

## 金属結晶粒界の微細構造

Grain Boundary Fine Structures of Metals

石田 洋一・長谷川 隆・永田 文男

Yoichi ISHIDA, Takashi HASEGAWA and Fumio NAGATA

金属結晶粒界は、これまで数原子の厚さの液体層で近似できるような非晶質なものからなっているとみられていたが、実はそうではなく、ある規則性をもった領域と規則性の乱れた領域とがまざり合った下部構造をもっていて、規則的な領域はむしろ厚みゼロの界面と考えなければならないことが明らかになりつつある<sup>1)</sup>。筆者らは超高圧電子顕微鏡を用い、焼鈍再結晶した鉄-0.75%マンガン合金の粒界を観察した結果、かなり多くの粒界にこのような規則性に由来した微細構造を見いだしたので分析をおこなった。電子顕微鏡でこのような微細構造を分析したのはわれわれがはじめてである。

このような規則的な界面は Kronberg ら<sup>2)</sup>によれば、coincidence 粒界と呼ばれ、粒界上の数多くの原子が隣接両結晶の格子点に一致し、したがって両粒に共有されているという特別な方位関係をもった粒界であると考えられており、面心立方晶系や体心立方晶系についてそのおもなものが報告されている<sup>3)4)</sup>。

一般に焼鈍状態の金属粒界のすべてが、このような特別な方位関係を厳密にみたすことは考えられない。なぜなら焼鈍再結晶の段階では核発生した数多くの小結晶粒があって、それが成長しぶつかり合い、その結果その境界として粒界が生じたのであって、その逆ではないからである。だが、結晶成長の過程で、このようなエネルギー的には安定な規則粒界もしくはそれに近い方位関係の粒界が選択的に生き残っていることは当然考えられる。このようなとき、粒界面の方位がこの特別な粒界面方位から少しずれている場合は粒界面に階段をつくることによってそのずれを補っていると考えられるし、両結晶粒間の方位関係が少しずれている場合には、丁度サブ粒界において転位網がするのと同じように粒界上に転位をならべることによって、数度のずれを補うことは可能である。サブ粒界のときは転位はマトリックスの転位と同質でありこれら転位をとり去れば界面は消失するわけであるが、coincidence 粒界の場合は転位をとり去れば双晶に似た完全な coincidence 粒界になると考えるわけである。またこれら転位は粒内転位と異なり、この coincidence 粒界特有のバーガースペクトルをもっていることも考えられる。このように粒界転位を入れて方位関係に自由度をもたせると、面心立方晶や体心立方晶のように対称性の

よい金属結晶では粒界のとりの方位関係のうち半分位をこの中に含ませることが可能である<sup>4)</sup>。同じようなことが粒界面方位についてもいえるが、粒界面方位の自由度は階段の高さが転位のバーガースペクトルとくらべずっと大きいので、もっと広い方位を含ませることができると考えられる。

粒界転位は芯エネルギー節約のために、規則面上でなく階段の部分に分配吸収されていると考えられる。階段の方は、高さは coincidence の種類によるが、大きくても 100 Å 程度であり、転位のように長範囲のひずみ場をもたないため通常電子顕微鏡では観察されず、粒界転位の方が分析の手がかりになる。coincidence 関係からのずれの工合により、転位が少ない場合には階段によっては転位がはいっていない場合があるであろう。逆に階段数の方が転位数より少ない場合は複数の、または巨大な合成転位が同一の階段に含まれるか、または規則領域にはみ出して配列するであろう。後者の場合、転位間隔が電子顕微鏡で観察されるに十分なだけひろいためには、よほど coincidence 粒界方位関係に近い場合でないとならず、確率的にいった微細構造が観察されるのは、おもに前者の場合であると考えられる。転位の像は、一般に転位から 100 Å 程度ずれたところが最も強く回折コントラストに貢献するものであるが、整列した同種の転位のひずみ場は互いに打消しあって転位同志の間隔(d)程度の幅にしかひずみ場を残していない。ここで粒界転位のバーガースペクトル  $b$  をかりに 2 Å とすると、完全な coincidence 方位関係からの方位のずれ角  $\theta$  の程度はサブ粒界のときのようにして計算できる。

$$\theta \approx b/d \approx 2 \text{ \AA} / 100 \text{ \AA} \approx 0.02 \text{ radian} = 1.2^\circ \quad (1)$$

