

応力下における粒界移動

Stress-Induced Grain Boundary Migration.

石 田 洋 一*

Yoichi ISHIDA

1. ま え が き

対応規則粒界の特性のうちで最も著しいもののひとつに高温における移動度がある。加工再結晶の際に移動し易い粒界が対応粒界であることは古くから知られている一例である¹⁾²⁾。筆者はこれまで結晶粒界に生ずる規則構造およびその線状の乱れである粒界転位に関し解析をすすめてきたが、粒界転位についてはこれが一般に歪場と粒界面のずれ(粒界階段)の両成分をもつ構造としてとり扱うべきものであることが明らかとなった³⁾。粒界は一般に不純物や合金元素が偏析しておりこの雰囲気をはきずるため移動が妨げられる効果が大きいとされているが⁴⁾⁵⁾、再結晶や高温クリープ変形の際には内部応力や負荷応力が駆動力となって粒界転位を運動させ、この結果、転位の粒界階段の高さに等しい粒界移動が生じ、これが偏析雰囲気をふりきった急激な粒界移動のきっかけとなることが考えられる。本報告は種々の規則粒界につきこの機構の是非を考察したものである。

2. 粒界移動の駆動力

応力が粒界移動の駆動力としてはたらくことは小傾角の場合、Parker—Washburn の実験⁶⁾を思い出すまでもなく、容易に理解できる。刃状転位列からなる単純な傾角粒界の場合、傾角を θ 、加えられたせん断応力を τ とするとき粒界移動の駆動力 P は $P = \tau \theta$ で与えられる⁷⁾。ただしこのとき転位のすべり運動にともなう摩擦抵抗を無視している。小傾角粒界でも種々の転位列からなるものでは式はもっと複雑になる。大傾角粒界で同様な機構が働くためには、粒界になんらかの規則構造があり、粒界転位が存在することが必要である。また、この規則構造が単に静的に安定なだけでなく応力下でも保存され、粒界のせん断変形が粒界転位の運動として記述できなければならない。規則構造をもたないときには、粒界のせん断応力は粒界すべりを生ずるだけで、方向性をもった粒界移動の駆動力とはならず、したがって通常存在する偏析雰囲気などをふりきれないものと考えられる。この機構は規則構造の種類および存在する粒界転位の種類につよく依存している。まづ簡単な対応粒界から

考察する。

3. 対応粒界の移動

対応規則構造が存在するため移動の素過程としては次のものが考えられている。(1)対応格子尺度での原子の集団的配列変化。(2)対応格子面間隔の高さの粒界階段(Brandon Step⁸⁾)の移動。(3)粒界階段をもった粒界転位の運動。このうち応力下で重要なのは最後の粒界転位の運動である。Fig. 1 に $\Sigma 7$ 対応粒界における粒界転

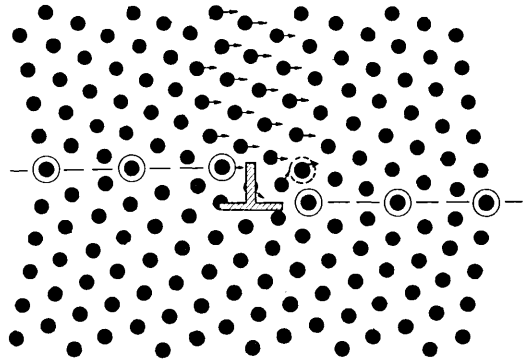


Fig. 1

Atomic motions during glide of a boundary dislocation $b = a\sqrt{14}$ ($\Sigma 7$ coincidence boundary)

位の 1 例を图示した。理解し易いように歪を転位の上部に偏在させてあるこの粒界は $[111]$ 軸のまわりに 21.8° 回転した関係にある規則粒界で周期規則性をもつことが中央の転位の両側で同じ配列が繰返されることからわかる。これが面心立方晶の (111) 面を示しているとするこの転位のバーガスベクトル $b = a/14(\bar{3}21)$ 、粒界階段の高さ $h = |3a/28(145)| \approx 0.69a$ である。ここで a は格子定数、対応粒界転位のバーガスベクトル b と粒界階段の高さ h については一般式が前報³⁾で与えられていてこれから計算できる。

$$\left. \begin{aligned} b_{ij} &= a_i^A - a_j^B \\ h_{ijk} &= \frac{1}{2} \{ a_i^A + a_j^B \} \cdot n_k^{GB} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここで a_i^A, a_j^B はそれぞれ両側の結晶粒 A, B の格子ベクトル、 n_k^{GB} は粒界面の単位法線ベクトルである。とくに粒界転位バーガスベクトルは対応方位関係で一義的に定まり、 $[111]$ 軸まわりのものにつき一般解が与

