 境界の消滅という 3つの過程を経て生じていることが明らかとなった。ここで不完全原子コラムとは、一つのコラム内での 16 配位多面体対の位置に無秩序性が存在するものであり、またナノ原子コラム分域構造での各分域内の原子配列は R 構造での配列と同一なものであることが分かった。このことから、bcc 構造からの R 構造の形成は、16 配位多面体対を含む原子コラムの出現を通して生じることが理解される。そこで本考察では、Mo-Co-Cr 合金での R 構造の結晶構造データを用いて、bcc 構造と原子コラム間の結晶学的な相関、ならびに原子コラムを構成する 12 および 16 配位多面体の形成時における原子変位を決定した。さらに決定した原子変位を用いて、R 構造での基本構造単位および基本構造単位と配位多面体との相関について検討した。

本考察では、まずは bcc 構造と R 構造間の構造対応について、得られた方位関係を基に検討した。本実験で得られた bcc/R 構造間の方位関係は $(12\bar{3})_{\text{bcc}}//(\bar{7}14\bar{7}0)_{\text{R}}$ 、 $[111]_{\text{bcc}}//[0001]_{\text{R}}$ である。そこで方位関係と R 構造の結晶学的データをもとに bcc 構造と R 構造を比較した、図 4.6 には R 構造の $[0001]_{\text{R}}$ 投影図を示している。ここで、図中に示す 3組の平行な黒線は、bcc 構造の $(10\bar{1})_{\text{bcc}}$ 、 $(01\bar{1})_{\text{bcc}}$ 、および $(\bar{1}10)_{\text{bcc}}$ 面、右側の図は R 構造に存在する原子コラムの立体図で、実際、原子コラムが 12 配位多面体および 16 配位多面体対からなることが確認される。図の作成に用いた格子定数は、図 4.3 の回折図形から求めた bcc 構造では $a=0.292\text{nm}$ 、R 構造では $a=1.09\text{nm}$ および $c=1.92\text{nm}$ 、また R 構造に含まれる原子は、すべて同一であるとした。この投影図から分かる特徴は、R 構造での原子コラムの中心が、赤丸で示した 3つの $\{110\}_{\text{bcc}}$ 面の交点と一致すること、回転が生じてはいるものの、黒円内の投影した原子間の配置がすべて同一なことである。すなわち、R 構造は同一な原子コラムによって構成されていることが理解される。このため、

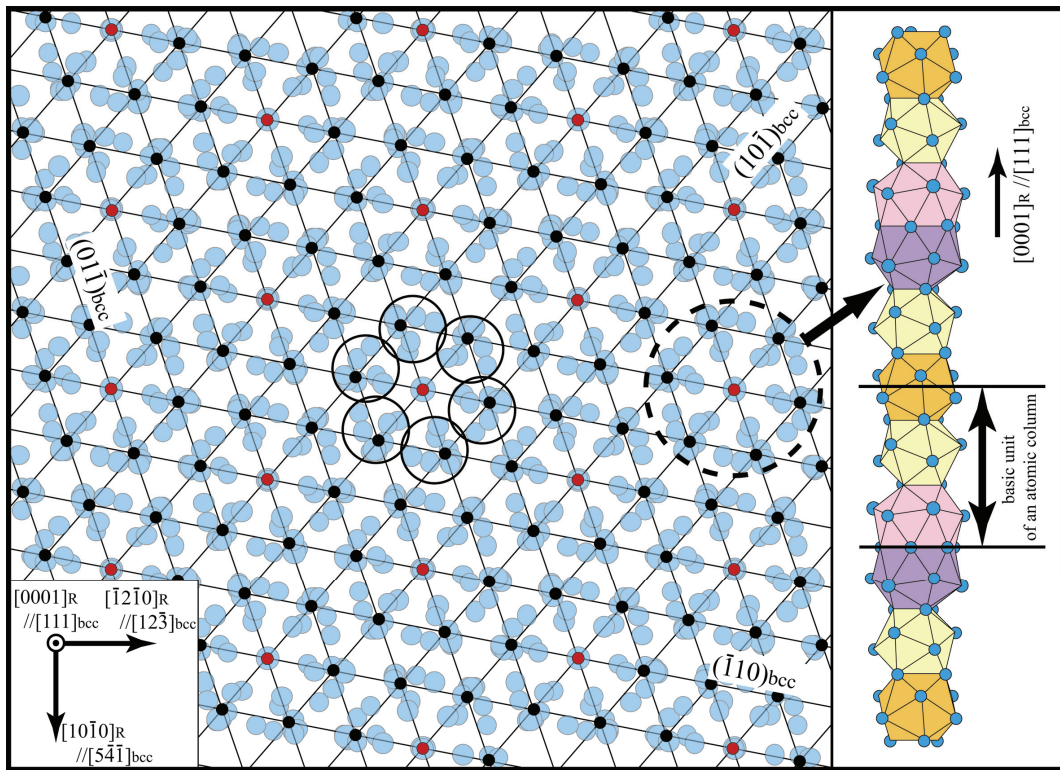


図 4.6 bcc 構造の格子点と R 構造の $[0001]_R$ 投影図の原子位置との対応を示す模式図。ここで示されている模式図は、bcc/R 構造間の方位関係 $[111]_{bcc} // [0001]_R$, $(12\bar{3})_{bcc} // (\bar{7}14\bar{7}0)_R$ に基づいて描かれたものである。図の右側には、 $[0001]_R$ 投影図において点線の円で囲まれた部分に含まれている、1 本の R 構造の原子コラムが描かれている。投影図中の黒い点は、bcc 構造の 3 種類の $\{110\}_{bcc}$ 格子面の重なりからなる格子点であり、このうち R 構造の原子コラムのコラム軸の位置と一致する格子点は、赤い点として描かれている。原子コラムの模式図の二重矢印は、R 構造の原子コラムに対する基本単位を示している。

(bcc→R)構造変化の特徴を理解するのに、全体ではなく、一つの原子コラムにのみ注目すれば良いことになる。

上述の結果を踏まえ、(bcc→R)構造変化の特徴を一つの原子コラムの形成に注目して検討する。図 4.7 において、中央には原子コラム内の原子の $[10\bar{1}0]_R$ 投影図、左側には bcc 構造の $(222)_{bcc}$ 面を示している。この投影図では、方向関係 $[111]_{bcc} // [0001]_R$ の根拠となった 222_{bcc} と 00024_R 回折斑点の位置を正確に一致させるため、 $(222)_{bcc}$ 面の面間隔を約 3.1% 収縮させ、約 0.082nm とした。また注意すべき点として、右側の bcc 構造の $(222)_{bcc}$ 面は A、B、および C 層と名付けた 3 種類の層から成ることで、そこで A 層内の原子はすべて原子コラムのコラム軸上に存在すると仮定した。図から分かる興味深い点は、原子コラムに含まれる原子がすべて赤線で示す層内に分布していることである。このため原子コラムの形成には、矢印で示す $(222)_{bcc}$ 面のコラム軸に沿った平行移動が必要となる。格子面の移動の顕著な特徴は、 A_1 で示す層が原子空孔の導入によって消滅していること、2 つの A_2 層が原子空孔の導入とコラム軸に沿った移動によって、左側の(a)で示す 1 つの層へと変化していることである。さらに B_1 と C_1 層が一つとなり、(k)層が形成されている。これらの特徴は、R 構造の原子配列が、歪んだ bcc 構造での原子位置から、単純な原子変位によって生じていることを示している。

原子コラム内の原子は、基本的にコラム軸に沿って移動した $(222)_{bcc}$ 面、すなわちコラム軸に垂直な層内に存在する。その特徴は、コラム軸に沿った層の平行移動に加え、原子空孔の導入に伴う層の消滅あるいは合体が生じることである。ここでは、この特徴をもとに各層内での原子変位を検討した。図 4.8 には、図 4.7 に示した、(a)から(k)層内での原子配列および bcc 構造での 3 つの $\{110\}_{bcc}$ 面の配列を示している。ここで、図に描かれている(a)から(k)層は、原子コラムの基本単位内含まれる層で、実際、原子コラムはこの基本単位の繰り返しによって理解される。この模式図から分かることとして、多くの層で生じている原子変位は、単純かつ小さな変位だということである。一方、(g)と(k)層では、他

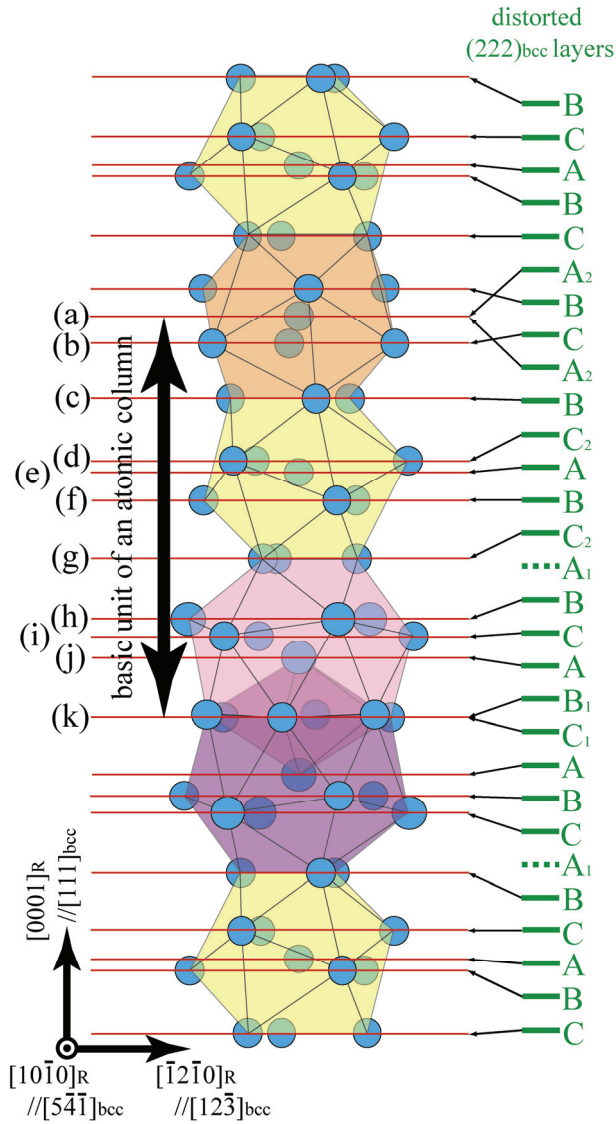


図 4.7 原子コラムの $[10\bar{1}0]_R$ 投影と収縮させた $(222)_{bcc}$ 格子面の対応関係を示す模式図。緑色の線は、収縮させた $(222)_{bcc}$ 格子面の配列を示している。また原子コラム内部の原子は、赤線で描かれたコラム軸に垂直な層内に存在する。収縮した bcc 構造から R 構造の原子コラムの形成は、コラム軸に沿った層の平行移動に加え、原子空孔の導入に伴う層の消滅あるいは合体によって生じる。

に比べて、大きな変位が生じている。しかしながら、これらの層においても bcc 構造と R 構造の原子位置に関して、1 対 1 の対応関係が確認された。すなわち、R 構造の原子コラムは、bcc 構造からの単純な原子変位により生じていることが理解される。

R 構造に含まれる配位多面体の安定性の理解および基本構造単位の同定を目的として、上述した原子コラム形成時の原子変位をもとに、12 および 16 配位多面体形成時の原子変位を決定した。その結果、12 配位多面体の形成において、2 種類の原子変位の存在が明らかとなった。図 4.7 において、この 2 種類の変位で生じた 12 配位多面体は、異なる色の多面体として描かれている。図 4.9 には、12 配位多面体および 16 配位多面体の形成時に生じる原子変位が立体的に描かれている。図中の黒い太線および黒い細長の三角形は、長さ 0.237nm 以下の結合ボンドを示している¹⁰。これら配位多面体のうち、まず 12 配位多面体の形成時に生じている 2 種類の原子変位について説明する。上段に描かれている 12 配位多面体の原子変位は、A₂ 層への原子空孔の導入とコラム軸方向に沿った、A₂ 層内にある原子の大きな原子変位によって特徴付けられる。一方、中段の 12 配位多面体では、C₂ 層上の 3 つの原子に大きな原子変位が生じている。その要因は、原子空孔の導入による A₁ 層の消滅によることとして理解することができる。一方、下段の 16 配位多面体に注目すると、上述の C₂ 層上の原子変位に加え、B₁ と C₁ 層の合体に関係して、これら層内の 6 個の原子にも比較的大きな原子変位が生じている。ここで 16 配位多面体の形成時における原子変位の特徴は、大きな原子変位の結果として、黒い太線および黒い細長の三角形で示す短いボンド長の結合ボンドが形成されていることである。また黒い太線のボンドは 16 配位多面体の内部に沿って、細長の三角形で示すボンドは隣り合う原子コラムを繋ぐように存在している。特に興味深い点として、約 0.227nm の最短の結合ボンドが 16 配位多面体内に含まれていることである。

最後に、16 配位多面体に存在する 0.237nm 以下の短い結合ボンドの形成に関して、その物理的起源を検討する。上述したように、これらのボンドの出現は、

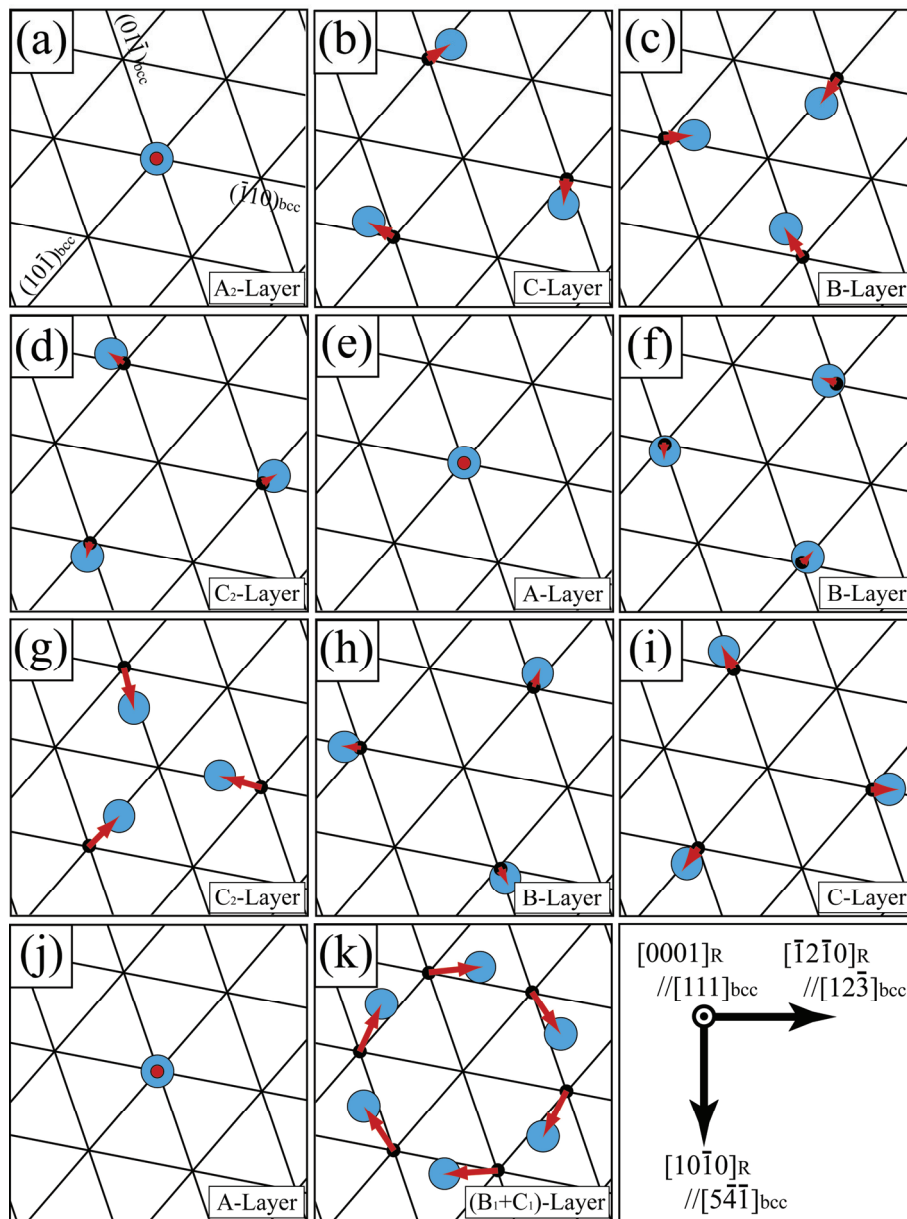


図 4.8 bcc 構造から原子コラムへの形成を示す原子変位モデル。描かれている 11 種類の図は、図 4.7 に示されている(a)-(k)層上の原子配列および $\{110\}_{bcc}$ 格子面の配列に対応している。A および A_2 層上の赤点は、R 構造の原子コラム軸の位置と一致する $\{110\}_{bcc}$ 格子点である。形成の際に生じる原子変位は、赤矢印によって示されている。

