研 究 速 報

UDC 620.186.84 : 548.54

規則粒界の分岐法則

Branching Rule of Coincidence Boundaries

宮 沢 薫 一*・石 田 洋 一*・森　　実*

kun-ichi MIYAZAWA, Yoichi ISHIDA and Minoru MORI

1. は じ め に

多結晶材料の表面を顕微鏡観察すると，結晶粒界は，通常3つが一点に会合して粒界三重点を形成していることがわかる．粒界三重点は空間的に見ると粒界三重線である．これが，4本一点に集まって粒界四重点を作っている．四重点は4つの結晶粒が一点に会する所で，この移動が粒成長，超塑性変形など，多結晶体の挙動を解析する重要な因子となっている．粒界には，いろいろな種類のものがあるが，対応粒界は，その性質が他の大角粒界と比べて異なっており，したがってこのような粒界ばかりでできた材料は，特別な性質をもつことが期待される．ここでは当面する作製技術上の難しい問題はひとまず棚上げにして，そのさきの問題，対応粒界だけで多結晶体が構成できるために，満足しなければならない諸条件を考察する．最近 Bollmann[1] は，粒界分岐条件を定義しているが，これは，粒界三重線のまわりでの粒相互の変換関係が与えられていて初めて意味を持つといえる．粒界のうち，2つが対応方位にあれば，残りのひとつも対応方位にある．この第3番目の粒界の種類が何になるかその間の関係式を探ることが興味の対象である．

2. 粒界三重線における対応粒界の分岐則

(1) Bollmann の粒界分岐条件

3つの結晶粒1，2，3が粒界三重線 O を共有しているものとする(図1)．ただし三重線 O は紙面に垂直にとってある．粒界 a，b，c が存在する．粒1から2への変換を A_a，2から3への変換を A_b，3から1への変換を A_c とする．粒界三重線を一周すると元にもどることから次式が成立する．

$$A_c A_b A_a = I \quad (I \text{ は恒等変換}) \tag{1}$$

ここで変換 A_a, A_b, A_c に関する変位ベクトルを次のように定義する．

$$\boldsymbol{d}_a^{(1)} = (I - A_a^{-1})\boldsymbol{X},\ \boldsymbol{d}_b^{(2)} = (I - A_b^{-1})\boldsymbol{X},$$
$$\boldsymbol{d}_c^{(3)} = (I - A_c^{-1})\boldsymbol{X} \tag{2}$$

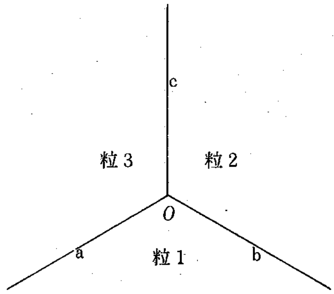

図1　粒界 a，b，c と粒界三重線 O (紙面に垂直)

$\boldsymbol{X}$ は三重線上の任意のベクトル，肩の添字は各結晶粒での値を示す．(1)，(2)から，変位ベクトルを特定の粒の並進格子 (参照格子1) で表現すると以下の式を得る．

$$\boldsymbol{d}_a^{(1)} + \boldsymbol{d}_b^{(1)} + \boldsymbol{d}_c^{(1)} = 0 \tag{3}$$

(3)が Bollmann の粒界分岐条件である．これは転位の分岐に関する Frank の条件の一般化である．転位のバーガースベクトルの場合は，この変位ベクトルが参照格子で定義される離散的に分解した値をとると考えられる．対応粒界に基づく大角粒界の粒界三重線を考えるときは，後で定義する三重線に関する参照格子を用いるのが便利である．そのためにまず，対応方位関係に関する分岐則を考察しよう．