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

研究速報
えられている⁹⁾。たとえば図の転位のように (111) 面に平行な単位ベクトル b は

$$b = a\sigma^{-1}(hkl)/2 \quad (2)$$

ここで (hkl) はそれぞれの対応格子の単位ベクトルである。対応粒界では常にバーガースベクトルがこれに平行な粒界転位が1個以上存在する。粒界にせん断応力が加えられると原子は矢印の方向へ移動し、転位がすべり運動する。この結果粒界には b なる粒界すべりと h なる大きさの粒界移動が生ずる。簡単のためにすべり運動の場合を考えたが、バーガースベクトルが粒界に平行でなくて上昇成分を含む運動をする場合も考えてよい。この場合はしかし、すべりとくらべて移動が急激でなくなる。Fig. 1 と同様なすべり運動を (111) 軸を回転軸とする対応傾角粒界につき調べた結果を Table 1 に示した。 $\Sigma 49$

Table. 1 Driving force of grain boundary migration under shear stress in coincidence boundaries with (111) rotation axis.

rotation angle about (111) (θ)	Σ values	burgers vector of unit boundary dislocation (b)	step height of the unit dislocation (h)	migration force per unit shear stress (b/τ_a)
9.4	37	$[\bar{7}43]/74$	0.71	0.17
13.2	19	$[\bar{5}32]/38$	0.70	0.23
15.2	43	$[\bar{7}61]/86$	0.93	0.12
16.4	49	$[\bar{8}53]/98$	0.35	0.23
17.9	31	$[\bar{6}51]/62$	1.54	0.08
21.8	7	$[\bar{3}21]/14$	0.69	0.39
27.8	13	$[\bar{4}31]/26$	0.34	0.58

以下のものにつき回転角度の順に並べた。 $\theta = 30^\circ$ 以上では同じ対応粒界が逆の順序でくりかえされる。 b 、 h はそれぞれ回転軸 (111) に垂直なバーガースベクトルをもつ単位粒界転位がすべり運動するとき生ずる粒界すべり量と粒界移動量に相当する。 h は粒界面方位により規定されるが、ここでは対応格子点密度が最稠密な傾角粒界を選んだ。これら粒界転位はねじり粒界では階段をもたないから運動しても粒界移動をひきおこさない。面心立方晶を選んだのは $Al^{2)}$ や $Cu^{1)}$ で (111) 軸回転関係にある対応傾角粒界の移動が再結晶に影響していることが知られているからである。表中、 $\theta = 60^\circ$ で生ずる双晶が省かれているが、これは最小粒界転位である $b = a/6(1\bar{1}2)$ の階段高さ h がたまたまゼロなため、すべり運動しても粒界移動しないからである。双晶は他に (110) 回転関係でも説明でき、いわゆる整合双晶境界も存在する。この境界上の転位は h がゼロでなく粒界移動に貢献するはずで本機構と相反する結果を与えるが、これは回転軸の性格のちがいでよるものと思われる。上述の再結晶の実験では双晶を除き (110) を回転軸とする対応粒界がみられなかったことは、これを示すと思われる。

対応粒界がそれぞれ Table 1 に示した転位だけを合んでいる場合、この粒界に τ_a なるせん断応力が加えられたとき、粒界移動の駆動力 P は摩擦抵抗を無視すると次式で示される¹⁰⁾。

$$P = (b/h)\tau_a \quad (3)$$

すでに述べたように (b/h) は小傾角粒界では θ (radian) に等しい、小傾角粒界が移動し難いのはこの値が小さいためと考えられる。Table 1 で示されるように (b/h) ($= P/\tau_a$) 比は対応粒界の種類により大幅に変化するが、いづれも1より小さく、粒界すべり量に比し移動量が大きい。また Σ 値と比較すると一般に Σ 値の小さい重要な対応粒界、とくに $\Sigma 7$ 、 $\Sigma 13$ 、において駆動力比 (P/τ_a) が大きい。上述した再結晶の実験でこの二種の対応粒界の移動がとくに著しかったのは、これが原因と考えられる。

4. その他の規則粒界の移動

対応粒界以外の準規則粒界³⁾ ではこの移動機構はそれほど強力で働かない。たとえば原子面一致粒界では粒界面が限定されていないので粒界転位に粒界階段がなく、従ってここで述べた本移動機構は考えられない。一方、稠密原子面に平行な粒界では整合境界転位 (structural dislocation¹⁰⁾) が存在し、このバーガースベクトルは粒界面に平行なため、せん断応力下では主にこの転位のすべり運動で粒界すべりが生ずる。この転位はしかし、自身は粒界階段をもたないのでこれだけでは粒界移動が生じない。通常の粒界転位である粒界階段で整合境界転位が消滅または発生して粒界転位を上昇運動させ、これが積重なって粒界移動をひきおこす。粒界転位自身はバーガースベクトルが粒界に垂直だからすべり運動できない。両側の結晶の格子間隔が a^A 、 a^B なるとき粒界せん断変位 $\Delta l = a^A - a^B$ 毎に粒界転位が1原子面上昇するにすぎないので、粒界階段の高さ h 、転位間隔を L とすると粒界すべり量と移動量の比 $(h/b) = ah/L\Delta l$ となり通常の粒界転位の運動と異なり同一せん断変位に対し粒界移動は転位密度に比例してふる。ここで L/a は一般に100程度以上の値をとると考えられるので (h/b) 比は対応粒界のそれにくらべずと小さく、限られた粒界すべり速度のもとでは偏折雰囲気をつりきるほどの粒界移動を与えないものと考えられる。なお、この場合、 h を同一符号で考えたが、この粒界では転位のバーガースベクトルがいづれも粒界に垂直なので h の符号の異なる二種類以上の粒界転位の配列が考えられる。このような配列の場合、みかけの (h/b) 比はもっと小さくなる。