原子空孔の導入と隣り合う二つの層の合体によって生じた、大きな原子変位と深く関係している。そこで bcc 構造からこれらボンドが形成される際のボンド長の減少率を見積もった。bcc 構造での $\langle 111 \rangle_{\text{bcc}}$ 方向に沿った最近接原子間距離は、格子定数 $a=0.292\text{nm}$ から約 0.253nm と計算される。従って、 0.253nm から 0.237nm へのボンド長の減少率は、 $100 \times (0.253 - 0.237) / 0.253 \doteq 6.3\%$ となる。特に、16 配位多面体での最短のボンド長である 0.227nm に対して同様な計算を行なうと、その減少率が 10.3% となり、非常に大きなものであることが理解される。このことは、最短の結合ボンドに共有結合性が含まれていることを示唆している。すなわち、R 構造の原子コラムに存在する 16 配位多面体の出現は、金属結合を有する領域での共有結合性ボンドの形成と深く関わっていることが結論される。

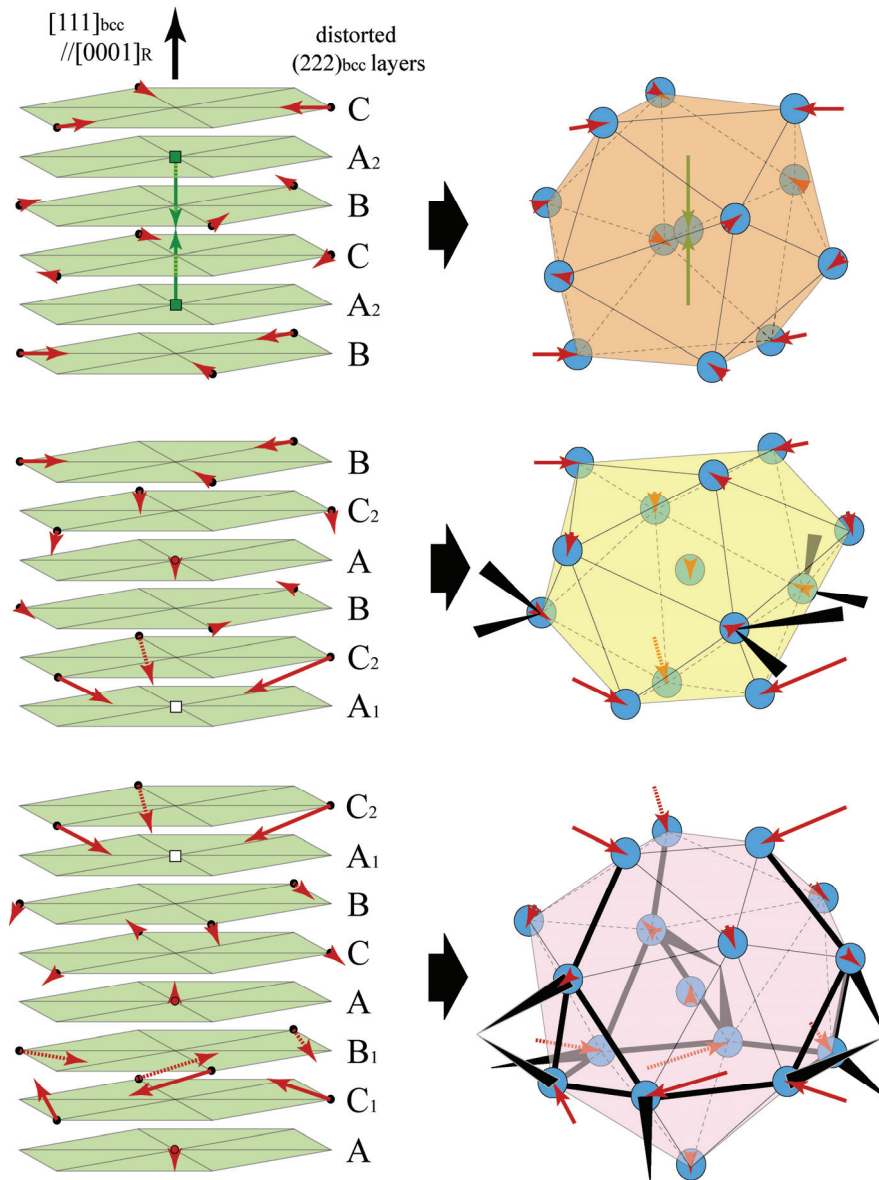


図 4.9 bcc 構造から R 構造の原子コラムに含まれている 12 および 16 配位多面体を形成する際に生じる原子変位の 3 次元模式図。左側の図には、原子変位が生じる前の bcc 構造の $(222)_{\text{bcc}}$ 格子面とその格子点が描かれている。右側の図には、原子変位後に形成される 2 種類の 12 配位多面体および 16 配位多面体が描かれている。A₁ および A₂ 層上の白色または緑色の四角形は、12 配位多面体の形成に際して導入される原子空孔である。12 および 16 配位多面体の太い黒線および歪んだ三角形は、原子変位の結果として形成される 0.237nm 以下のボンド長を示す部分である。

4.5 まとめ

本研究では、R 構造での基本構造単位および基本構造単位と配位多面体との相関を明らかにするため、(bcc→bcc+R)反応での(bcc→R)構造変化の特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。その結果、(bcc→R)構造変化は、(1)bcc 母相中における不完全原子コラムの出現、(2)準安定析出物でのナノ原子コラム分域構造の形成、および(3)ナノ原子コラム分域構造に存在する out-of-phase 境界の消失という3つの過程から成ることが分かった。特に、bcc 母相中に現れた不完全原子コラムは12 配位多面体と16 配位多面体対によって構成されてはいるものの、16 配位多面体対の位置に関して、無秩序性を含むものである。このため R 構造の基本構造単位は、原子コラムではなく、12 あるいは16 配位多面体であることが推察される。さらに従来報告されている結晶構造データから、16 配位多面体にはボンド長 0.227nm の最短の結合ボンドが存在し、このことは、金属結合によって特徴付けられる bcc 構造中に、共有結合性ボンドが出現したことを示唆している。すなわち、この共有結合性ボンドの存在は、R 構造の基本構造単位が16 配位多面体であることを示すものである。さらに16 配位多面体を基本構造単位としての一次構造とした時、16 配位多面体対と原子コラムはそれぞれ二次および三次構造、またR構造の単位胞を四次構造として同定することも可能である。

参考文献

- [1] P. I. Kripyakevich, *Soviet Physics, Crystallography* **5**, 69 (1960).
- [2] P. I. Kripyakevich, *A Systematic Classification of Types of Intermetallic Structures*, (Consultants Bureau, New York, 1964).
- [3] K. Schubert, *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, (Springer-Verlag, Berlin, 1964).
- [4] W. B. Pearson, *Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases*, ed. B. C. Giessen, (Plenum Press, New York, 1969).
- [5] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys* (Wiley, New York, 1972).
- [6] S. Samson, *Structural Chemistry and Molecular Biology*, ed. A. Rich and N. Davidson (W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1969).
- [7] J. B. Forsyth and L. M. D'Alte Da Veiga, *Acta Crystallogr.* **15**, 543 (1962).
- [8] A. K. Sinha, R. A. Buckley, and W. Hume-Rothery, *J. Iron Steel Inst.* **205**, 191 (1967).
- [9] C. B. Shoemaker and D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34**, 701 (1978).
- [10] Y. Komura, W. William, and D. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* **13**, 575 (1960).
- [11] A. Hirata, A. Iwai, and Y. Koyama, *Phys. Rev. B* **74**, 054204 (2006).
- [12] C. P. Heijwegen and G. D. Rieck, *Journal of the less-common metals* **37**, 115 (1974).
- [13] P. Donnadieu and A. Redjaimia, *Philos. Mag. B* **67**, 569 (1993).
- [14] Y. Kubota, M. Takata, M. Sakata, T. Ohba, K. Kifune, and T. Tadaki, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 1253 (2000).
- [15] A. Hirata, Y. Koyama, and M. Tanimura, *Phys. Rev. B* **67**, 144107 (2003).
- [16] A. Hirata and Y. Koyama, *Phys. Rev. B* **70**, 134203 (2004).
- [17] M. Weinert and R. E. Watson, *Phys. Rev. B* **58**, 9732 (1998).
- [18] K. Kirihara, T. Nakata, M. Takata, Y. Kubota, E. Nishibori, K. Kimura, and M.

Sakata, Phys. Rev. Lett. **85**, 3468 (2000).

[19] M. Krajčí and J. Hafner, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 5755 (2002).

第 5 章 Mn-Si 合金における β -Mn 構造からの α -Mn および R 構造の形成

5.1 緒言

14 および 16 配位多面体を含む配位多面体構造の中で、 σ 構造と R 構造での基本構造単位を同定するため、(bcc $\rightarrow\sigma$)および (bcc \rightarrow R)構造変化の特徴を、始状態である bcc 母相での局所構造を含め検討した。その結果、 σ 構造の場合では、bcc 母相中に形成した二つの殻を持つ 12 角形原子コラムは、構造変化において維持されず、このため基本構造単位として同定することはできなかった。本研究では、むしろ DACL 状態に出現した 12 配位多面体を σ 構造の基本構造単位とすべきであるとの結論を得た。一方、R 構造では、bcc 母相中に出現した 16 配位多面体は構造変化において維持されることから、R 構造の基本構造単位として同定されることが分かった。そこで本章では、始状態を bcc 構造から変化させた場合について、実際に 16 配位多面体が基本構造単位になり得るか否かについて検討した。取り上げた配位多面体構造は 16 配位多面体を含む α -Mn および R 構造、始状態は β -Mn 構造である。具体的には、Mn-Si 合金に存在する(β -Mn \rightarrow α -Mn + R)共析反応での(β -Mn \rightarrow α -Mn)および(β -Mn \rightarrow R)構造変化の結晶学的特徴および β -Mn 母相に現れる局所構造の解析を通して 16 配位多面体が配位多面体構造での共通する一つ基本構造単位になり得るか否かについて検討した。

図 5.1 には、Wieser らによって報告された Mn-Si 合金の高 Mn 組成域における平衡状態図を示している³⁷。エンド物質である金属 Mn は、最も複雑な結晶構造を有する元素の一つで、固相状態での温度低下により($\delta\rightarrow\gamma\rightarrow\beta\rightarrow\alpha$)の同素変態が生じる²⁸⁻³⁰。これら 4 つの相のうち、高温域に存在する δ および γ 相の結晶構造は、それぞれ通常の bcc および fcc 構造である。一方、低温域の α -Mn と β -Mn 相の結晶構造は、14 あるいは 16 配位多面体等を含む配位多面体構造であることが報告されている³¹⁻³⁴。これらの相に加え、高 Mn 組成域での興味深い特徴は、例えば 4 章で扱った配位多面体構造を有する R 相が 13at.%Si 組成付近に存在す

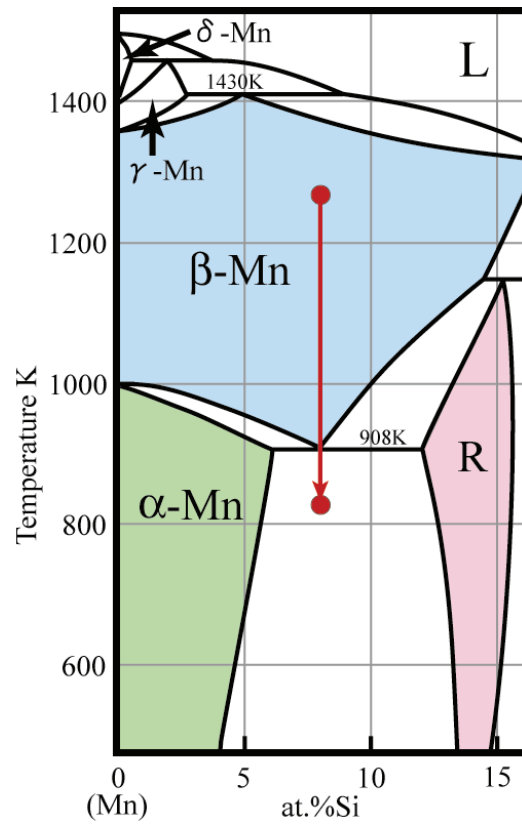


図 5.1 Mn-Si 合金の平衡状態図

ることである³⁵⁻³⁶。特に Mn-Si 合金の 8at.%Si 組成付近には、これら配位多面体構造間の構造変化を伴う ($\beta\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn} + \text{R}$) 共析反応が存在している³⁷。本章では Mn-Si 合金での ($\beta\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn} + \text{R}$) 共析反応を利用して、 $\alpha\text{-Mn}$ および R 構造での基本構造単位の同定を行なった。

図 5.2 には、($\beta\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn} + \text{R}$) 共析反応での始状態である $\beta\text{-Mn}$ 構造の $[110]_{\beta}$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$ 、 $[0\bar{1}1]_{\beta}$ 、および $[111]_{\beta}$ 投影図を示している。立方晶系に属する $\beta\text{-Mn}$ 構造は、単位胞当たり 20 個の原子を含む配位多面体構造の一つである。その特徴は、構造解析がなされている金属 Mn の場合、原子サイトが Mn I と Mn II という 2 つのサイトから成ること、Mn I サイト周りには歪んだ 12 配位多面体、Mn II サイトの周りには 14 配位多面体が存在することである。また興味深い点として、構造中に二つの 14 配位多面体からなる多面体対を見て取ることができる。この多面体対において、一つの中心原子は一方の殻を形成する 14 個の原子の 1 つとなっていることも分かった。本研究では、この多面体対のことを侵入型 14 配位多面体対と呼ぶ。図 5.2 には、この侵入型 14 配位多面体対が色付きの領域として示されている。ここで多面体対での中心原子を結ぶ方向を結合方向とする時、図(a)と(a')および(b)と(b')には、具体的に、 $[112]_{\beta}$ と $[\bar{4}13]_{\beta}$ 方向を結合方向とする 2 種類の侵入型 14 配位多面体対が描かれている。また領域の色の違いは、多面体対の空間的な分布を理解するための視覚的な補助で、色分けされた多面体対自体に特別な意味はない。これらの模式図から分かるように、 $\beta\text{-Mn}$ 構造は侵入型配位多面体対の周期的な配列によって特徴付けられている。

図 5.3 には、立方晶系に属する $\alpha\text{-Mn}$ 構造の $[001]_{\alpha}$ と $[110]_{\alpha}$ 投影図、三方晶系の R 構造の $[\bar{1}\bar{1}00]_{\text{R}}$ と $[11\bar{2}0]_{\text{R}}$ 投影図、および両構造に存在する侵入型 16 配位多面体対を示している。ここで R 構造での方向および格子面は、三方晶系ではなく、六方晶系の立場で指数付けされている。まず $\alpha\text{-Mn}$ 構造の特徴は、単位胞中に 58 個の原子を含み、かつ配位多面体構造としては 12、13、および 16 配位多面体が存在することである。一方、単位胞中に 159 個の原子を含む R 構造には、12、14、15、および 16 配位多面体が含まれている。ここで $\alpha\text{-Mn}$ および R 構造

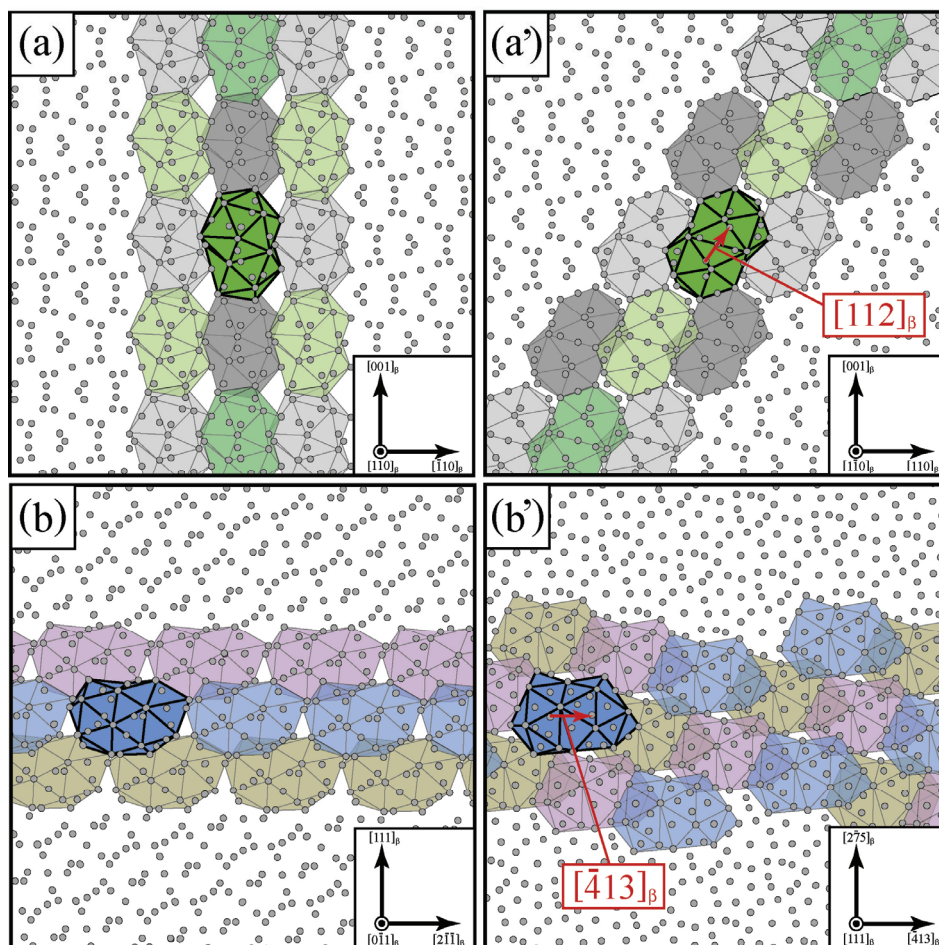


図 5.2 β -Mn 構造の(a) $[110]_{\beta}$ 、(a') $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$ 、(b) $[0\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$ 、および(b') $[111]_{\beta}$ 投影図。(a)と(a')および(b)と(b')には、それぞれ $[112]_{\beta}$ および $[\bar{4}13]_{\beta}$ 方向を結合方向に持つ侵入型 14 配位多面体対が色付き領域として描かれている。領域の色の相違は、侵入型 14 配位多面体対の空間的な配置を理解する為の視覚的な補助であり、それ以外の特別な意味を示していない点に注意する。