(2) 対応粒界の分岐則

三重線に会する2つの結晶粒が対応方位関係にあるとき，高次の対応関係も考慮に入れるとすれば，他のひとつも対応方位関係にあるといえる．粒界 a, b, c での対応関係を表す行列を対応粒界のパラメータ Σ を用いて

$$R_a = \frac{1}{\Sigma_a}\tilde{R}_a,\ R_b = \frac{1}{\Sigma_b}\tilde{R}_b,$$
$$R_c = \frac{1}{\Sigma_c}\tilde{R}_c \tag{4}$$

と書く．$\tilde{R}_a$, $\tilde{R}_b$, $\tilde{R}_c$ は，各対応方位行列の整数部分を表している．(1)式と同様の事情から，

$$R_c R_b R_a = I \tag{5}$$

* 東京大学生産技術研究所　第4部

である．したがって，

$$\frac{1}{\Sigma_c}\tilde{R}_c=\frac{1}{\Sigma_a\Sigma_b}\tilde{R}_a^{-1}\tilde{R}_b^{-1} \tag{6}$$

を得る．実際いくつかの行列について(6)式を計算してみると，

$$\Sigma_c=\Sigma_a\Sigma_b/n^2 \tag{7}$$

の関係が成立することがわかる．ここで，n は，Σ_a と Σ_b の公約数である．Σ 値は対応格子点の密度を示すスカラー量であって特定の回転行列を指定しない．n は，1を含む種々の値が可能である．(7)式は，粒界の組み合わせに関する必要条件を述べたものであるから，方位行列の具体的な形が求められなくても，三重線のまわりでのさまざまな対応粒界の候補を算出することができて便利である．図2に示すような三角形を作図して，各頂点上に任意の奇数値 p，q，r を置き，積 pq，qr，rp を各辺に書く．これら3つの数値の組を各粒界の Σ 値と考えれば，(7)式が満たされるから，三重線のまわりの対応粒界の候補が探し出される．いうまでもないが，Σ 値としては，値の小さな粒界が重要である．図3に，$\Sigma3$ と $\Sigma9$ だけで粒界が構成される例，$\Sigma3$ と $\Sigma5$ と $\Sigma15$ だけで構成される例を示す．ここに示した2次元的な粒界配列の問題は，一方向凝固した結晶粒の方位関係に関する問題に応用できよう．

ところで(7)式は必要条件であるから，この式で求められた粒界配列とそれを満たす粒方位が実在するか否かは別の問題である．多結晶材料を特定の粒界だけで構成するには，単位行列 I を含む，Σ 値について互いに閉じた関係にある回転行列の組 $\{I, R_1, R_2, \cdots R_n\}$ を見い出す必要がある．図3の(a)については，I，R_1，R_2，R_3 を図4(a)のように書いて以下のように置いた．

$$I=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix},\quad R_1=\frac{1}{3}\begin{pmatrix}\bar{1}&2&2\\2&\bar{1}&2\\2&2&\bar{1}\end{pmatrix}$$

$$R_2=\frac{1}{3}\begin{pmatrix}\bar{1}&2&\bar{2}\\2&\bar{1}&\bar{2}\\\bar{2}&\bar{2}&\bar{1}\end{pmatrix},\quad R_3=\frac{1}{3}\begin{pmatrix}\bar{1}&\bar{2}&2\\\bar{2}&\bar{1}&\bar{2}\\2&\bar{2}&\bar{1}\end{pmatrix} \tag{8}$$

$\{I, R_1, R_2, R_3\}$ は $\Sigma3$ と $\Sigma9$ に関して閉じている（図4(b)）．図3のような2次元的な粒界配列の場合は，各粒に4つの方位行列を隣接せぬように割り当てれば，図3(a)のような例が得られる．これは地図の塗り分けでよく知られた4色問題の応用である．

3. 粒界分岐則の3次元粒界配列への拡張

(1) 粒界四重点を構成する対応粒界の組み合わせ

3次元的な粒界配列においては，粒界四重点が出現する．粒界四重点の挙動は再結晶や超塑性変形を記述することで重要である．四重点では図5に示すように，4本の粒界三重線 AO，BO，CO，DO が会合している．ここには，6つの粒界 AOB，AOC，AOD，BOC，BOD，