これ以上の角度のずれがあると転位列はみえなくなる。通常の粒界が電子顕微鏡で見えて微細構造がみえないのは微細構造がないためではなく、転位列が高密度すぎてみえないためだと考えられる。Brandon<sup>4)</sup>によれば 5~10° 程度のずれ角  $\theta$  が転位列によって補われなければならないが、電子顕微鏡ではこのような粒界のうち  $\theta \approx 1.2^\circ$  程度までしか微細構造がみえないわけである。しかし前述したように、粒界方位関係はでたらめなものではなく、このような規則的方位関係のものが多くと考えられているし、いくつかの転位列のうち間隔の広いものがありさえ

すれば電子顕微鏡で観察可能なのであり、したがって、このような粒界の微細構造が観察される可能性は十分あるはずである。特に最近開発された超高压電子顕微鏡を使用すると薄膜の厚い部分がみえるため、見える粒界の幅もひろいし、数多くの粒界を一つの薄膜から観察できる。その上分解能もよいので、このような粒界の微細構造の分析に有用と考えられる。そこで筆者らは日立の新 1MV 電子顕微鏡を用いさがしたところ、予期されていたような微細構造とおもわれる縞模様を観察したので、回折パターンから方位関係をしらべ、これらが上述の粒界モデルに合致することを確かめたので、その要略をここに報告する。分析の詳細は論文にゆずり結果のみを略記する。

写真 1 はこのような粒界転位列のみえる一例である。粒界は薄膜の上面と下面で限られるため帯状にみえ、片方または両方の結晶粒界が回折条件にあると帯に平行に回折干渉縞があらわれる。斜めにはいているのが粒界転位である。これがモワレ模様でないことは試料を回転して回折条件をかえてみても形状が変化しないことから明らかである。これら転位が中央部で屈曲して転位相互の間隔がせばまると、互いのひずみ場が干渉して像の見分けがつかなくなるのがみられる。通常の粒界で粒界転位がみられないのは粒界転位が存在していないためではなくて、このように転位列の間隔がせばまいために電子顕

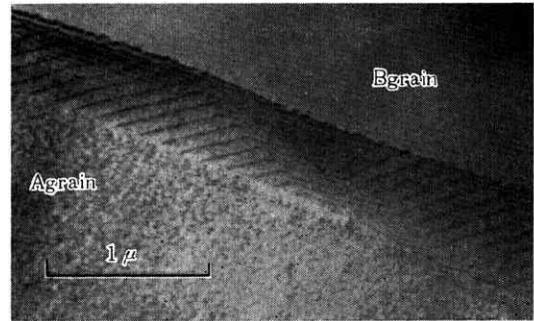


Figure 1 A grain boundary appears as a strip since the boundary intersects with the upper and lower surfaces of the foil. Lines running parallel to the strip are diffraction fringes. Arrays diagonal to it are the grain boundary dislocations. The dislocation images are seen to disappear when the dislocation spacing becomes small. The grain boundary is near a  $\langle 134 \rangle$  coincidence. Specimen is Fe-0.75 %Mn annealed at 850°C for 30 min.