に存在する多くの多面体の中で、16 配位多面体は、 β -Mn 構造での 14 配位多面体のように、侵入型 16 配位多面体対として存在する。図の(a)と(a')および(b)(b')には、それぞれ α -Mn および R 構造での侵入型 16 配位多面体対が色付きの領域として示されている。また領域の色の相違は、図 5.2 と同様に、侵入型 16 配位多面体対の空間的な配置に関してその理解を助けるものであり、特に意味を持つものではない。これらの図から、実際、 α -Mn および R 構造は、共に侵入型 16 配位多面体対の周期的な配列によって特徴付けられていることが理解される。両構造での侵入型 16 配位多面体対の相違については、図(c)に太線で示されているように、多面体対を構成する二つの 16 配位多面体の接続の仕方である。

本章では、16 配位多面体が配位多面体構造での共通する基本構造単位の一つに成り得るかを検討するため、3 および 4 章の bcc 構造とは異なる始状態、すなわち β -Mn 構造からの α -Mn および R 構造の形成について、その結晶学的特徴を明らかにした。具体的には、Mn-Si 合金に存在する(β -Mn \rightarrow α -Mn+R)共析反応での(β -Mn \rightarrow α -Mn)および(β -Mn \rightarrow R)構造変化の特徴を、 β -Mn 母相での局所構造の解析を含め、その詳細を透過型電子顕微鏡で調べた。ここで上述したように、始状態とした β -Mn 構造は侵入型 14 配位多面体対の配列により、 α -Mn と R 構造には、侵入型 16 配位多面体対の周期的な配列が存在している。

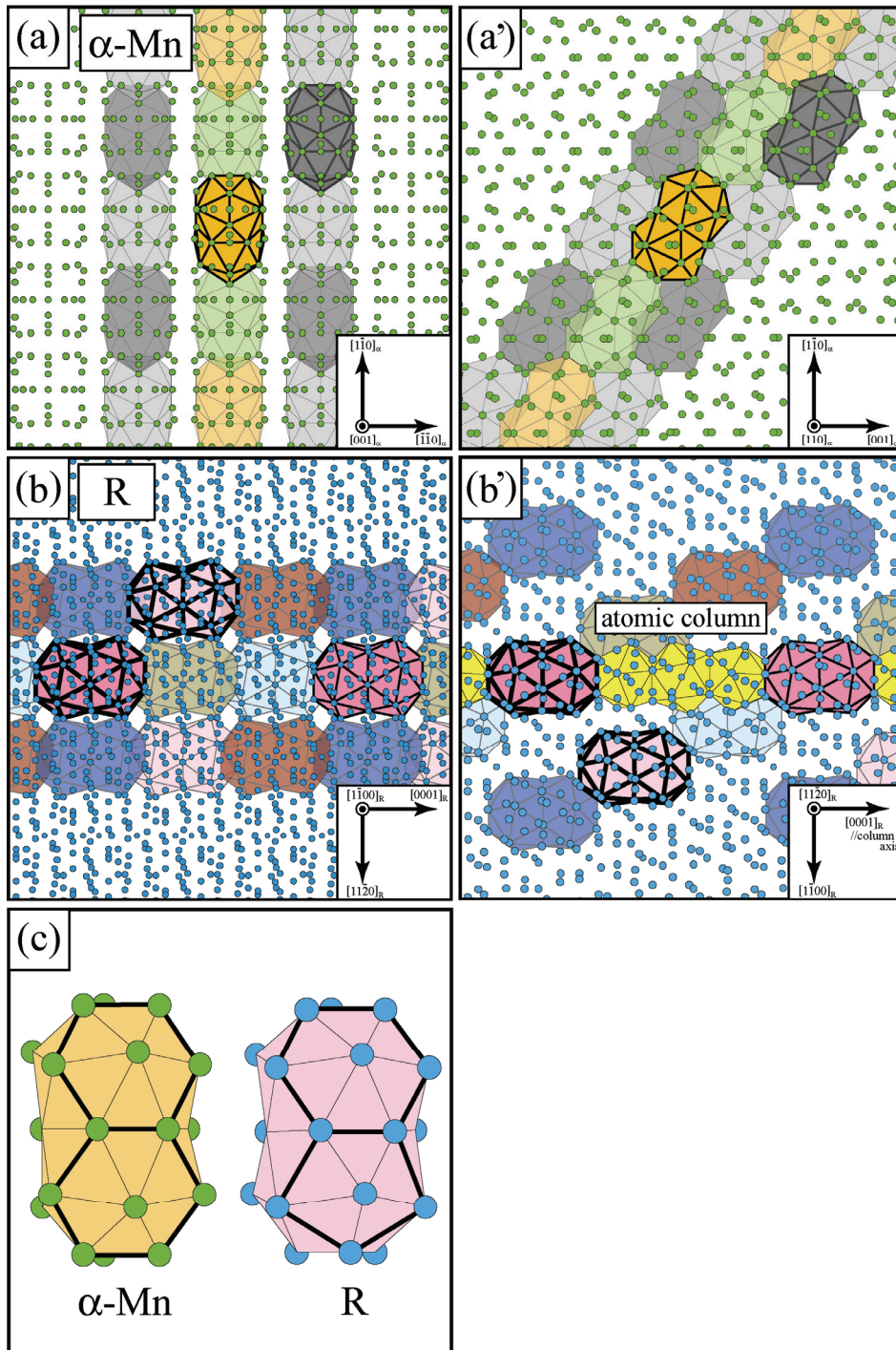


図 5.3 (a)[001]_α, (a')[110]_α, (b)[1100]_R, (b')[1120]_R 投影図。(a)と(a')および(b)と(b')には、α-Mn および R 構造に含まれる侵入型 16 配位多面体対の周期的な配列が色付きの領域としてそれぞれ描かれている。(c)には、α-Mn および R 構造に含まれる侵入型 16 配位多面体対がそれぞれ描かれている。

5.2 実験方法

実験に用いた Mn-(7, 8, 9, 10, 11)at.%Si 合金試料は、第 2 章「実験方法」で述べた手順に従って作製した。図 5.4 には、 $(\beta\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn} + \text{R})$ 共析反応での $(\beta\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn})$ および $(\beta\text{-Mn} \rightarrow \text{R})$ 構造変化を進行させるために行った熱処理の手順を示している。本実験では、まず準安定 $\beta\text{-Mn}$ 状態の合金試料を得るため、高周波溶解で作製した合金試料を石英管内に真空封入し、 $\beta\text{-Mn}$ 単相領域である 1273K で 24 時間の保持を行い、氷水中に急冷した。次に、 $(\beta\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn} + \text{R})$ 共析反応を進行させるための熱処理として、得られた準安定 $\beta\text{-Mn}$ 試料を再び真空封入し、 $(\alpha\text{-Mn} + \text{R})$ 二相領域である 873K において所定の時間保持した。図 5.5 には、熱処理によって出現した、各合金での状態を示している。図から、合金組成による違いはなく、1 時間および 3 時間保持試料は $(\beta\text{-Mn} + \alpha\text{-Mn} + \text{R})$ 三相状態、24 時間保持試料は平衡状態の $(\alpha\text{-Mn} + \text{R})$ 二相状態であることが分かった。ここで興味深い点は、30 分保持試料には、 $\beta\text{-Mn}$ 母相に加え、準安定析出物が存在することであるが。また $(\beta\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn})$ 構造変化の特徴は、主に Mn-(7, 8)at.%Si 合金試料を用いて、 $(\beta\text{-Mn} \rightarrow \text{R})$ 構造変化については、7at.%Si 組成を除く、Mn-(8, 9, 10, 11)-at.%Si 合金試料を実験に供した。観察は、イオンミリングで作製した試料を用いて室温で行った。使用した電子顕微鏡は、JEM-1010 と JEM-3010 型の透過型電子顕微鏡である。

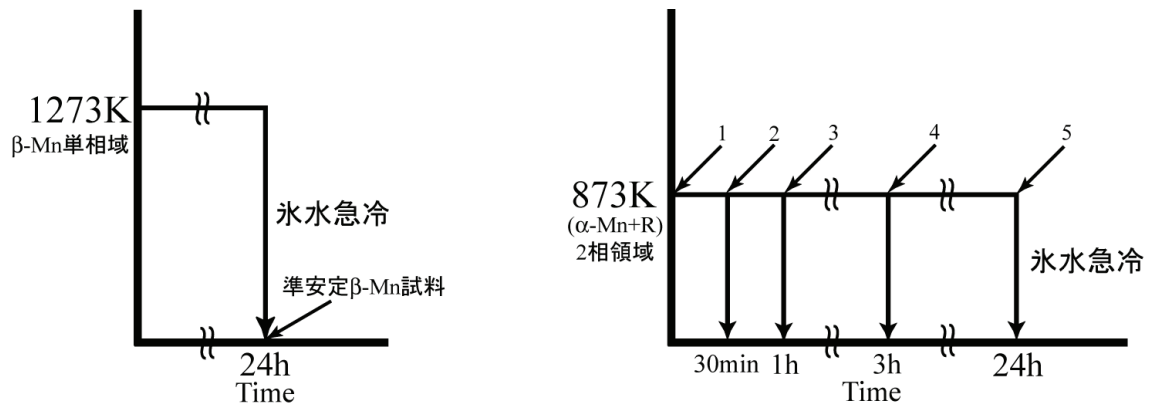


図 5.4 Mn-Si 合金試料の熱処理条件を示す模式図

	保持時間	試料の状態
1	0 min	β -Mn
2	30 min	(β -Mn+準安定領域)
3	1h	(β -Mn+ α -Mn+R)
4	3h	(β -Mn+ α -Mn+R)
5	24h	(α -Mn+R)

図 5.5 Mn-Si 合金試料の保持時間と試料の状態

5.3 実験結果

5.3.1 (β -Mn \rightarrow α -Mn)構造変化の結晶学的特徴

本章では、(β -Mn \rightarrow α -Mn + R)共析反応によって生じる構造変化の中で、まず (β -Mn \rightarrow α -Mn)変化に関して得られた結果を報告する。図 5.6 には、3 時間保持した Mn-7at.%Si 合金試料での(β -Mn + α -Mn)共存領域から得られた明視野像と対応する $[110]_{\beta}$ 電子回折図形を示している。像中には、境界によって分けられた 2 つの領域が存在し、特に左上の領域には複雑なコントラストが観察される。そこで対応する電子回折図形を解析した所、左上の領域は β -Mn 母相、もう一方は α -Mn 構造を有していることが分かった。ここで興味深い特徴は、複雑なコントラストが α -Mn 領域に観察されないことである。このことは、 β -Mn 母相の複雑なコントラストが、 α -Mn 構造の出現に直接関係していることを示唆している。

(β -Mn \rightarrow α -Mn)構造変化の全体の見通しを立てるため、(β -Mn + α -Mn)の共存状態を利用して、 α -Mn/ β -Mn 構造間の方位関係を決定した。図 5.7 は、3 時間保持した Mn-7at.%Si 合金試料から得られた電子回折図形である。回折図形(a)、(b)、および(c)での電子線の入射方向はそれぞれ $[110]_{\beta}$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$ 、および $[11\bar{2}]_{\beta}$ 方向である。これら回折図形には、共存状態であることを反映して、 α -Mn と β -Mn 構造による回折斑点が同じ回折図形中に存在している。ここで興味深い特徴は、一見すると回折図形(b)が α -Mn 構造による回折斑点のみから成るように思われることである。そこで他の回折図形を用いて逆格子を作成した結果、回折図形(b)では、両構造の回折斑点が重なり合って存在していることが分かった。このことは、両構造が単純な方位関係を持って共存していることを示している。得られた方位関係は、実際、 $(110)_{\beta} // (002)_{\alpha}$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta} // [110]_{\alpha}$ という非常に単純なものであった。さらに回折図形(b)から、 α -Mn と β -Mn 構造の格子定数を a_{α} と a_{β} とすると、 $a_{\alpha} = \sqrt{2}a_{\beta}$ の関係も導かれる。関係式 $a_{\alpha}/a_{\beta} = \sqrt{2}$ は、構造解析で得られた格子定数 $a_{\alpha} = 0.884\text{nm}$ および $a_{\beta} = 0.625\text{nm}$ を用いて確認することができる。

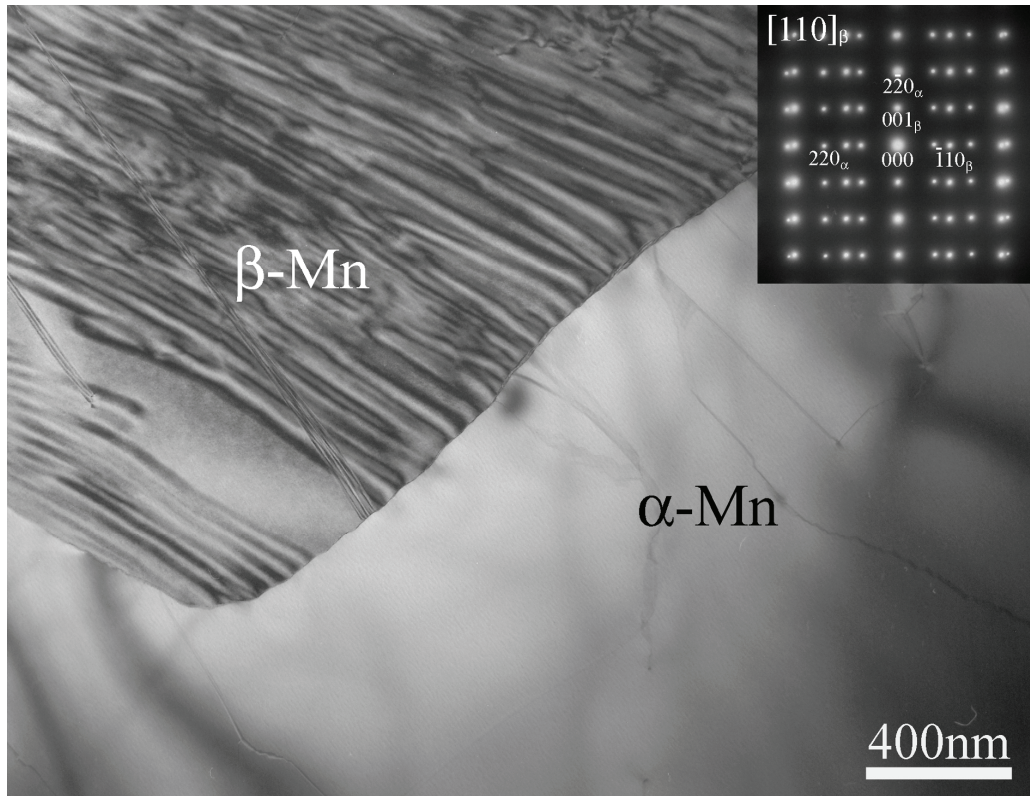


図 5.6 873K で 3 時間保持した Mn-7at.%Si 合金試料の(β -Mn + α -Mn)共存状態から得られた明視野像と対応する $[110]_{\beta}$ 電子回折図形。

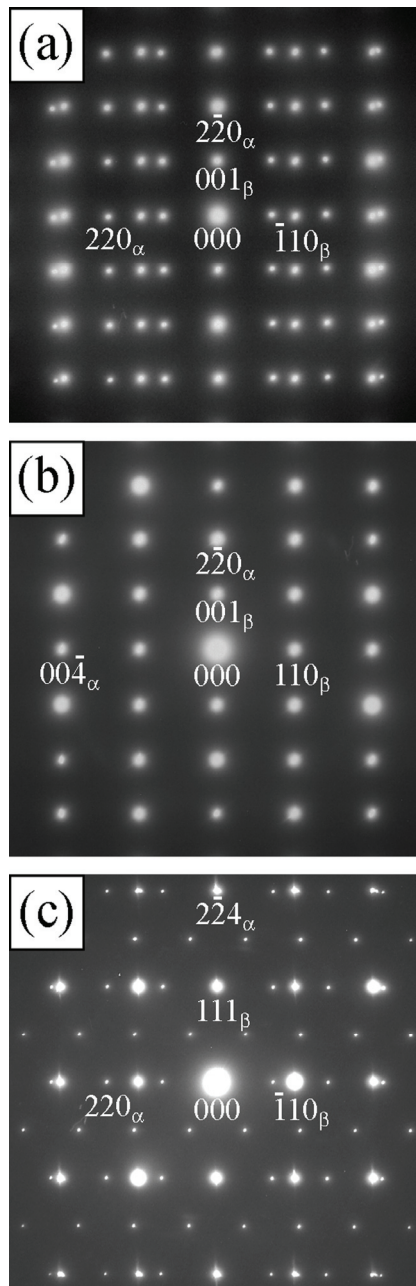


図 5.7 α -Mn 構造と β -Mn 構造の方位関係を示す 3 種類の電子回折図形。これらの電子回折図形は、873K で 3 時間保持した Mn-7at.%Si 合金試料の(β -Mn + α -Mn) 共存状態から撮影されたものである。(a)、(b)、および(c)の回折図形に対する電子線の入射方向は、それぞれ $[110]_{\beta}$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$ 、および $[11\bar{2}]_{\beta}$ 方向に平行である。これら電子回折図形の解析から、 β -Mn 構造と α -Mn 構造の方位関係は、 $(110)_{\beta} // (002)_{\alpha}$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta} // [110]_{\alpha}$ と決定される。