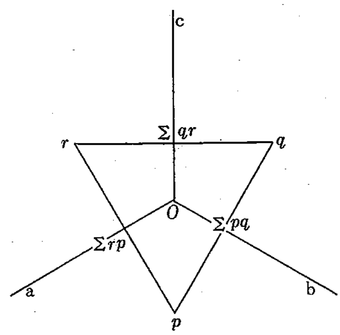

図2　対応粒界の組 Σpq，Σqr，Σrp を求めるための作図

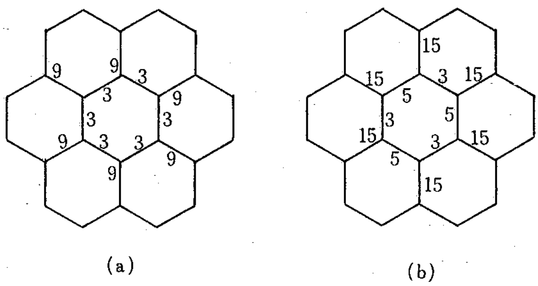

図3　2次元的な粒界配列の例．数字は Σ 値

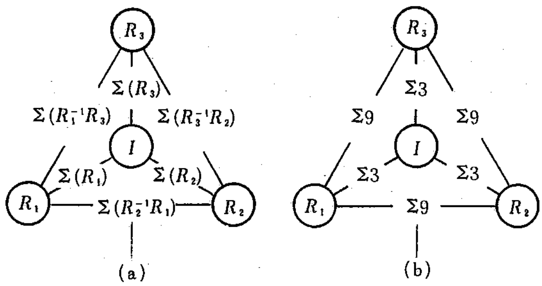

図4　Σ について閉じた関係にある方位行列の組

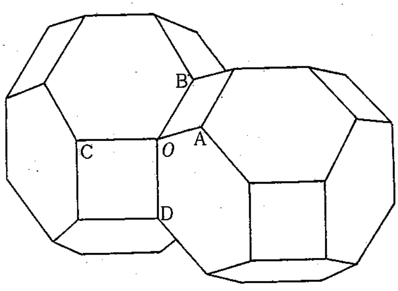

図5　粒界四重点 O．粒界三重線が4本会合する

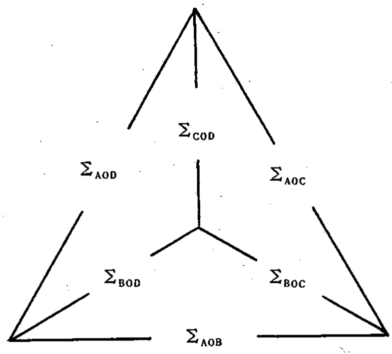

図6　四重点に関与する6つの対応粒界を求めるための図．辺上の値はΣ値

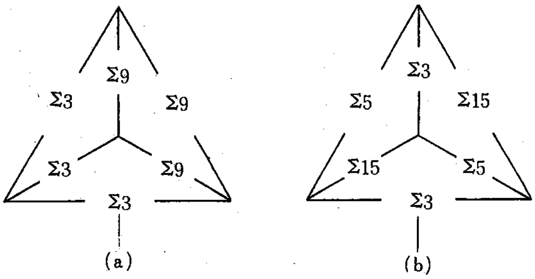

図7　四重点に関与する対応粒界の組の例

COD が関与している．この6つの粒界の組を算出するには，図2で示した三角形を4つ組み合わせればよいことになる．そのため四面体が構成されるが，これを平面上に投影したのが図6である．4つの三角形のΣ値の組 $\Sigma_{AOB}-\Sigma_{BOC}-\Sigma_{BOD}$，$\Sigma_{BOC}-\Sigma_{AOC}-\Sigma_{COD}$，$\Sigma_{COD}-\Sigma_{AOD}-\Sigma_{BOD}$，$\Sigma_{AOB}-\Sigma_{AOC}-\Sigma_{AOD}$ が（7）式を満足するように構成する．図7に示すように，Σ3とΣ9だけ，または，Σ3, Σ5, Σ15 だけによる粒界四重点の候補の存在が知られている．