5. ま と め

以上、粒界階段をもった転位の運動にもとづく粒界移動を種々の規則粒界について考察した。この結果次のこ

(p. 48 へつづく)

研究速報

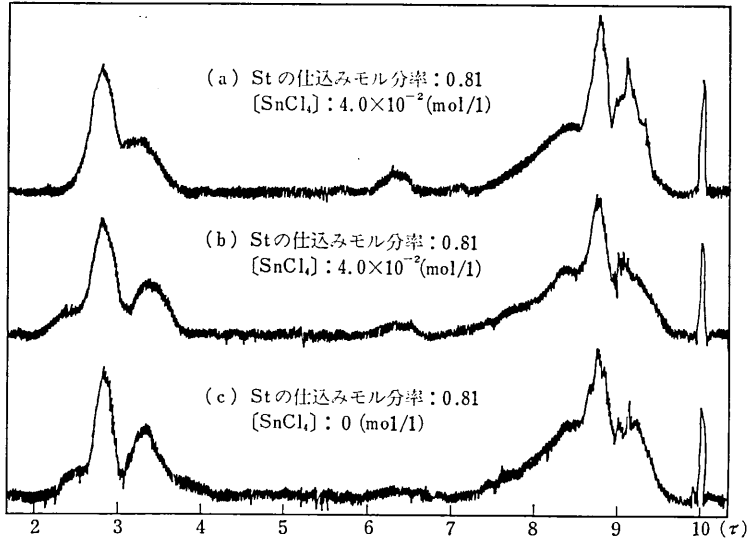


図4 OA-St 共重合体の NMR スペクトル

表2 St(M₁) と OA(M₂) の共重合におけるモノマ反応性比

SnCl ₄ (mol/l)	r ₁	r ₂	r ₁ r ₂
0	0.82	0.41	0.34
2.0×10 ⁻²	0.36	0.26	0.094
4.0×10 ⁻²	0.50	0.31	0.16
6.0×10 ⁻²	0.45	0.25	0.11
7.0×10 ⁻²	0.87	0.79	0.69

レンの仕込みモル分率が高いとき、SnCl₄ の添加によって、わずかではあるが、交互性が高くなることが示される。

NMR スペクトルから得られた共重合体の組成分析値を用いて、Fine man-Ross 法によってスチレン (M₁) と OA (M₂) のモノマ反応性比を求めた。その結果を表2に示す。OA-スチレン共重合における r₁ および r₂ は、SnCl₄ 濃度が 0~0.06mol/l までは r₁, r₂ ともに減少している。しかし、0.07 mol/l では逆に著しい増加がみられる。SnCl₄ 濃度が低い場合、ある程度の交互共重合性を示すが、SnCl₄ 濃度が高くなると OA-スチレン-SnCl₄ 間で、さらに大きな範囲で相互作用が働らき、交互性が減少するものと考えられる。

参考文献

- 1) 伊保内 賢, 工化, 70, 1267 (1967)
- 2) 伊保内 賢ら, 日化第 27 年会要旨集, p. 59, (1972)
- 3) C. H. Bamford, S. Brumby: Makromol. Chem., 134, 159 (1970)
- 4) N. G. Gaylord, S. Mait: Makromol. Chem., 142, 101~110 (1971)

(1973年4月28日受理)

(p. 50 よりつづく)

とが結論される。(1)本機構による対応粒界の移動度はとくに Σ 値の小さい対応粒界 Σ 7, 13 において著しい。(2)これと比較するとその他の規則粒界の移動度はいずれも小さいと考えられる。以上の結果は面心立方晶の再結晶における知見¹⁾²⁾ と一致し本機構が実際におこっていることを暗示する。(1973年5月1日受理)

参考文献

- 1) M. L. Kronberg and F. H. Wilson: Metals Trans. 185, 501 (1949)
- 2) B. B. Rath and Hsun Hu: Trans. AIME 245, 1243

(1969)

- 3) 石田: 生産研究 (昭和 48 年 5 月号)
- 4) K. Lücke and K. Detert.: Acta Met. 5, 628 (1957)
- 5) K. T. Aust and J. W. Rutter: Trans. AIME 215, 820 (1959)
- 6) E. R. Parker and J. Washburn: Trans. AIME 194, 1076 (1952)
- 7) W. T. Read: [Dislocations in Crystals] McGraw-Hill. (1953)
- 8) D. G. Brandon et al.: Acta Met. 12, 813 (1964)
- 9) Y. Ishida and M. McLean: Phil. Mag. 27 1125 (1973)
- 10) M. F. Ashby: Surface Science 31, 498 (1972)