図 5.6 において示したように、示されている(β -Mn + α -Mn)共存状態の β -Mn 母相中には複雑なコントラストが観察され、これは(β -Mn \rightarrow α -Mn)構造変化に関係した構造欠陥であることが予想される。そこで我々は、 β -Mn 母相での局所構造の存在およびその特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。図 5.8 には、30 分間保持した Mn-7at.%Si 合金試料から得られた、 β -Mn 母相の明視野像、暗視野像、および対応する $[1\bar{1}0]_{\beta}$ 電子回折図形を示している。まず回折図形(b)には、 β -Mn 構造による回折斑点、 003_{β} 回折斑点等の禁制反射の回折斑点、および各回折斑点の周りに $[11\bar{1}]_{\beta}$ 方向に沿ったストリークが観察される。ここで、これらの禁制斑点は α -Mn 構造には存在する。一方、像(a) では $[112]_{\beta}$ 方向に沿った線状領域を観察することができる。すなわち、 α -Mn 構造で出現する禁制反射とストリークの存在は、像中の線状領域が α -Mn 構造の形成に関係した、 β -Mn 母相での局所構造であることを示唆している。このことを確かめるため、 β -Mn 構造の禁制反射である 003_{β} 回折斑点を用いて暗視野像(c)を撮影した。その結果、実際に線状領域は、明るいコントラストの領域として観察された。従って、(β -Mn \rightarrow α -Mn)構造変化は、 β -Mn 母相中に出現した局所構造の発達を通して理解されることになる。

β -Mn 母相中に線状領域として出現した局所構造の特徴を理解するために、その高分解能像を撮影した。図 5.9(a)、(b)、および(c)には、30 分保持した Mn-7at.%Si 合金試料での線状領域を含む、 β -Mn 母相の明視野像、高分解能像、および計算像を示している。明視野像中の挿入図は対応する $[1\bar{1}0]_{\beta}$ 電子回折図形、高分解能像(b)は明視野像(a)の赤線で囲った領域から得られている。まず明視野像(a)において、線状領域は暗いコントラスト領域として観察され、回折図形には、対応して β -Mn 構造の禁制斑点およびストリークが存在している。その特徴は、 β -Mn 母相と線状領域が不明瞭な界面を持つことである。次に高分解能像(b)に注目した所、輝点の配列は観察されるものの、この像から β -Mn 母相と線状領域内の原子配列の特徴を理解できないことが分かった。そこで 3 章の場合と同様に、高分解能像に含まれるフーリエ成分を制限することにより、これら領域の原子配

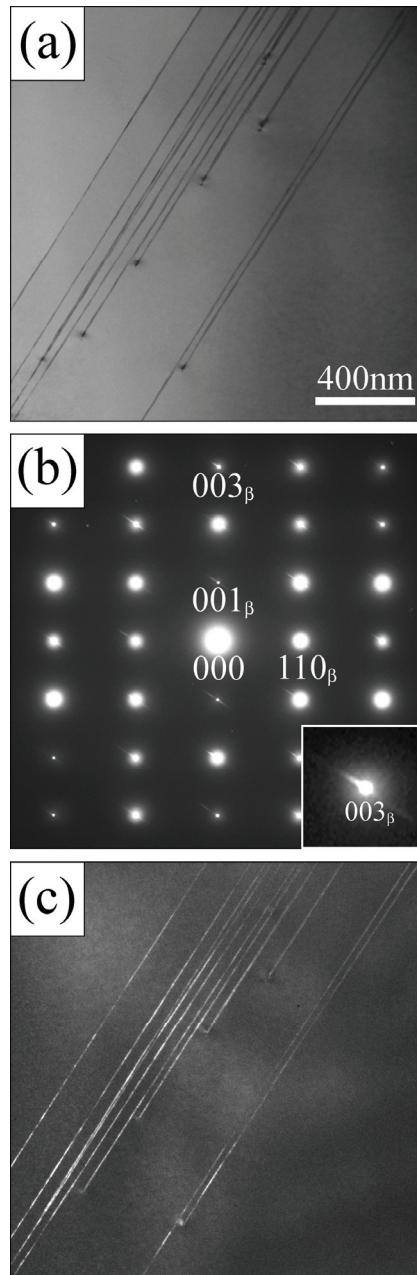


図 5.8 (β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)構造変化の準安定領域を含む β -Mn 領域から得られた(a)明視野像、(b)[$1\bar{1}0$] $_{\beta}$ 電子回折図形、(c)003 $_{\beta}$ 暗視野像。これらの写真は、873K で 30 分間保持した Mn-7at.%Si 合金試料から撮影されたものである。また(c)に示されている暗視野像の撮影に用いられた 003 $_{\beta}$ 回折斑点は、 β -Mn 構造の禁制反射である。(a)において黒い線状領域は、(β -Mn \rightarrow α -Mn)構造変化の初期段階に関係した準安定領域である。

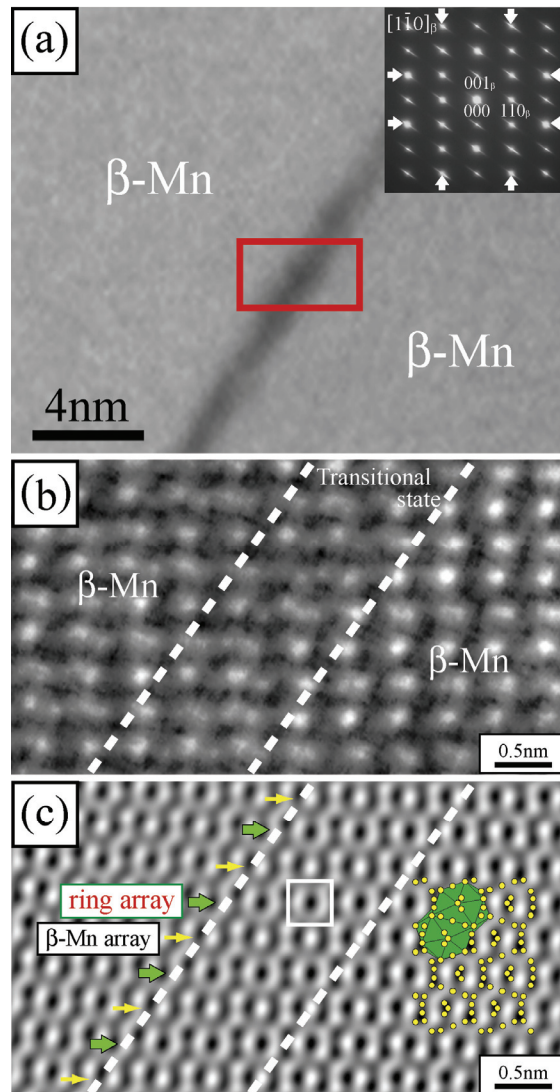


図 5.9 (β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)構造変化の初期段階を示す(a)明視野像、(b) $[1\bar{1}0]_{\beta}$ 高分解能像、および(c)対応する計算像。これらの写真は、873K で 30 分間保持した Mn-7at.%Si 合金試料から撮影されたものである。高分解能像の撮影に用いられたデフォーカス量と試料の厚さは、それぞれ80nm および 10nm と見積もられた。(c)は、 $[1\bar{1}0]_{\beta}$ 電子回折図形において白矢印で指し示されている 8 個の回折斑点を用いて、高分解能像から再現された計算像である。また計算像に描かれている黄色い球と緑色の領域は、 β -Mn 構造の $[1\bar{1}0]_{\beta}$ 方向の投影原子、および $[112]_{\beta}$ 方向に結合した侵入型 14 配位多面体対である。

列について、その解析に必要な情報を引き出すことを試みた。具体的には、回折図形中に白矢印で示す回折斑点を用いて、高分解能像(b)から計算像(c)を作成した。得られた計算像の線状領域は、実際、特徴的なコントラストが示すことが明らかとなった。

線状領域の特徴的なコントラストを生む原子配列の特徴を理解するために、 β -Mn 母相を利用して、構造が確立されている β -Mn 構造と計算像のコントラストを比較した。具体的には、緑色の領域として示す侵入型 14 配位多面体対の $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$ 投影図と β -Mn 母相の計算像でのコントラストを重ね合わせることにより検討した。その結果、 β -Mn 母相での暗いコントラスト領域は、基本的に、投影原子位置が密に分布している領域であることが分かった。そこで、この対応を踏まえ、線状領域のコントラストに注目した所、計算像(c)の白線で囲った領域に示すように、直径約 0.3nm の明るいリング状コントラストが存在し、3 個のリングが、緑矢印の $[110]_{\beta}$ 方向に沿って配列している様子が観察される。本研究では、この明るいリングの配列をリング列、残った β -Mn 構造のコントラスト列を β -Mn 列と呼ぶことにする。すなわち、 β -Mn 母相での局所構造は、緑および色矢印で示すように、 $[001]_{\beta}$ 方向に沿ったリング列と β -Mn 列の交互配列によって特徴付けられることが理解される。

(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)構造変化での β -Mn 母相に出現した局所構造の発達の様子を明らかにするために、 β -Mn 母相、線状領域での $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$ 計算像に観察されるコントラストを、 α -Mn 構造の $[110]_{\alpha}$ 計算像上でのコントラストを比較した。図 5.10 の (a)、(b)、および(c)には、始状態である β -Mn 母相、線状領域、および α -Mn 構造の計算像に加え、対応する電子回折図形、および β -Mn と α -Mn 構造に含まれる侵入型多面体対の投影図が示されている。 β -Mn 母相、線状領域、および α -Mn 構造での電子線の入射方向は、それぞれ $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$ 、 $[1\bar{1}0]_{\beta}$ 、と $[110]_{\alpha}$ 方向である。また α -Mn 構造の高分解能像は、150 時間保持した Mn-7at.%Si 合金試料から得られたもの、計算像(c)は、回折図形上の白矢印で示す回折斑点を用いて作成されている。まず α -Mn 構造での計算像(c)のコントラストを理解するため、オレンジ色

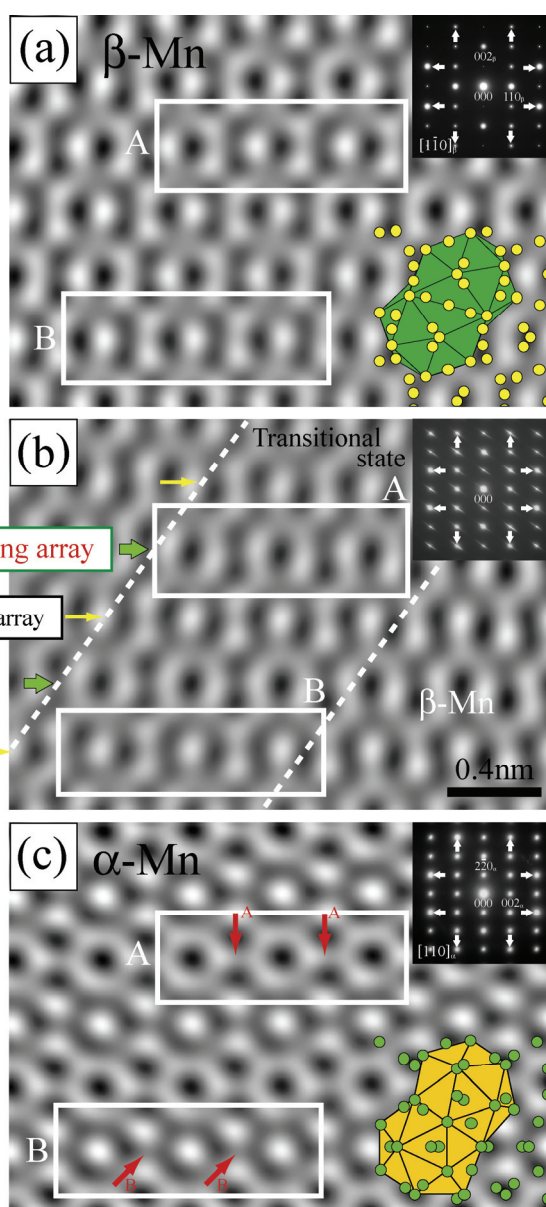


図 5.10 (β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)構造変化を示す 3 種類の計算像。(a)、(b)、および(c)は、構造変化の始状態である β -Mn 構造、準安定状態である線状領域、および平衡状態である α -Mn 構造の計算像である。図中には、対応する電子回折図形、および β -Mn と α -Mn 構造の投影図が描かれている。平衡状態 α -Mn 構造の計算像は、873K で 150 時間の保持を施した Mn-7at.%Si 合金試料の α -Mn 相から撮影されたものである。(c)を得る為に用いられた高分解能像のデフォーカス量および試料の厚さは、それぞれ-80nm および 10nm と見積もられた。(a)に描かれている黄色い球および緑色の領域は、 β -Mn 構造の $[1\bar{1}0]_{\beta}$ 方向の投影原子および侵入型 14 配位多面体対である。一方で(c)に描かれている緑色の球およびオレンジ色の領域は、 α -Mn 構造の $[110]_{\alpha}$ 方向の投影原子および侵入型 16 配位多面体対である。

の領域で示した侵入型 16 配位多面体対とコントラストを比較した所、 β -Mn 構造の場合と同様に、計算像の暗いコントラスト領域は、投影された原子位置が密に分布した領域であることが確認された。そこで、この事実を基に、計算像(a), (b), および(c)に観察されるコントラストの特徴を検討した。その結果、 β -Mn 母相から線状領域へのコントラストの変化は、(b)の白い長方形 A の領域に見られる、 $[110]_{\beta}$ 方向に沿って配列する明るいリング列の形成であることが明らかとなった。一方、線状領域から α -Mn 構造へのコントラストの変化は、以下の 3 つの過程を含んでいることが示された。第 1 の過程は、(c)の赤矢印 A によって示す、リング列での隣り合うリングを結ぶ明るいコントラスト線の出現である。第 2 および第 3 の過程については、(c)の白い長方形 B の領域に見られる、 β -Mn 列での暗いリングの形成、ならびに隣り合う暗いリング間を結ぶ暗いコントラスト線(赤矢印 B)の出現として理解される。結局、これらコントラスト変化は、(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)構造変化が、 β -Mn 母相に出現した局所構造を出発状態として、連続的かつ単純な原子変位によって進行していることを示唆している。

5.3.2 (β -Mn \rightarrow R)構造変化の結晶学的特徴

(β -Mn \rightarrow R)構造変化の結晶学的特徴は Mn-(8, 9, 10, 11)at.%Si 合金試料を用いて明らかにした。本研究でも、(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)構造変化の場合と同様に、(β -Mn \rightarrow R)構造変化の全体の見通しを立てるため、最初に、 β -Mn/R 構造間の方位関係を調べた。この際、R 構造に含まれる原子コラムのコラム軸、すなわち $[0001]_R$ 方向に平行な β -Mn 構造での結晶方位に注目した。その結果、 β -Mn/R 構造間において 3 種類の方位関係の存在が明らかとなった。本研究では、これらの方位関係を R1、R2、および R3 と呼ぶ。実際、方位関係 R1、R2、および R3 において、R 構造の $[0001]_R$ 方向に平行な方向は、それぞれ β -Mn 構造の $\langle 134 \rangle_\beta$ 、 $\langle 120 \rangle_\beta$ 、および $\langle 130 \rangle_\beta$ 方向であることが分かった。さらに、方位関係 R2 および R3 は高 Si 組成領域において出現すること、3 種類の方位関係の観察される頻度はおよそ R1:R2:R3 = 70:15:15 であることも示された。ここでは、この出現比率を踏まえ、方位関係 R1 を主方位関係、方位関係 R2 と R3 を副方位関係とした。

得られた実験結果の中で、主方位関係 R1 を結果した(β -Mn \rightarrow R)構造変化の特徴から報告する。図 5.11 には、3 時間保持した Mn-11at.%Si 合金試料から得られた、主方位関係 R1 を示す(β -Mn + R)共存状態の電子回折図形と対応する明視野像を示している。回折図形(b)、(c)、および(d)での電子線の入射方向はそれぞれ $[111]_\beta$ 、 $[1\bar{1}0]_\beta$ 、および $[2\bar{1}\bar{1}]_\beta$ 方向、像は $[111]_\beta$ 入射を用いて撮影している。像中には、白線で示す境界によって分けられた 2 つの領域が存在し、下側の領域は比較的均一なコントラストを示しているものの、上側の領域内には、複雑なコントラストが観察される。回折図形の解析の結果、上・下側の領域は、それぞれ R および β -Mn 構造を有することが確認された。このことから複雑なコントラストは、構造変化によって生じた R 相析出物に出現していることが分った。また、得られた回折図形から決定した主方位関係 R1 は、 $(0\bar{1}1)_\beta // (2\bar{2}01)_R$ 、 $[111]_\beta // [11\bar{2}0]_R$ であること、よって R 構造での $[0001]_R$ コラム軸方向は β -Mn 構造の $[\bar{4}13]_\beta$ 方向にほぼ平行なものであることが明らかとなった。実は正確に言うと、R 構造