（2）　3次元粒界配列モデルの構成

全ての結晶方位が何かの対応方位にあれば，全粒界が，対応方位関係にあることは明白である．特定の方位関係だけを用いて全粒界を構成しなければならないときはΣ値について閉じた関係にある方位行列の組を求めることが必要になる．2次元的な粒界配列においては，対応粒界の分岐則を利用して，簡単に粒界配列を求めることができた．これに比べて3次元的な粒界配列の場合は簡単でないが，特定の結晶粒モデルに限定すれば，容易にその組み合わせを決めることができる．一例として，結晶粒モデルにしばしば登場する規則14面体を積み重ねて多結晶体を構成した場合を考える．粒界会合部として粒界三重線と粒界四重点が出現する．したがって，以前の議論により，図8に示すような粒界の組み合わせを構築することができる．この場合の具体的な作業は，（8）式に示された行列を互いに隣り合わぬように各粒に割り当てることである．

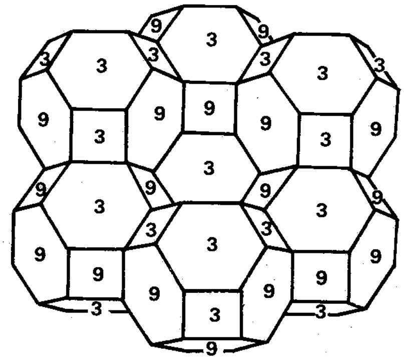

図8　Σ3とΣ9だけから成る3次元的な粒界配列の例

4.　対応格子とDSC差格子の粒界三重線への拡張

（1）　三重点対応格子と三重点差格子

対応格子は，2つの結晶格子 Λ_1 と Λ_2 の共通部分（$\Lambda_1\cap\Lambda_2$）であり，差格子（DSC格子）は Λ_1 と Λ_2 の和（$\Lambda_1\cup\Lambda_2$）によって生成される．粒界分岐論においては，三重線が主役だから3つの格子 Λ_1, Λ_2, Λ_3 の重なりを考えるのが便利である．共通部分（$\Lambda_1\cap\Lambda_2\cap\Lambda_3$）から成る超格子を三重点対応格子（TPCSL），3つの結晶粒の格子点を全て超格子点として含む Bravais 格子（$\Lambda_1\cup\Lambda_2\cup\Lambda_3$）を三重点差格子（TPDSC）と呼ぶことにする．Grimmer[2] の式を拡張すれば，

$$\Lambda_1\cup\Lambda_2\cup\Lambda_3=(\Lambda_1^*\cap\Lambda_2^*\cap\Lambda_3^*)^* \qquad (9)$$

である．ただし * は逆格子を意味する．図9は，[110]軸まわりの回転関係によって（Σ3, Σ9, Σ27）の組み合わせを得た例である．各単位胞を四角で囲った．図の中央部の2重丸は，TPCSL の単位胞を示す．これは，Σ27 対応格子と同じ大きさを有している．三重点差格子は，内部の全格子点を含む Bravais 格子である．具体的に解析して，TPCSL の格子点1個を含む単位胞の大きさ Σ_{abc} と三重線を共有する3つの対応格子の大きさ Σ_a, Σ_b, Σ_c との間には，次式が成立する．

$$\Sigma_{abc}=(\Sigma_a\Sigma_b\Sigma_c)^{1/2} \qquad (10)$$

多結晶体は粒界三重線の網目として定義されるから（10）式は，この網目を設計するとき有用である．

（2）　参照格子としての三重点差格子

粒界三重線に会合する3つの対応粒界には，方位に関する分岐則が成立するが，実在試料中では粒界に転位が存在して正しい対応方位からのずれを補なっている．差格子は対応粒界において網目を形成している粒界転位の