微鏡では見えないのだと考えられる。帯の幅が左上と右下で違っているのは粒界がねじれているためではなく、薄膜の厚み自体の変化と考えられる。帯の外側下側に平行してはしっているぼんやりした線は、電解研磨で薄膜を作成する際に、粒界近傍が選択的に侵蝕されてミゾまたは土手ができ上がったためと考えられる。材料は鉄-0.75% マンガン合金で、850°C で 30 分間焼鈍再結晶

したもの。粒径 0.014 mm 以下すべて同じ条件である。この写真で回折パターンをとってしらべた結果、A 粒はほぼ  $\{221\}$ 、B 粒は  $\{520\}$  が写真面に平行であったことがわかった。この 2 面はどんな組合せを考えても、30° 以上の角度があり、したがってこの粒界が小傾角粒界のものではあり得ないことがわかる。次にこの粒界が coincidence 粒界のどれかに属するかどうか 2 面の組合せをいろいろ考えて分析した結果  $\langle 134 \rangle$  双晶方位関係をもつ coincidence 粒界にいちばん近く、こ

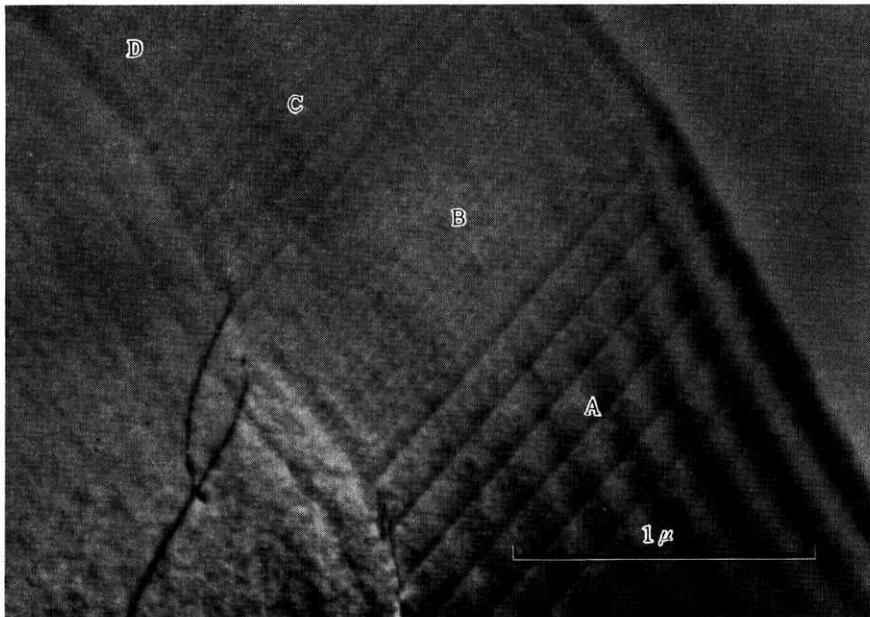


Figure 2 The grain boundary curves as the dislocation spacing changes. The height of the grain boundary steps is about 50 Å, if every step contained the dislocations-curling dislocations in the matrix are the grain dislocations. They can be easily distinguished from the grain boundary dislocations.

研 究 速 報

れらしいことがわかった。そこでこの coincidence 系の稠密面と実際の粒界面とがどの程度一致するかを種々の稠密面を考へて選んだところ、たとえば B 粒の写真面を (052) とすると粒界面を (314) としたとき、写真 1 の粒界の帯の方向や帯の幅とはほぼ一致することが確かめられ、この粒界が  $\langle 134 \rangle$  coincidence 関係に基づいた粒界であることが推定された。