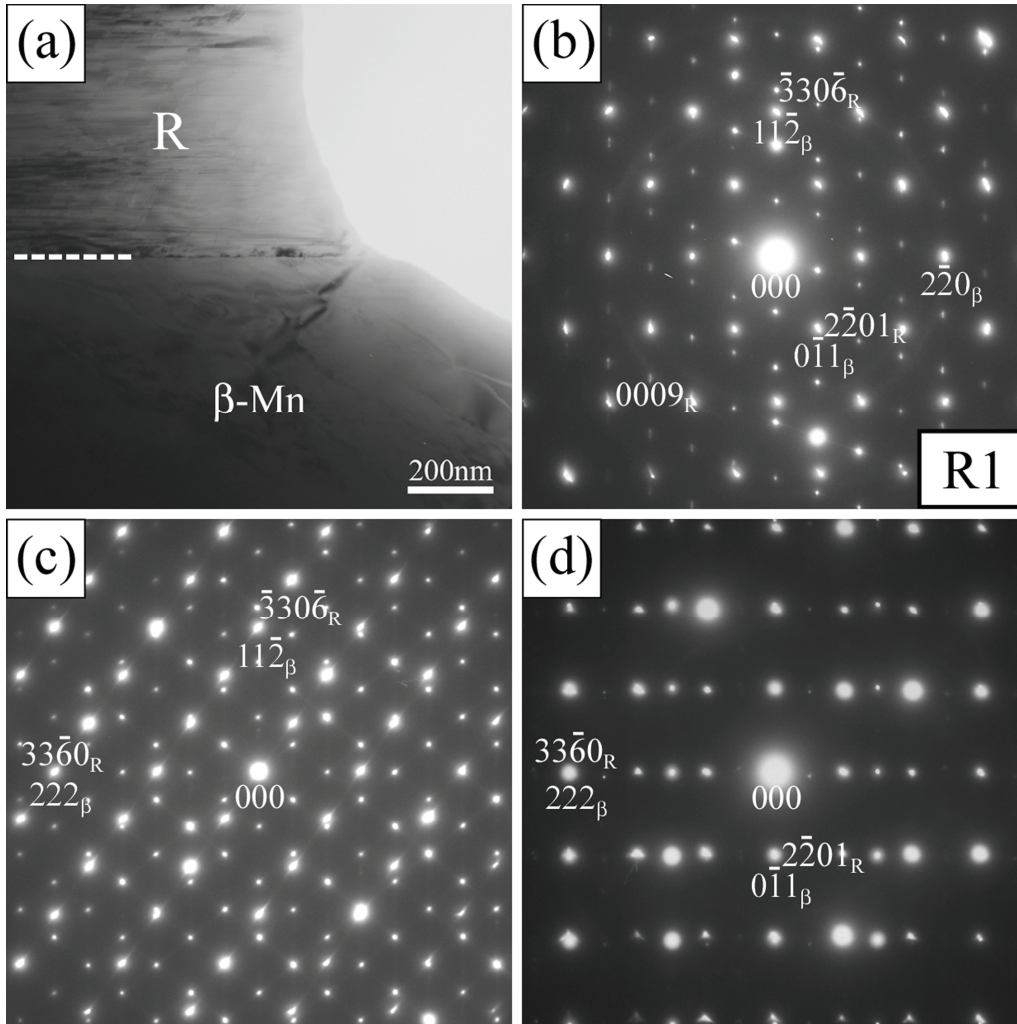


図 5.11 873K で 3 時間保持した Mn-11at.%Si 合金試料の(β -Mn + R)共存状態から得られた明視野像と 3 種類の電子回折図形。(b), (c), (d)における電子線の入射方向は、 $[111]_{\beta}$ 、 $[1\bar{1}0]_{\beta}$ 、および $[2\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$ 方向に平行であり、(a)に示されている明視野像は、 $[111]_{\beta}$ 方向を用いて撮影したものである。明視野像中の点線は、 β -Mn 領域と R 相析出物の界面である。これら電子回折図形から、 β -Mn 構造と R 構造の主方位関係である R1 は、 $(0\bar{1}1)_{\beta} // (2\bar{2}01)_{\text{R}}$ および $[111]_{\beta} // [11\bar{2}0]_{\text{R}}$ と決定される。

の $[0001]_R$ コラム軸方向は β -Mn 構造での低次の結晶学的方向ではない。このことは、原子コラムの形成が R 構造での基本構造単位の形成とは直接関係はなく、原子コラムよりも小さい構造単位の形成が本質的な役割を担っている可能性がある。

図 5.12 には、副方位関係 R2 と R3 を示す電子回折図形と対応するステレオ図を示している。回折図形は、3 時間保持した Mn-11at.%Si 合金試料の(β -Mn + R) 共存領域から得られたものである。これら回折図形とステレオ図から、方位関係 R2 に対して $(030)_\beta // (4\bar{4}0\bar{4})_R$ 、 $[001]_\beta // [11\bar{2}0]_R$ および関係 R3 では $(\bar{1}01)_\beta // (11\bar{2}\bar{3})_R$ 、 $[232]_\beta // [10\bar{1}2]_R$ を得ることができた。ここで副方位関係 R2 と R3 での $[0001]_R$ コラム軸方向は、それぞれステレオ図に赤い円で囲った $[2\bar{1}0]_\beta$ と $[310]_\beta$ 方向にほぼ平行である。すなわち、副方位関係 R2 および R3 での $[0001]_R$ コラム軸方向は、 β -Mn 構造の低次の結晶方位となっており、主方位関係 R1 とは異なることが明らかとなった。

上述したように、主方位関係 R1 での(β -Mn \rightarrow R)構造変化では、R 相析出物内に複雑なコントラストが観察される。実は、このコントラストの出現は方位関係 R1、R2、および R3 に共通した特徴の一つである。そこで、このコントラストの起源を明らかにするため、主方位関係 R1 の場合での、短時間保持した合金試料の高分解能像を撮影した。図 5.13(a)、(b)、および(c)には、1 時間保持した Mn-11at.%Si 合金試料の明視野像、高分解能像、計算像、さらに挿入図として対応する $[111]_\beta$ 電子回折図形が示されている。明視野像(a)の中央には、 β -Mn 領域に挟まれたバンド状の R 相析出物が観察され、対応する回折図形から、 β -Mn/R 構造間の方位関係は、主方位関係 R1 を満たすことが確認される。一方、高分解能像(b)は、明視野像(a)中の赤線で囲まれた共存領域から撮影されたもので、R 析出物内には、輝点の配列が明瞭に観察される。また β -Mn 母相には、 $[111]_\beta$ 方向が三回軸であることを反映して、三角形状の規則正しい輝点の配列が認められる。ここで R 析出物内に輝点の配列が観察されるものの、この高分解能像を用いて、析出物の原子配列を理解することは困難である。そこで前節の場合と

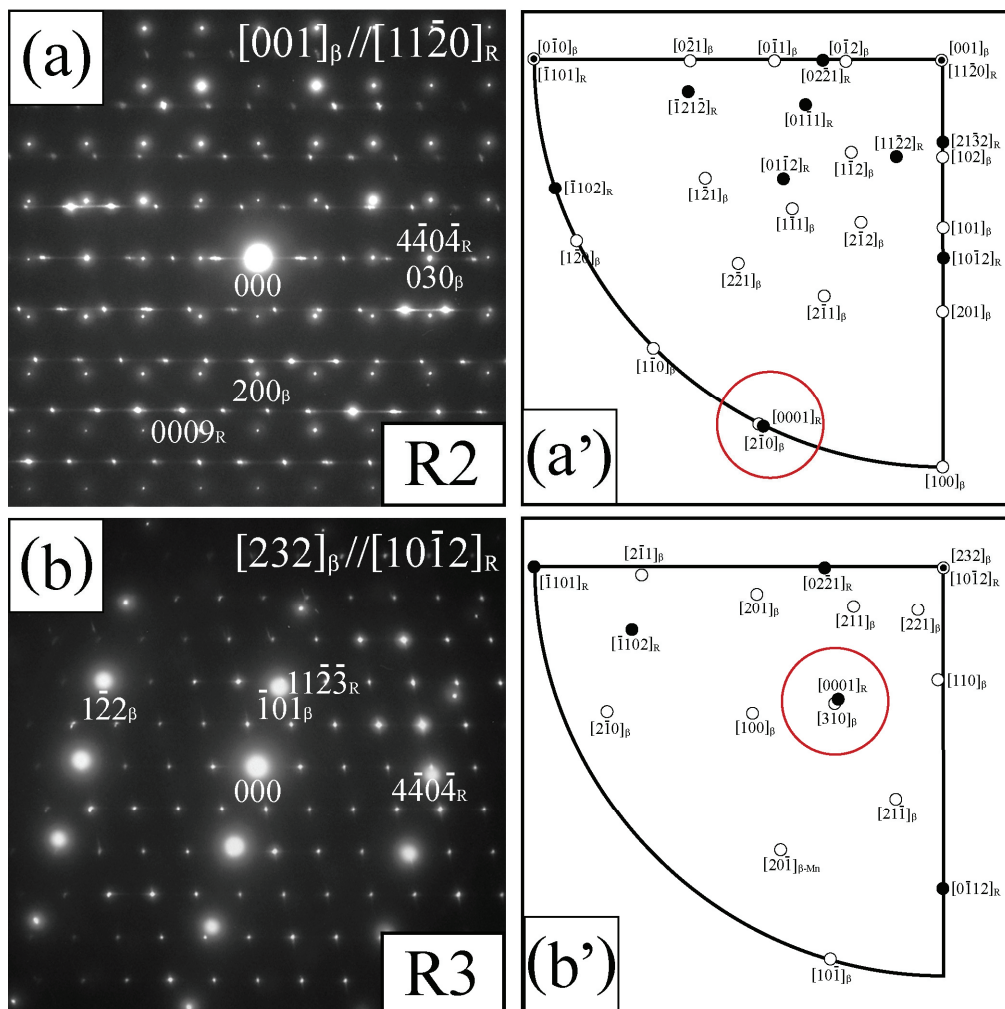


図 5.12 β -Mn 構造と R 構造の副方位関係 R2 および R3 を示す電子回折図形、および対応するステレオ図。これら電子回折図形は、873K で 3 時間保持した Mn-11at.%Si 合金試料の(β -Mn + R)共存状態においてから撮影されたものである。(a)および(b)の電子線の入射方向は、それぞれ $[001]_{\beta}$ および $[232]_{\beta}$ 方向に平行である。副方位関係 R2 および R3 の場合、ステレオ図中において赤丸で示されているように、R 構造の $[0001]_R$ コラム軸方向に対して、それぞれ $[2\bar{1}0]_{\beta}$ および $[310]_{\beta}$ 方がほぼ平行である。

同様に、フーリエ成分を制限した計算像を用いて、原子配列に関する情報の収集を試みた。

図 5.13(c)には、回折図形中に白矢印で示す回折斑点を用いて、高分解能像(b)から作成した計算像(c)を示している。像中の析出物内には、周期的な輝点の配列が明瞭に観察される。その特徴は、析出物が黒線で示す境界によって分けられた、ナノスケール領域から成ることである。次に、析出物内に観察される輝点の起源を理解するため、挿入図で示した R 構造の $[11\bar{2}0]_R$ 投影図と輝点の配列を比較した。その結果、析出物内の輝点は、ピンク色の領域として示す侵入型 16 配位多面体対の位置に対応していることが分かった。すなわちナノスケール領域は、原子コラムというより、侵入型 16 配位多面体対(ピンク色)と 12 配位多面体(黄色)から成る領域が、局所的に形成されたものとして理解することができる。このことは、Fe-Mo 合金の(bcc→R)構造変化で見出されたナノ原子コラム分域構造が(β-Mn→R)構造変化でも出現すること、ここで観察された析出物は、R 相析出物というより準安定析出物であることを示している。よって黒い曲線で示す境界は、侵入型 16 配位多面体対の配列に関する out-of-phase 境界であることが理解される。

第 4 章で述べたように、ナノ原子コラム分域構造から R 構造への構造変化は、ナノスケール領域を分ける out-of-phase 境界の消失によって生じる。そこで(β-Mn → R)構造変化においても、この構造変化を確認するために、平衡状態(α-Mn+R)と同定される 150 時間保持した Mn-11at.%Si 合金試料の高分解能像を撮影した。図 5.14 には、撮影した高分解能像から作成した R 相析出物の計算像と対応する $[11\bar{2}0]_R$ 電子回折図形を示している。また計算像の拡大図と R 構造の $[11\bar{2}0]_R$ 投影図を挿入図に、計算像の作成に用いた回折斑点は回折図形中の白矢印で示している。計算像中には、一部 out-of-phase 境界が残存しているものの、広い領域に渡って、侵入型 16 配位多面体対を示す輝点の規則正しい配列が明瞭に観察される。ここで out-of-phase 境界の残存は、言い換えれば、R 構造がナノ原子コラム分域構造から形成されたことの直接的な証拠である。結局、始状態

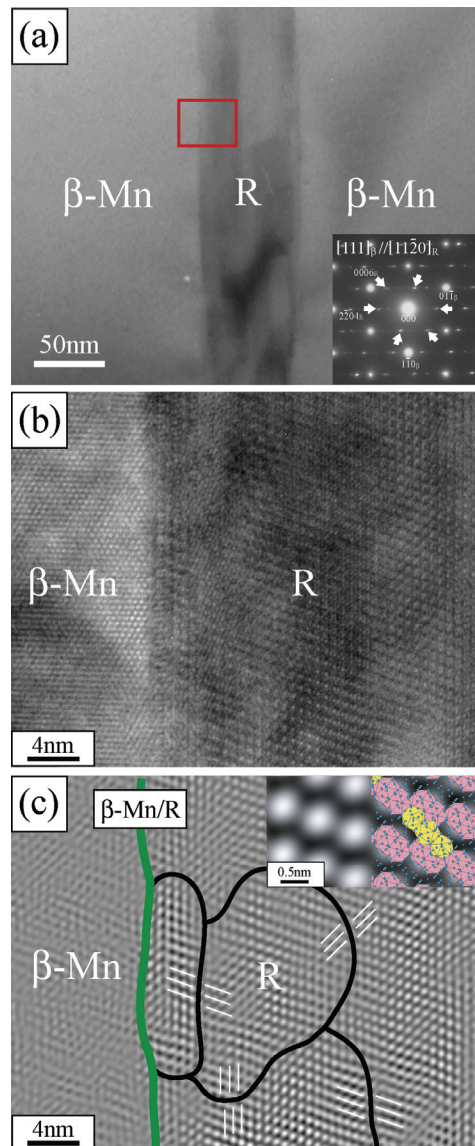


図 5.13 方位関係 R1 を持つ(β -Mn + R)共存状態から得られた(a)明視野像、(b)高分解能像、および(c)対応する計算像。これらの写真は、873K で1時間保持した Mn-11at.%Si 合金試料から得られたものである。(a)の明視野像は、 $[111]_{\beta}$ 方向から撮影されたものである。(c)は、明視野像に挿入されている $[111]_{\beta}$ 電子回折図形中の白矢印で指し示されている6個の回折斑点を用いて得られた高分解能像の計算像である。また(c)には、計算像の拡大図およびR構造の $[11\bar{2}]_R$ 投影図が挿入されている。計算像に描かれている黒線および緑線は、ナノサイズの分域間を区切る out-of-phase 境界、および β -Mn 母相と R 相析出物の界面である。また黒線付近に描かれている細い白線は、輝点の周期的な配列に対する位相シフトが観察される部分を示している。

を bcc 構造から β -Mn 構造へ変えた場合でも構造変化に変化はなく、このため R 構造の基本構造単位は 16 配位多面体であることが結論される。

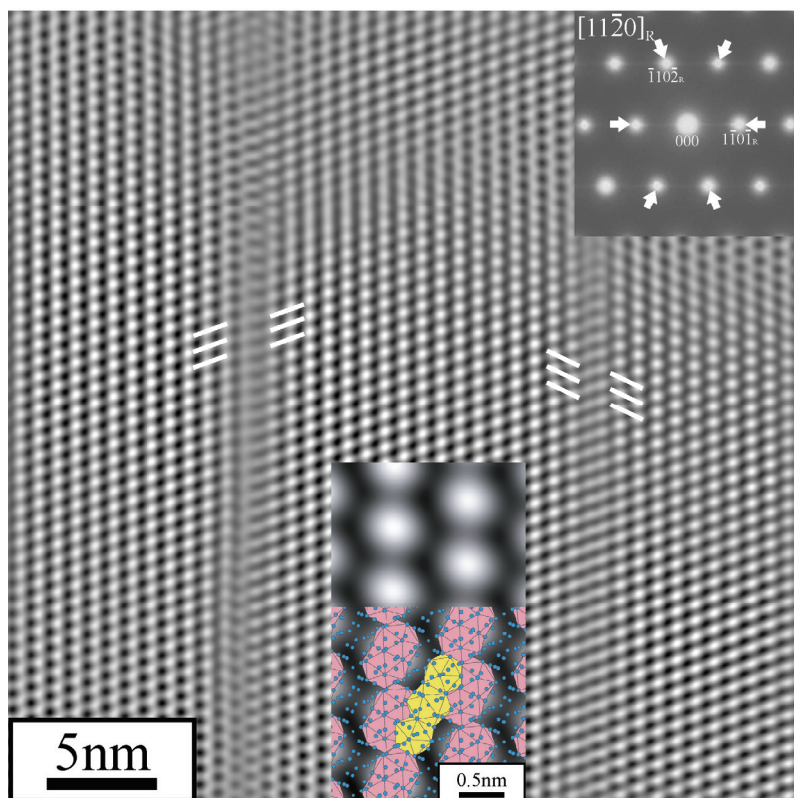


図 5.14 873K で 150 時間保持した Mn-11at.%Si 合金試料の(α -Mn+R) 共存状態から得られた R 構造の計算像、および対応する $[11\bar{2}0]_R$ 電子回折図形。もう一つの挿入図は、拡大された計算像および R 構造の $[11\bar{2}0]_R$ 投影図である。この計算像は、 $[11\bar{2}0]_R$ 電子回折図形の白矢印で指し示されている 6 個の回折斑点を用いて、高分解能像から再現されたものである。観察される輝点の配列は、R 構造に含まれる侵入型 16 配位多面体対の配列に対応する。また白線部分は、R 構造への発達の際に残留した位相シフトである。