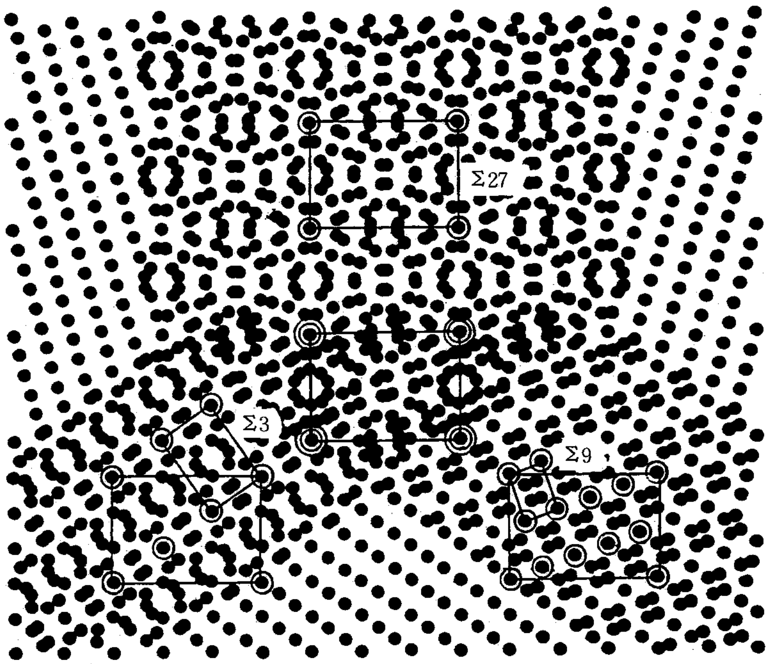

図9　[110]軸を共通回転軸にもつ $\Sigma3$, $\Sigma9$, $\Sigma27$ の回転関係で生じた三重点対応格子プロット

バーガースベクトルになっていることが実験的にいろいろ観察されている. Bollmannの分岐条件は, 3つの変位ベクトルをひとつの参照格子で表現できることを示した. 同様に, 三重線を含む粒界転位の解析には, 参照格子として三重点差格子を用いるのが便利である. 粒界三重線上の転位は, 三重点差格子が示すバーガースベクトルの成分 $\boldsymbol{b}$ を有すると考えられるが, 結晶粒相互の変位にもとづくベクトル $\tilde{\boldsymbol{d}}=\tilde{\boldsymbol{d}}_a+\tilde{\boldsymbol{d}}_b+\tilde{\boldsymbol{d}}_c$ を加えた値が, 実際には三重線上の転位のバーガースベクトル $\boldsymbol{b}$(TPL)になると考えられる.

$$\boldsymbol{b}\ (\mathrm{TPL})=\boldsymbol{b}\ (\mathrm{TPDSC})+\tilde{\boldsymbol{d}} \qquad (11)$$

5. まとめ

粒界三重線で会合する規則粒界の方位関係の記述に, 三重点対応格子の概念が便利なことを示した. またこの成分である3つの対応粒界間に Σ 値に関する単純な分岐則が成立することを見い出した. また, 三重点差格子が, 粒界三重線を含む粒界転位網解析のための参照格子として有用なことを示した. この対応粒界分岐則は, 特定の機能をもつ多結晶粒界の設計やその評価に必要な粒界転位網の解析に応用できる. さらに一般化された粒界分岐理論の構築が次の課題である.

(1983年7月6日受理)

参考文献

1) W. Bollmann, Philosophical Magazine A, Vol. 44, 991-1003, 1981.
2) H. Grimmer, Scripta Metallurgica, Vol. 8, 1221-1224, 1974