写真 1 でも粒界転位が曲がったあたりで、粒界面がいく分曲がっているのがみられるが、写真 2 では明らかに粒界転位の分布と粒界の曲がり角度、すなわち粒界階段の分布との間に関係があることがわかる。写真 2 の A, B, C 各領域での転位の間隔と粒界の曲がり角度から階段の高さの写真成分を計算すると  $110 \text{ \AA}$ 、粒界面が写真となす角度を考慮してやると階段の実際の高さは  $40 \sim 50 \text{ \AA}$  である。階段の高さは coincidence の種類によるが一般に  $50 \text{ \AA}$  の程度であるからこれと一致し、これから粒界転位が階段に分配吸収されていることが推定される。写真 2 でマトリックス内にある転位は粒内転位で薄膜作成中にはいったものとおもわれる。形状から直ちに粒界転位と見分けがつく。変形に伴って粒内転位が粒界にのる場合も<sup>9)</sup> があるが、分布の不規則性、像の幅広さなどの点で粒界転位とは明らかにちがいがみ分けがつく。一方、写真 3 の段の高さは不規則で、数百  $\text{ \AA}$  におよび、粒界の階段としては大きすぎるので、これは 2 種の coincidence 粒界が複合して粒界を形成している例と考えられる。この 2 種の面が同一の系に属するものか、それとも別種の coincidence 系に属する二つの面なのかは明らかではない。この写真では一方の粒は回折条件になく透けてみえる。

このように coincidence 関係に基づくとみられる微細

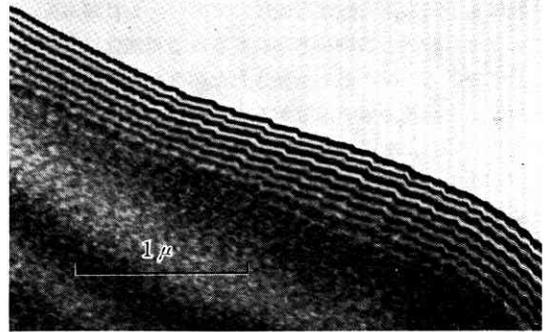


Figure 3 The grain boundary consists of two coincidence planes. They are likely to belong to the same coincidence system, although they might belong to two different coincidence systems.

構造がかなり多くみられたことは、再結晶した金属結晶粒界が一般にこのような微細構造をもつことを示すばかりでなく、方位関係についても分布はランダムではなくこのような方位関係に近いものが多く存在していることを意味するともおもわれる。したがって、金属結晶粒界における諸現象、粒界拡散、粒界移動、粒界すべり、あるいは粒界破断などの諸機構を解明する際には、今後このことを考慮にいれて分析してゆかなければならないとおもわれる。

(1968 年 1 月 5 日受理)

文 献

- 1) 金属強度国際会議, 日本金属学会, (石田, 長谷川, 永田および Brandon) 東京において (1967 年 9 月).
- 2) M. L. Kronberg and F. H. Wilson, Trans. AIME, V 185, 501 (1949).
- 3) D. G. Brandon et al., Acta Met. V 12, 813(1964).
- 4) D. G. Brandon, Acta Met. V 14, 1479 (1966).
- 5) Y. Ishida and M. Henderson-Brown, Acta Met. V 15, 857 (1967).

次 号 予 告 (4 月号)

卷 頭 言	藤高周平先生を悼む	森 脇 義 雄 河 村 達 雄 麻 生 忠 雄 河 村 生 達 雄
研 究 解 説	電力系統の雷害防止 ——藤高周平教授の研究業績の一端—— VHF 帯円偏波発生十文字スロット・アンテナ ——突起部を持たない円偏波発生用の超高周波アンテナ—— 高層および地下建築物の防煙対策	長 谷 部 望 星 野 昌 一 岡 山 誠 二 後 藤 達 之 久 保 慶 三 佐 藤 暢 彦 中 村 英 夫 村 井 俊 治 藤 高 周 平 麻 生 忠 雄 森 脇 義 雄 西 森 武 弘 石 井 聖 光 平 野 興 彦 川 井 忠 彦 大 坪 英 臣 森 脇 義 雄
研 究 速 報	高速度ブラウン管のパルス強力加速 MOS 形 FET を用いた緩衝増幅回路 風船の破裂音による残響時間の測定 エネルギー法とマトリックス法の併用による複雑な弾性平板の座屈問題解析の一手法について	
研 究 室 紹 介	森脇研究室	