5.4 考察

本章では、16 配位多面体が、配位多面体構造での基本構造単位の一つに成り得るかを検討するため、 β -Mn 構造を始状態とした時の α -Mn と R 構造の形成過程の詳細を明らかにした。具体的には、Mn-Si 合金の(β -Mn \rightarrow α -Mn + R)共析反応における (β -Mn \rightarrow α -Mn)と(β -Mn \rightarrow R)構造変化を利用して、 β -Mn 母相での局所構造およびこれら構造変化での結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。その結果、(β -Mn \rightarrow α -Mn)構造変化は局所的かつ単純な原子変位によって生じていることが分かった。一方、(β -Mn \rightarrow R)構造変化では、まず準安定析出物にナノ原子コラム分域構造が出現し、その後、分域構造中に存在する out-of-phase 境界の消滅を通して R 構造へと変化した。ここで注目すべき特徴は、ナノスケール分域内が侵入型 16 配位多面体対と 12 配位多面体から成ることである。そこで本考察では、16 配位多面体が、実際、 α -Mn と R 構造での基本構造単位に成り得るかどうかを理解するため、本研究で得られた実験結果を基に β -Mn、 α -Mn、および R 構造間の結晶学的特徴を検討した。具体的な検討課題は、以下の通りである。

- (1) α -Mn と R 構造での侵入型 16 配位多面体対と結晶学的な相関を持つ β -Mn 構造での構造単位の見直し。
- (2) (β -Mn \rightarrow α -Mn)構造変化での侵入型 16 配位多面体対の形成時における原子変位の特徴。
- (3) (β -Mn \rightarrow α -Mn)構造変化における侵入型 16 配位多面体対の形成過程
- (4) α -Mn と R 構造に存在する侵入型 16 配位多面体対の評価。

また、高 Si 組成域で見出される副方位関係 R2 および R3 に関しても、主方位関係の場合と同様に、(β -Mn \rightarrow R)構造変化において互いに変換する構造単位の同定を行った。

検討課題(1)では、得られた β -Mn/ α -Mn および β -Mn/R 構造間の方位関係を基に、 α -Mn および R 構造での侵入型 16 配位多面体対へと変換する、 β -Mn 構造で

の構造単位を決定した。また R 構造については、3 つの方位関係のうち、主方位関係 R1 についても同様な検討を行った。ここでは、まず検討を行うため、侵入型 16 配位多面体対を構成する二つの多面体の中心原子に注目し、この中心原子間の方向を結合方向と定義した。すると β -Mn/ α -Mn 構造間の方位関係 $(110)_\beta // (002)_\alpha$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]_\beta // [110]_\alpha$ から、 α -Mn 構造における侵入型 16 配位多面体対の結合方向、すなわち $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\alpha$ 方向は、 β -Mn 構造の $[112]_\beta$ 方向になることが分かった。さらに R 構造での主方位関係 R1 の場合、コラム軸方向に平行な侵入型 16 配位多面体対の $[0001]_R$ 結合方向は β -Mn 構造での $[\bar{4}13]_\beta$ 方向となった。本研究では、結合方向に加え、 α -Mn および R 構造の結晶学的データを用いて、中心原子間のボンド長も評価し、 α -Mn 構造では約 0.280nm、R 構造では約 0.284nm を得た。そこで得られた結合方向とボンド長を基に、侵入型 16 配位多面体対へと変換する、 β -Mn 構造の構造単位を決定した。その結果、 β -Mn 構造に存在する 2 種類の侵入型 14 配位多面体対が構造単位として同定できることが分かった。ここで、一つの侵入型 14 配位多面体対の結合方向とボンド長は $[112]_\beta$ 方向と約 0.268nm、もう一方は $[\bar{4}13]_\beta$ 方向および約 0.264nm である。実は、この 2 種類の侵入型 14 配位多面体対は、すでに図 5.2(a)と(a')および(b)と(b')に示したものである。結局、これら結果は、(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)と(β -Mn \rightarrow R)構造変化が侵入型 14 配位多面体対から侵入型 16 配位多面体対への変換として理解できることを示している。また α -Mn と R 構造での侵入型 16 配位多面体対の相違は、異なる侵入型 14 配位多面体対から形成されたことによる可能性がある。

(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)と(β -Mn \rightarrow R)構造変化は、共に侵入型 14 配位多面体対から侵入型 16 配位多面体対への変換によって特徴付けられていることが分かった。そこで決定した方位関係を用いて、検討課題(2)である配位多面体対間の変換の際に生じる原子変位を検討した。具体的には、得られた方位関係と報告されている β -Mn および α -Mn 構造での原子位置の比較を通して、原子変位を決定した。図 5.15 には、まず(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)構造変化について決定した侵入型配位多面体間の原子変位を示している。図中の点線および実線は、 β -Mn 構造の侵入型 14 配位

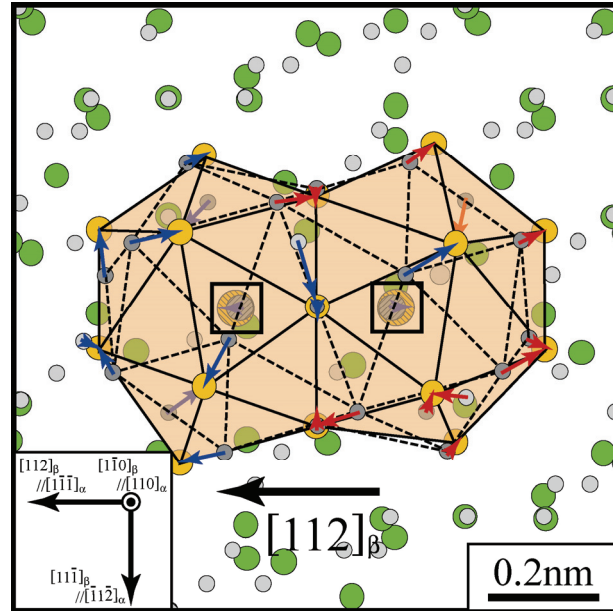


図 5.15 $(\beta\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn})$ 構造変化の際に生じる $\beta\text{-Mn}$ 構造の $[112]_{\beta}$ 方向に結合した侵入型 14 配位多面体対から $\alpha\text{-Mn}$ 構造の侵入型 16 配位多面体対への原子変位を示す模式図。 $\beta\text{-Mn}$ 構造の侵入型 14 配位多面体対および $\alpha\text{-Mn}$ 構造の侵入型 16 配位多面体対は、それぞれ点線および実線を用いて描かれている。また $\beta\text{-Mn}$ 構造および $\alpha\text{-Mn}$ 構造の投影原子は、灰色および緑色の球で描かれている。一方でオレンジ色の球は、 $\alpha\text{-Mn}$ 構造の侵入型 16 配位多面体対の原子である。配位多面体対の変換の際に生じる原子変位の特徴は、赤矢印の原子変位が、青矢印のものよりも先に生じることである。

多面体対および α -Mn 構造での侵入型 16 配位多面体対、青および赤矢印は、決定した原子変位である。図から、配位多面体対の変換の際に生じる原子変位は局所的かつ単純なものであることが理解される。特に注目すべき特徴は、黒線で囲った二つの中心原子が、変換に際してほとんど変位していないことである。すなわち決定した原子変位から分かるように、 β -Mn 構造の侵入型 14 配位多面体対と α -Mn 構造の侵入型 16 配位多面体対での原子位置の間には完全な 1 対 1 対応が存在している。

図 5.15 に示した配位多面体間の原子変位および図 5.10 でのコントラスト変化を基に、検討課題(3)である、侵入型 14 配位多面体対から侵入型 16 配位多面体対への形成過程の特徴について検討した。図 5.10 で述べたように、配位多面体対間の変換の際に生じるコントラスト変化は、大きく 2 つの段階から成る。第 1 段階での変化は明るいリング状コントラストの出現、第 2 段階の変化は、以下の 3 つの過程を含んでいる。具体的には、(a)明るいリング間を結ぶ明るい線状コントラスト形成、(b)暗いリング状コントラストの出現、および(c)暗いリング間を結ぶ黒い線状コントラストの形成である。ここで注意すべき点として、これらのコントラスト変化から、侵入型 14 配位多面体対と侵入型 16 配位多面体対間の変換は、時間の経過を伴う連続する原子変位によって生じていることが理解される。さらに投影した原子位置が密に分布した領域は、計算像での暗いコントラストの領域に対応していることから、第 1 段階における明るいリング状コントラストの出現は、赤矢印で示す原子変位によって生じていることが分かる。その結果、青矢印で示す他の原子変位は、3 つの過程を含む第 2 段階でのコントラスト変化に関係することになる。すなわち第 1 段階でのコントラスト変化は、侵入型 16 配位多面体対を構成する二つの 16 配位多面体のうち、まず一つの多面体が最初に形成されることを示している。結局、これらの結果から、 β -Mn 母相での局所構造は、侵入型 16 配位多面体対ではなく、16 配位多面体自身であり、さらに(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)構造変化において維持されることから、 α -Mn 構造での基本構造単位は 16 配位多面体であることが結論される。

(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)構造変化と同様に、(β -Mn \rightarrow R)構造変化の主方位関係 R1 の場合についても、配位多面体対間の変換の際に生じる原子変位を検討した。この構造変化での構造単位の変換も、侵入型 14 配位多面体対から侵入型 16 配位多面体対への変換である。また(β -Mn \rightarrow R)構造変化の場合、 β -Mn 母相中に局所構造を存在せず、このため構造変化は配位多面体対間の直接的な変換であることが理解される。よって R 構造での $[0001]_R$ コラム軸方向は、 β -Mn 構造の侵入型 14 配位多面体対の結合方向に平行となる。図 5.16 には、主方位関係 R1 の場合について、侵入型 14 配位多面体対から侵入型 16 配位多面体対への原子変位が示されている。用いた R 構造の結晶学的データは Shoemaker らによって報告されたもの、図中の点・実線はそれぞれ β -Mn 構造の侵入型 14 配位多面体対および R 構造の侵入型 16 配位多面体対を示している。図から、赤矢印で示す原子変位は非常に局所的でかつ単純であることが分かる。その結果、2つの配位多面体対での原子位置には、明瞭な 1対1の対応関係が存在している。また(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)構造変化と同様に、黒線で囲った領域内に示す中心原子は、変換に際してほとんど変位していないことが確認される。結局、これらの結果は、主方位関係 R1 での R 構造の基本構造単位が、構造変化において維持される、16 配位多面体あるいは 16 配位多面体対であることを示唆している。

(β -Mn \rightarrow R)構造変化では、 β -Mn/R 構造間に 3 種類の方角関係が存在する。ここでは主方位関係 R1 に引き続き、副方位関係 R2 と R3 の場合についても、構造変化で互いに変換する構造単位を同定するとともに、変換の際の原子変位を決定した。その結果、まず方位関係 R2 の(β -Mn \rightarrow R)構造変化では、 β -Mn 構造での 12 および 14 配位多面体から成る侵入型多面体対が R 構造の侵入型 16 配位多面体対へと変換した。一方、方位関係 R3 では、12 と 14 配位多面体から構成される構造単位が 12 と 16 配位多面体から成る構造単位となった。実は、方位関係 R3 での変換は、単なる 14 配位多面体から 16 配位多面体への変換である。すなわち副方位関係での特徴は、 β -Mn 構造での構造単位が 12 配位多面体を含むことである。図 5.17 には、方位関係 R2 と R3 における構造単位間の変換の際に

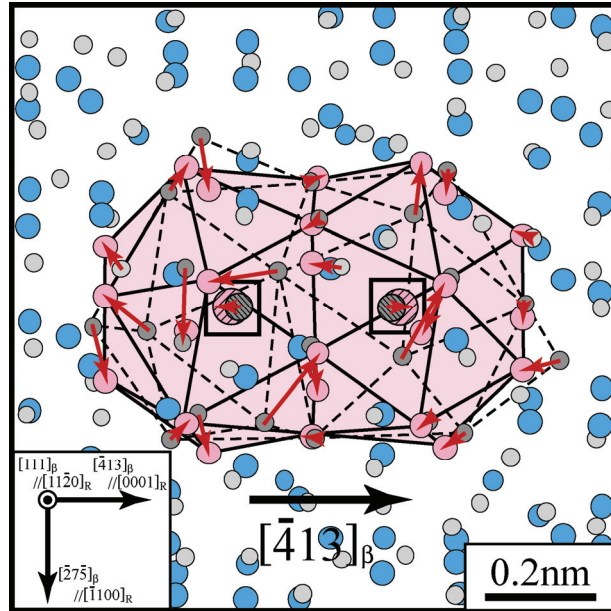


図 5.16 $(\beta\text{-Mn}\rightarrow\text{R})$ 構造変化の際に生じる $\beta\text{-Mn}$ 構造の $[\bar{4}13]_{\beta}$ 方向に結合した侵入型 14 配位多面体対から $\alpha\text{-Mn}$ 構造の侵入型 16 配位多面体対への原子変位を示す模式図。ここで示されている模式図は、 $\beta\text{-Mn}$ 構造と R 構造の主方位関係 R1 に基づいて描かれたものである。 $\beta\text{-Mn}$ の侵入型 14 配位多面体対および R 構造の侵入型 16 配位多面体対は、それぞれ点線および実線で描かれている。 $\beta\text{-Mn}$ 構造の原子は、灰色および緑色の球で描かれている。一方で、青色およびピンク色の原子は R 構造の原子であり、特にピンク色の球は、侵入型 16 配位多面体対に含まれる原子である。 $(\beta\text{-Mn}\rightarrow\text{R})$ 構造変化は、 $\beta\text{-Mn}$ 構造の侵入型 14 配位多面体対から $\alpha\text{-Mn}$ 構造の侵入型 16 配位多面体対への変換である。図中の赤矢印は、その配位多面体対間の変換の際に生じる原子変位を示している。

生じる原子変位を赤矢印で示している。図から分かるように、得られた原子変位は局所的かつ単純なものである。このことは、副方位関係 R2 と R3 の場合にも、互いに変換する構造単位の原子位置の間には 1 対 1 対応が存在することを示している。結局、副方位関係の場合についても、互いに変換する構造単位の中で 16 配位多面体は、R 構造の基本構造単位として同定されることが理解される。

上述したように、副方位関係を示す構造変化での β -Mn 構造の構造単位の中には、12 配位多面体が含まれている。ここで、より高 Si 組成において副方位関係が得られることから、構造単位中に 12 配位多面体を含む要因は、小さな原子サイズの Si 添加に直接関係していることが予想される。また金属 Mn での β -Mn 構造への Si 原子の添加は、Mn と Si 原子間に電荷移動を引き起こすことにも期待される。よって Si の小さな原子サイズと電荷移動が、12 配位多面体のような充填率の高い構造単位を安定化させる要因であると理解することができる。つまり、より高い Si 組成での構造変化において、16 配位多面体だけではなく、12 配位多面体も重要な役割を果たしていることが結論される。

(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)および主方位関係の(β -Mn \rightarrow R)構造変化では、侵入型配位多面体対間の変換過程に相違が存在する。この相違は、 α -Mn と R 構造での侵入型 16 配位多面体対の相違の起源にもなっている可能性がある。そこで検討課題(4)として、従来報告されている結晶学的データを用いて、 α -Mn および R 構造の侵入型 16 配位多面体対での原子間距離と原子サイトの占有率を評価した。検討に当たり注意すべき点は、 α -Mn 構造の侵入型 16 配位多面体対を構成する、二つの 16 配位多面体は、ボンド長に関して異なっていることである。図 5.18 には、 α -Mn および R 構造に含まれる 16 配位多面体の模式図が描かれている。図中の黒い太線は α -Mn と R 構造での 0.245nm 以下の原子間距離を持つボンドで、その中の最短ボンドは赤い太線によって示されている。 α -Mn と R 構造での最短のボンド長はそれぞれ約 0.225nm および 0.227nm である。図から分かるように、両構造での 16 配位多面体は、ボンド長に関して、本質的な相違は存在しない。ここで

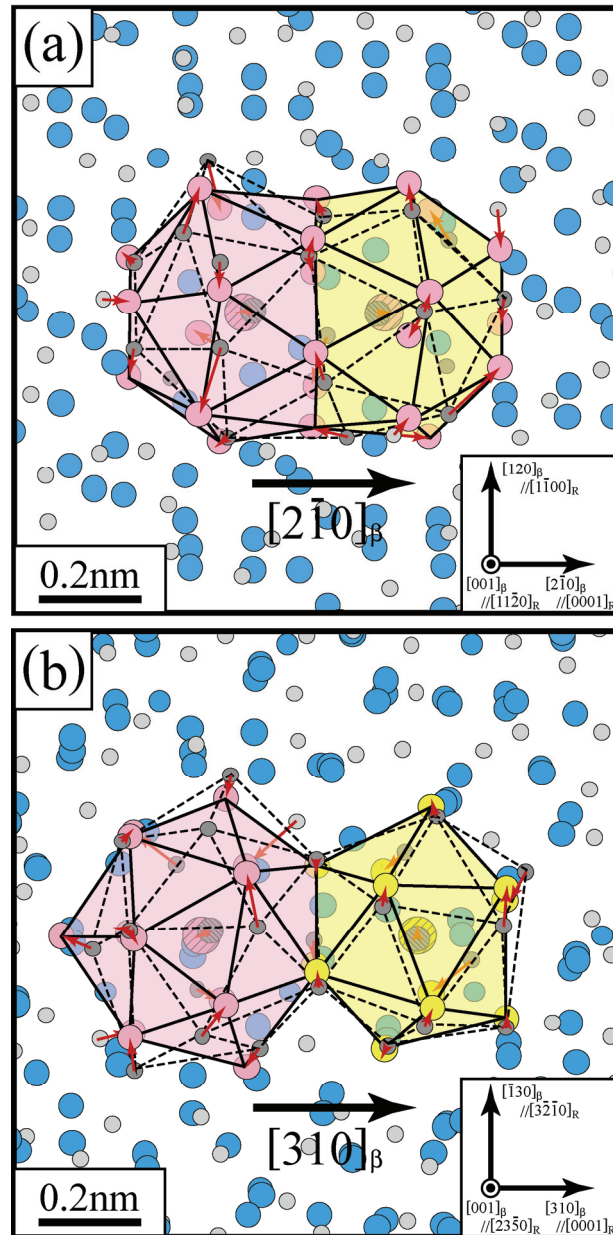


図 5.17 $(\beta\text{-Mn} \rightarrow \text{R})$ 構造変化の際に生じる配位多面体対の変換の際に生じる原子変位の模式図。(a)および(b)は、 $\beta\text{-Mn}$ 構造と R 構造の副方位関係 R2 および R3 に基づいて描かれたものである。図中の点線および実線は、それぞれ $\beta\text{-Mn}$ および R 構造の変換する配位多面体対である。(a)の場合では、 $\beta\text{-Mn}$ 構造の隣り合う 12 および 14 配位多面体は、侵入型 16 配位多面体対へ変換する。一方で (b)の場合では、14 配位多面体だけが 16 配位多面体へ変換し、12 配位多面体は変換しないことが分かる。

興味深い特徴は、16 配位多面体の外殻にある 4 つの原子を取り除くと、0.245nm 以下の短いボンドが配位数 12 の多面体を形成していることである。この多面体は、12 配位多面体とは異なるもので、従来、フリーフ(Friauf)多面体と呼ばれている。特に興味深い特徴は、短いボンドの存在から、フリーフ多面体では隣り合う原子間に軌道の混成が期待されることである。このような背景の基、フリーフ多面体に注目すると、まず α -Mn 構造での二つの 16 配位多面体は、最短ボンド長の分布が異なっている。特に、左側の 16 配位多面体には多くの最短ボンドが含まれており、実際、(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)に際して、左側の多面体が β -Mn 母相中に出現する。さらに α -Mn と R 構造でのフリーフ多面体を比較すると、両構造では原子サイトの占有率が異なっていることも分かる。具体的には、金属 Mn での α -Mn 構造の原子サイトは、緑色の丸で示す Mn サイトのみであるのに対し、R 構造でのフリーフ多面体では、青丸の混合サイトとして同定される。ここで混合サイトは、Si 原子の添加によって導入されたものであり、このため R 構造のフリーフ多面体では、軌道の混成に加え、電荷移動も生じている可能性がある。結局、これらの結果から、 α -Mn と R 構造での基本構造単位は 16 配位多面体であり、その安定性は軌道の混成と直接関係していることが推察される。また (β -Mn \rightarrow R)構造変化において多面体対間の直接変換が生じる理由は、R 構造で多面体対を形成する二つの 16 配位多面体に相違がないためである。

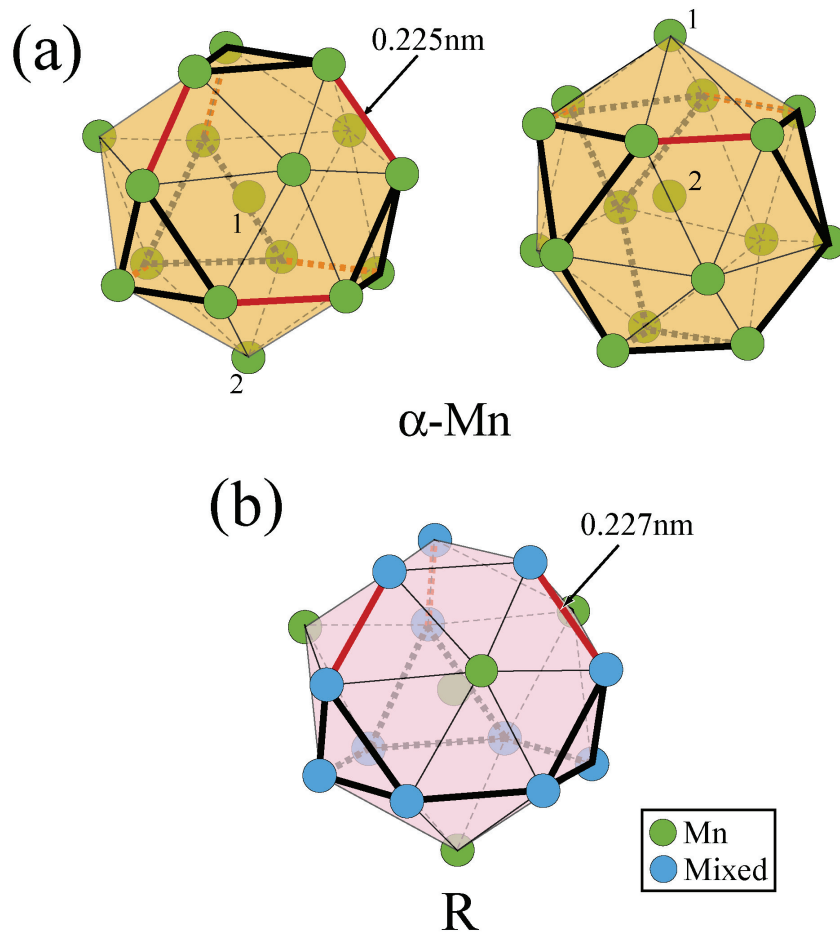


図5.18 α -MnおよびR構造の侵入型16配位多面体対に含まれる16配位多面体。(a)および(b)は、 α -Mnに含まれる2種類の16配位多面体、およびR構造に含まれる16配位多面体が描かれている。(a)において、左側の16配位多面体の番号付けされた原子は、右側の16配位多面体のものと一致する。図中に描かれている黒線部分は、0.245nm以下の原子間距離を示す部分であり、特に赤線部分は、各構造の中で最も原子間距離が短い部分を示している。これら原子間距離が短い部分は、16配位多面体内部に含まれるフリーフ(Friauf)多面体の殻に存在している。

5.5 まとめ

本章では、16 配位多面体が配位多面体構造での一つの基本構造単位であることを明らかにするため、この多面体を結晶構造中に含む α -Mn と R 構造を取り上げ、始状態を 3 および 4 章で用いた bcc 構造ではなく、 β -Mn 構造とした場合について検討を行った。具体的には、Mn-Si 合金の(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn+R)共析反応での(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)および(β -Mn \rightarrow R)構造変化、ならびに β -Mn 母相での局所構造の結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。その結果、(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)および主たる方位関係を示す(β -Mn \rightarrow R)構造変化は、侵入型 14 配位多面体対から侵入型 16 配位多面体対への変換として理解できることが明らかとなった。ここで(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)変化での注目すべき特徴は、侵入型 16 配位多面体対を構成する二つの多面体のうち、まず、一つの 16 配位多面体が β -Mn 母相中に出現することである。一方、(β -Mn \rightarrow R)構造変化で現れた準安定析出物には、4 章で報告したナノ原子コラム分域構造が存在することも分かった。これらの事実は、 β -Mn 母相からの形成に関しても、最初に 16 配位多面体が出現することを示している。さらに、 α -Mn と R 構造での 16 配位多面体の原子間距離を検討した所、 α -Mn 構造では 0.225nm、R 構造では 0.227nm のボンド長を持つ、言い換えると、軌道の混成を示唆する結合ボンドの存在が示された。特に興味深い点として、これらの短いボンドは、16 配位多面体の外側にある 4 つの原子を取り除いた、12 個の原子を殻とする多面体に含まれていることが分かった。この多面体は、従来、フリーフ(Friauf)多面体と呼ばれているものである。結局、これらの結果から、 α -Mn および R 構造の基本構造単位は、16 配位多面体というよりは、むしろ内殻にある配位数 12 のフリーフ多面体である可能性がある。

参考文献

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
- [2] D. Levine and P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2477 (1984).
- [3] D. Levine and P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. B* **34**, 596 (1986).
- [4] J. E. S. Socolar and P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. B* **34**, 617 (1986).
- [5] L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1461 (1985).
- [6] A. L. Mackay, *Acta Crystallogr.* **15**, 916 (1962).
- [7] M. Audier and P. Guyot, *Philos. Mag. B* **53**, L43 (1989).
- [8] V. Elser and C. L. Henley, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2883 (1985).
- [9] G. Bergman, J. L. T. Waugh, and L. Pauling, *Acta Crystallogr.* **10**, 254 (1957).
- [10] V. Elser, *Acta Crystallogr. A* **42**, 36 (1986).
- [11] A. P. Tsai, J. Q. Guo, E. Abe, H. Takakura, and T. J. Sato, *Nature* **408**, 537 (2000).
- [12] M. Boström and S. Hovmöller, *Acta Crystallogr. B* **57**, 646 (2001).
- [13] G. Kreiner and H. F. Franzen, *J. Alloys. Comp.* **221**, 15 (1995).
- [14] D. Romeu, *Philos. Mag. B* **67**, 77 (1993).
- [15] T. Ishimasa, H. -U. Nissen, and Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 511 (1985).
- [16] H. Chen, D. X. Li, and K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1645 (1988).
- [17] T. Takagi, T. Ohkubo, Y. Hirotsu, B. S. Murty, K. Hono, and D. Shindo, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 485 (2001).
- [18] J. Saida and A. Inoue, *J. Non-Cryst. Solids* **317**, 97 (2003).
- [19] T. Fukunaga, K. Itoh, T. Otomo, K. Mori, M. Sugiyama, H. Kato, M. Hasegawa, A. Hirata, Y. Hirotsu, and A. C. Hannon, *Mater. Trans.* **48**, 1698 (2007).
- [20] X. Hui, H. Z. Fang, G. L. Chen, S. L. Shang, Y. Wang, and Z. K. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 201913 (2008).
- [21] A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Amiya, and A. Inoue, *Phys. Rev. B* **78**, 144205 (2008).
- [22] A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Amiya, and A. Inoue, *Phys. Rev. B* **79**, 020205(R) (2009).

- [23] M. Imafuku, S. Sato, H. Koshiba, E. Matsubara, and A. Inoue, *Scripta Mater.* **44**, 2369 (2001).
- [24] M. Shapaan, J. Lábár, J. Lendvai, L. K. Varga, *Mater. Sci. Eng. A* **375-377**, 789 (2004).
- [25] D. H. Kim, J. M. Park, D. H. Kim, and W. T. Kim, *J. Mater. Res.* **22**, 471 (2007).
- [26] A. Inoue, B. L. Shen, and C. T. Chang, *Intermetallics* **14**, 936 (2006).
- [27] A. Hirata, Y. Hirotsu, E. Matsubara, T. Ohkubo, and K. Hono, *Phys. Rev. B* **74**, 184204 (2006).
- [28] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, (Wiley, New York, 1974).
- [29] A. J. Bradley and J. Thewlis, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **115**, 456 (1927).
- [30] G. D. Preston, *Philos. Mag.* **5**, 1207 (1928).
- [31] S. Samson, *Structural Chemistry and Molecular Biology*, ed. A. Rich and N. Davidson (W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1969).
- [32] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, (Wiley, New York, 1972).
- [33] T. Yamada, N. Kunitomi, Y. Nakai, D. E. Cox, and G. Shirane, *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**, 615 (1970).
- [34] C. B. Shoemaker, D. P. Shoemaker, T. E. Hopkins, and S. Yindepit, *Acta Crystallogr. B* **34**, 3573 (1978).
- [35] D. I. Bardos and P. A. Beck, *Trans. Metall. Soc. AIME* **233**, 1446 (1965).
- [36] C. B. Shoemaker and D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr. B* **34**, 701 (1978).
- [37] P. F. Wieser and W. D. Forgeng, *Trans. AIME* **230**, 1675 (1964).
- [38] A. Hirata, Y. Koyama, and M. Tanimura, *Phys. Rev. B* **67**, 144107 (2003).
- [39] A. Hirata and Y. Koyama, *Phys. Rev. B* **70**, 134203 (2004).
- [40] A. Hirata, A. Iwai, and Y. Koyama, *Phys. Rev. B* **74**, 054204 (2006).
- [41] T. Doi, M. Tanimura, and Y. Koyama, *Phys. Rev. B* **79**, 134204 (2009).
- [42] T. Doi, M. Tanimura, and Y. Koyama, *Phys. Rev. B* **77**, 134205 (2008).

- [43] C. P. Heijwegen and G. D. Rieck, *J. Less-Common Met.* **37**, 115 (1974).
- [44] C. G. Shull and M. K. Wilkinson, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 100 (1953).
- [45] J. A. Oberteuffer, J. A. Marcus, L. H. Schwartz, and G. P. Felcher, *Phys. Lett.* **28A**, 267 (1969).
- [46] N. Kunitomi, Y. Yamada, Y. Nakai, and Y. Fujii, *J. Appl. Phys.* **40**, 1265 (1969).
- [47] A. C. Lawson, A. C. Larson, M. C. Aronson, S. Johnson, Z. Fisk, P. C. Canfield, J. D. Thompson, and R. B. Von Dreele, *J. Appl. Phys.* **76**, 7049 (1994).
- [48] H. Yamagata and K. Asayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 400 (1972).
- [49] D. Hobbs, J. Hafner, and D. Spišák, *Phys. Rev. B* **68**, 014407 (2003).
- [50] J. B. Friauf, *Phys. Rev.* **29**, 34 (1927).
- [51] S. Sumson, *Acta Crystallogr.* **11**, 851 (1958).

第 6 章 総括

3d 遷移金属およびその合金の結晶構造の中には、12 配位多面体などの複雑な多面体から成る配位多面体構造が存在する。その特徴は、単位胞中に数多くの原子を含むことで、このため配位多面体構造は、金属および合金での巨大構造として位置づけることができ、タンパク質に見られるような結晶構造の階層性の存在が予想される。そこで本博士論文では、複雑な多面体の中で 14 および 16 配位多面体を含む 4 種類の配位多面体構造を取り上げ、(1)これら構造での配位多面体の位置付け、(2)各構造中に含まれる構造単位間の結晶学的相関、さらに(3)14 あるいは 16 配位多面体を基本構造とする配位多面体構造群の存在の有無について検討した。具体的に取り上げた配位多面体構造は、Cr-Co 合金での σ 構造、Fe-Mo 合金の R 構造、ならびに Mn-Si 合金の β -Mn、 α -Mn、および R 構造である。従来の研究から、 σ と β -Mn 構造は 14 配位多面体、R と α -Mn 構造は 16 配位多面体の配列により特徴付けられていることが指摘されている。

本研究では、まず bcc 構造からの 14 および 16 配位多面体の形成を通して、検討課題(1)の「14 および 16 配位多面体の位置付け」について検討した。具体的には、Cr-Co 合金での(bcc $\rightarrow\sigma$)および Fe-Mo 合金での(bcc \rightarrow R)構造変化の結晶学的特徴を調べることにより、多面体形成時の原子変位を決定し、その特徴を通して、これから配位多面体の安定性を議論した。検討課題(2)に関係した、 α -Mn、 β -Mn、および R 構造での構造単位については、Mn-Si 合金に存在する(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn+R)共析反応での(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn)および(β -Mn \rightarrow R)構造変化に注目し、実験によって得られた構造間の結晶学的相関から、構造変化において互いに移り変わる構造単位の同定を行った。さらに決定した構造単位の結晶学的特徴を評価することにより、その安定性についても議論した。各章で得られた結果は、以下の通りである。

第 3 章では、 σ 構造での 14 配位多面体の安定性を理解するため、Cr-Co 合金に存在する(bcc \rightarrow bcc+ σ)反応での(bcc $\rightarrow\sigma$)構造変化に注目し、14 配位多面体の形

成に関係する結晶学的特徴について透過型電子顕微鏡を用いて調べた。観察の結果、bcc 構造から σ 構造の形成には、12 角形原子コラムが正方格子を組んだ、準安定 12 角形原子コラム格子(DACL)状態を経由して生じることが明らかとなった。そこで 12 角形原子コラムでの原子位置を解析したところ、原子コラムは 2 種類の殻から成ること、およびコラムの内殻は、14 配位多面体が一方向に連なった 12 角形原子コラムとして同定できること、外角でのコラム軸に沿った原子間距離は非常に短く、共有結合性ボンドの存在を示唆するものであることが分かった。すなわち 12 角形原子コラムの出現は、合金における共有結合性ボンドの形成に直接関係している。さらに本章では、(bcc \rightarrow DACL)および(DACL $\rightarrow\sigma$)構造変化での原子変位についてもその詳細を検討し、bcc 構造、DACL 状態、および σ 構造での原子位置には、完全な 1 対 1 の対応関係があることを明らかにした。決定した原子変位の特徴に関しては、まず前者では、基本的に空孔導入の必要が無く、DACL 状態は非常に単純な原子変位によって bcc 構造から形成されることが示された。すなわち、内殻を構成する 14 配位多面体と bcc 構造での局所的な原子配置の間には、本質的な相違は存在しない。一方、(DACL $\rightarrow\sigma$)構造変化については、12 角形原子コラムの外殻に、12 配位多面体を形成することにより進行することが分かった。結局、 σ 構造の形成は、DACL 状態における 12 配位多面体、すなわち 20 面体原子クラスターの形成によって特徴付けられることが結論される。

第 4 章では、16 配位多面体を含む配位多面体構造の例として、Fe-Mo 合金での R 相の結晶構造に注目し、その構造単位を(bcc \rightarrow bcc+R)反応における bcc 構造から R 構造の形成を通して検討した。得られた結果から、R 構造は、3 つの過程を経て形成されることが分かった。まず第 1 の過程では、原子コラムから成るナノスケール原子コラム領域が、bcc 母相中に出現した。その特徴は、原子コラムが侵入型 16 配位多面体対と 12 配位多面体から成ること、隣り合う原子コラムにおいて侵入型 16 配位多面体対の相対位置に規則性がないことである。次の第 2 過程では、ナノスケール領域内での原子配列が R 構造の局所配列へと変化

し、その結果として、ナノ領域の集合体であるナノスケール原子コラム(NAC)状態が出現した。ここでNAC状態でのナノ領域を分ける界面は、16配位多面体対の配列に関する反位相境界である。さらに最終の第3過程では、NAC状態中の反位相境界の消失を通して、R相析出物が出現した。そのR構造での構造単位を検討したところ、侵入型16配位多面体対に含まれるフリーフ多面体が、共有結合性ボンドを示唆する、比較的短い結合ボンドからなることが分かった。結局、これらの結果は、R構造にも結晶構造の階層性が存在し、その1次構造が16配位多面体(フリーフ多面体)、2次構造は侵入型16配位多面体対と12配位多面体から成る原子コラムであることを示している。

第5章では、 α -Mn、 β -Mn、およびR構造中に含まれる構造単位間の結晶学的相関を明らかにするために、Mn-Si合金での(β -Mn \rightarrow α -Mn+R)共析反応に関係した、(β -Mn \rightarrow α -Mn)および(β -Mn \rightarrow R)構造変化の結晶学的特徴を調べた。まず(β -Mn \rightarrow α -Mn)構造変化にはただ1つの方位関係が存在し、その変化は基本的に、 β -Mn構造中の侵入型14配位多面体対と侵入型16配位多面体対間の変換によるものであることが分かった。また(β -Mn \rightarrow R)構造変化でも、主たる方位関係の場合、構造変化は侵入型14配位多面体対と侵入型16配位多面体対間での変換によって特徴付けられる。その結果、両構造変化での方向関係は、 β -Mn構造での侵入型14配位多面体対に注目したとき、対を構成する2つの14配位多面体での、中心原子間の方位によって決定されることが理解された。ここで α -MnとR構造における16配位多面体の違いは、16配位多面体中に含まれるフリーフ多面体のサイト占有であり、この相違は、 α -MnとR構造での物理的特性の起源にもなっている。

上述した研究成果を基に、ここでは博士論文の検討課題である、(1)配位多面体構造での14および16配位多面体の位置付け、(2)配位多面体構造中に含まれる構造単位間の結晶学的相関、さらに(3)14あるいは16配位多面体を基本構造とする配位多面体構造群の存在について検討する。まず検討課題(1)の中で、14配位多面体の位置付けについては、Cr-Co合金の σ 構造に関する研究成果に基づい

て議論する。まず第3章で述べた実験結果から、bcc 構造からの σ 構造の形成は、12 角形原子コラムから成る DACL 状態を経由して生じることが明らかとなった。ここで 12 角形原子コラムの特徴は、その内殻が 14 配位多面体をコラム軸に沿って連ねた、12 角形原子コラムとして同定されることである。このことは、14 配位多面体が、12 角形原子コラムの出現に伴って形成されることを示している。多面体形成時の原子変位の特徴については、基本的に原子空孔の導入を必要とせず、非常に単純なものであり、その結果、bcc 構造の局所構造と 14 配位多面体の原子配置は、非常に似通ったものであることが推察される。実際、14 配位多面体の殻は、bcc 構造中の 1 つの原子に注目した時、その周りの第 1 および第 2 近接の原子によって形成されたものとして理解することが出来る。すなわち 14 配位多面体は、顕著な揺らぎを含んだ bcc 構造の局所構造と見なすことが可能である。また 14 配位多面体が重なり合って存在する β -Mn 構造においても、この多面体を構造単位として同定することは難しい。

検討課題(1)での 16 配位多面体の位置付けについては、Fe-Mo 合金における (bcc \rightarrow bcc+R) 反応での bcc 構造からの R 構造の形成を通して検証する。第 4 章で述べたように、初期段階である第 1 の過程の特徴は、侵入型 16 配位多面体対および 12 配位多面体から成る原子コラムの出現である。ここで出現した原子コラムの特徴は、侵入型 16 配位多面体対に含まれるフリーフ多面体が、共有結合性ボンドを示唆する比較的短い結合ボンドからなることである。このことは、R 構造が、共有結合性を含む 16 配位多面体、正確にはフリーフ多面体の形成を通して出現することを意味している。すなわち、この事実は、フリーフ多面体を含む 16 配位多面体が、R 構造の構造単位、すなわち 1 次構造であることを示唆している。また R 構造での結晶構造の階層性も、12 配位多面体の場合と同様に、合金での共有結合性ボンドの形成に直接関係している。

検討課題(2)の「構造中に含まれる構造単位間の結晶学的相関」に関しては、Mn-Si 合金での (β -Mn \rightarrow α -Mn+R) 共析反応に関係した、(β -Mn \rightarrow α -Mn) および (β -Mn \rightarrow R) 構造変化を用いて、その詳細を調べた。その結果、両構造変化とも、

基本的に侵入型 14 配位多面体対から侵入型 16 配位多面体対への変換によって生じることが分かった。ここで侵入型 16 配位多面体対は、R 構造での原子コラムを構成する構造単位の一つである。また緒言において述べたように、 α -Mn 構造もまた、侵入型 16 配位多面体対の周期的な配列によって特徴付けられている。よって、侵入型 16 配位多面体対、より正確にはフリーフ多面体対は、R および α -Mn 構造での構造単位の一つであると結論される。また前述したように、R と α -Mn 構造における多面体対の相違は、対を構成する 2 つのフリーフ多面体の接続とサイト占有である。

Mn-Si 合金に関する成果から明らかなように、侵入型 16 配位多面体対へと変化する β -Mn 構造での構造単位は、基本的に侵入型 14 配位多面体対である。また、 σ 構造の形成時に見出された構造単位は 12 角形原子コラムであり、その内殻には 14 配位多面体が一方向に連なった原子コラムを含んでいる。しかし今回の実験において、孤立した 14 配位多面体あるいは侵入型 14 配位多面体対の出現を確認することが出来なかった。よって、これら多面体および多面体対を構造単位として認めることは出来ない。また Mn-Si 合金の高 Si 組成域における (β -Mn \rightarrow R)構造変化では、 β -Mn 構造中の 12 配位多面体も、侵入型 16 配位多面体対の形成に関与している。すなわち、これらの実験結果から判断して、侵入型 14 配位多面体対を β -Mn 構造での構造単位として位置付けることは困難である。結局、 β -Mn 構造では、与えられた状況下において最も適した原子団の選択が行われており、このことから、 β -Mn 構造は、配位多面体構造と言うよりは、むしろ構造の柔軟性を備えた、歪んだ bcc 構造として理解するべきである。

最後に、上述の議論を基に、検討課題(3)の「14 あるいは 16 配位多面体を基本構造とする配位多面体構造群の存在の有無」について検討する。まず検討課題(1)と(2)での議論から、14 配位多面体あるいは侵入型 14 配位多面体対は、共に階層性に関与する構造単位として同定することが出来ない。すなわち本研究において、14 配位多面体構造群に関係する実験結果を得ることが出来なかった。実際に、 σ 構造は、DACL 状態での 20 面体原子クラスターの形成によって生じてい

ることから、12 配位多面体構造群の 1 つとして、 β -Mn 構造は歪んだ bcc 構造として理解される。一方、16 配位多面体構造群の存在に関しては、R および α -Mn 構造についての研究成果から、16 配位多面体に含まれるフリーフ多面体を 1 次構造とする、配位多面体構造群の存在が示唆される。この構造群の特徴は、2 次以上の高次構造中に配位数 12 の 20 面体原子クラスターも含まれていることである。すなわち高次構造は、配位数 12 の 2 つの配位多面体によって構成されている。このため我々の次のステップは、金属結合状態への共有結合性の導入に関して、その理解を深めることであり、具体的には、高次構造におけるフリーフ多面体および 20 面体原子クラスター出現の選択則を明らかにすることである。

研究業績

◎学術論文

- [1] T. Doi, T. Kobayashi, M. Tanimura, and Y. Koyama, “Formation of the α -Mn and R structures from the β -Mn structure in Mn-Si alloys”, *Phys. Rev. B* **82**, 184205(1)-184205(14) (2010).
- [2] T. Doi, M. Tanimura, and Y. Koyama, “Metastable dodecagonal-atomic-column state related to the formation of the σ structure in the Cr-Co alloy system”, *Phys. Rev. B* **79**, 134204(1)-134204(12) (2009).
- [3] T. Doi, M. Tanimura, and Y. Koyama, “Crystal-structure units of the R (Fe_3Mo_2) phase in the Fe-Mo alloy system”, *Phys. Rev. B* **77**, 134205(1)-134205(8) (2008).
- [4] M. Tanimura, T. Doi, and Y. Koyama, “Phase transition with non-deterministic nature in the $\text{Ni}_3\text{Al}_{0.45}\text{V}_{0.50}$ alloy”, *Europhysics Letters* **82**, 40007(1)-40007(5) (2008).
- [5] T. Doi, M. Tanimura, and Y. Koyama, “Orientation relationship between the bcc and σ phases in Cr-Co alloys”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **980**, II 08-04(1)-II08-04(6) (2007).
- [6] M. Tanimura, K. Kondo, T. Doi, and Y. Koyama, “Influence of Si Addition on Microstructure Evolution of $\text{Ni}_3\text{Al}_{0.50}\text{V}_{0.50}$ Alloy”, *Mater. Trans.* **47**, 1755-1761 (2006).
- [7] 谷村誠、土井敏宏、小山泰正、「 $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}_3\text{V}$ 系合金における $\text{L1}_2+\text{DO}_{22}$ 相分離に伴う組織形成」、*熱処理*、**45**、199 (2005).

◎学会発表

- [1] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Mn-Si 合金における β -Mn 構造から α -Mn 構造の形成」、日本金属学会 2010 年秋期（第 147 回）大会、北海道大学、2010 年 9 月 25-27 日.
- [2] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Mn-Si 合金における α -Mn および β -Mn 構造の結晶学的相関」、日本金属学会 2010 年春期（第 146 回）大会、筑波大学、2010 年 3 月 28-30 日.

- [3] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Cr-24at.%Co 合金における(bcc→ σ)構造変化での準安定状態 III」、日本金属学会 2009 年秋期 (第 145 回) 大会、京都大学、2009 年 9 月 15-17 日.
- [4] 加藤伸一郎、宮崎祐介、宇高勝之、土井敏宏、小山泰正、高島 正、「単一ウォールカーボンナノチューブの微細化とその効果」、2009 年秋季応用物理学会、富山大学、2009 年 9 月 8-11 日.
- [5] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Cr-24at.%Co 合金における(bcc→ σ)構造変化での準安定状態 II」、日本金属学会 2009 年春期 (第 144 回) 大会、東京工業大学、2009 年 3 月 28-30 日.
- [6] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Cr-24at.%Co 合金における(bcc→ σ)構造変化での準安定状態」、日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会、熊本大学、2008 年 9 月 23-25 日.
- [7] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Fe-Mo 合金における μ および σ 構造の構造対応」、日本金属学会 2008 年春期 (第 142 回) 大会、武蔵工業大学、2008 年 3 月 26 - 28 日.
- [8] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Fe-18at.%Mo 合金における bcc 構造からの R 構造の形成」、日本金属学会 2007 年秋期 (第 141 回) 大会、岐阜大学、2007 年 9 月 19 - 21 日.
- [9] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Cr-Co 合金における bcc 構造からの σ 構造の形成」、日本物理学会 2007 年春季大会、鹿児島大学、2007 年 3 月 18 - 21 日.
- [10] T. Doi, M. Tanimura, and Y. Koyama, "Orientation relationship between the bcc and σ phases in Cr-Co alloys", 2006 MRS Fall Meeting, November 27-December 1, 2006, Boston, USA.
- [11] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Cr-24.0at.%Co 合金における bcc 構造からの σ 構造の形成過程」、日本金属学会 2006 年秋期 (第 139 回) 大会、新潟大学、2006 年 9 月 16 - 18 日.

[12] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Cr-24.0at.%Co 合金における bcc 構造からの σ 構造の形成」、日本金属学会 2006 年春期（第 138 回）大会、早稲田大学、2006 年 3 月 21-23 日.

[13] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Cr-24.0at.%Co 合金における (bcc \rightarrow bcc+ σ) 構造変化の結晶学的特徴」、日本金属学会 2005 年秋期（第 137 回）大会、広島大学、2005 年 9 月 28-30 日.

謝辞

本研究の遂行および本論文の執筆にあたり、早稲田大学理工学術院教授 小山泰正先生には、終始懇切なご指導とご鞭撻を賜りました。研究室配属から9年間もの長きにわたり、小山泰正先生は、私のような無粋かつ軟弱者に対しても変わらぬ学問への情熱を持って親身に接してくださいました。私がここに博士論文を取りまとめることが出来たのは、一重に小山泰正先生の温かい御心遣いと御指導のおかげです。本当に心より感謝申し上げます。また本論文の審査にあたり、ご多忙中にもかかわらず有益なご教示と懇篤なご高閲を賜りました早稲田大学理工学術院教授 伊藤公久先生、山中由也先生、山本知之先生に厚く感謝の意を表します。

日産アークの井上靖秀博士、谷村誠博士からは、会社が所有する透過型電子顕微鏡を借用して実験を行った際に様々な形でご支援を賜りました。特に谷村誠博士からは、研究に関係すること以外に関しても終始お世話になりました。また、米国ラッカーズ大学の堀部陽一博士からは、ボストンで行われた学会発表の際に様々な面で便宜を払っていただき、数々の貴重な経験をさせて頂きました。東北大学助教 平田秋彦博士からは、私の研究開始当初から幅広く有益なご助言を数多く頂きました。日産アーク 荒尾正純博士、浅田敏広博士、名古屋大学助教 乗松航博士からは、研究室在籍期間が重複したこともあり、試料作製、実験データ解析、および透過型電子顕微鏡の操作技術に関して有益なご教示を頂きました。上記の方々に対しては、この場を借りまして改めて感謝申し上げます。

実験に用いた試料の作製および透過型電子顕微鏡などの分析機器については、旧物質開発工学科職員の鈴木勝氏、材料技術研究所の藤原峰一氏をはじめとするスタッフの皆様方にご協力を頂きました。特に本研究では、透過型電子顕微鏡の高度な観察技術を必要としており、両氏の高度な実験装置の維持および管理技術が無ければ、研究を円滑に遂行することは非常に困難であったと思いま

す。この場を借りまして深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、小山研究室所属の多くの諸先輩方や学生諸氏にご協力頂きました。研究室 12 期生である大平圭祐さん、蒲池康さん、菅原勉さん、福原啓介さん、山本篤史さん、渡辺哲史さん、小田原大治さんら諸先輩の皆様、および同期生である岩井歩さん、上野智行君、古賀健一君、宮本麻菜さん、森有一朗君からは、研究室を卒業した後も私のことを非常に気に掛けてくださり、励ましのお言葉を何度も頂きました。また学生諸氏の中では、特に上田正知君、金子卓正君、太田球道君、荒井輝君、菊地邦仁君、小林達也君、水谷映斗君らの熱心なご協力があったことをここに記すと共に、心より感謝申し上げます。

最後に、筆者の研究活動に対して多大なる支援をして下さいました父と母に深く感謝の意を表し、本論文の結びとさせていただきます。

2011 年 2 月

土井 敏宏