

結晶粒界の各種規則構造とその乱れ

Grain Boundary Ordered Structures and the Defects

石 田 洋 一*

Yoichi ISHIDA

1. はじめに

結晶粒界における原子配列の規則性には、周期規則性を示す対応粒界以外に、規則性が一方向に限られたものあるいは周期性が近似的にのみ成立する準規則構造とも称すべきものの存在が、最近透過電顕¹⁾²⁾や電界イオン顕微鏡³⁾⁴⁾の観察結果から明らかになってきた。このため筆者がこれまで進めてきた対応粒界の解析結果は、その一般性に関して⁵⁾若干の修正が必要となった。そこでその手をはじめとして、各種規則粒界の幾何学的特徴を考察し、それぞれにつき乱れ構造を調べてみた。これら準規則粒界ではその乱れ構造の性格が異なり、それを反映して、粒界物性もちがっていると考えられるからである。

2. 規則構造の種類

規則構造としては以下のものが考えられている。

- (1) 対応粒界 (coincidence related boundary)⁶⁾
- (2) 稠密原子面が一致する粒界 (plane matching boundary)¹⁾
- (3) 稠密原子面に平行な粒界⁷⁾

Fig. 1 はこれら粒界を模式的に示したものである。対応粒界 (1) は筆者がこれまで主に調べてきた構造である。同じ原子配列単位が周期的に繰返されるのが特徴で、粒界上での格子点一致は必要条件ではない⁶⁾。原子

面一致粒界 (2) は粒界の両側で同種の稠密原子面が平行かつ一致している場合で、この原子面の法線を回転軸として、任意の角度回転した方位関係にある粒界を意味する。粒界面の方位は拘束されていない。これに対し粒界面が両側の結晶の稠密な原子面に平行な粒界 (3) では粒界面の拘束が主条件である。

これら粒界の幾何学的特徴はその自由度で分類するとわかりやすい。一般に、粒界のもつ自由度は五とされている。これは方位関係に関するもので結晶相互の方位関係につき三、粒界面の方位につき二である。方位関係以外に原子配列まで論ずるときには、さらに結晶相互の位置関係に由来する三個の自由度を考察する必要がある。対応粒界はこれら自由度のうち方位関係に由来する五つが全てきめられた粒界と定義できる。対応関係それぞれに結晶相互の方位関係と粒界面の方位が決まっている。Fig. 2 に示したステレオ三角形上の点はこれに相当し、片方の結晶をこの方位を軸として 180° 回転すれば他方の結晶の方位と一致する関係にある。立方晶では縮退を考慮しない場合 24 通りの同等な回転関係が存在するが、対応関係はこのうち一つ以上が、ある軸のまわりに 180° 回転した関係にあるのでこのようにステレオ三角形で表示することができる⁵⁾。その他の同等な回転関係は球を単位三角形 ($[001]$ - $[011]$ - $[111]$) で切り取った体積内の点として示される。但しここで球中心点からのきよりは

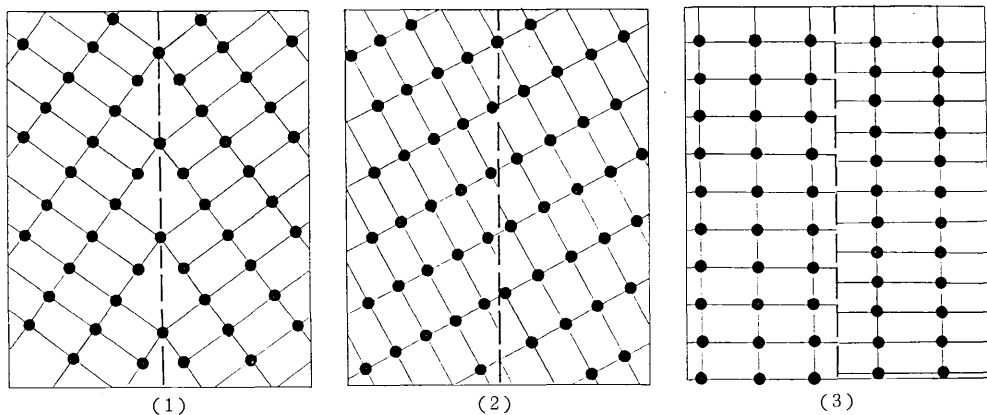


Fig. 1.

Various grain boundary; ordered structures (1) coincidence, (2) plane matching, and (3) epitaxial boundaries.

* 東京大学生産技術研究所 第4部

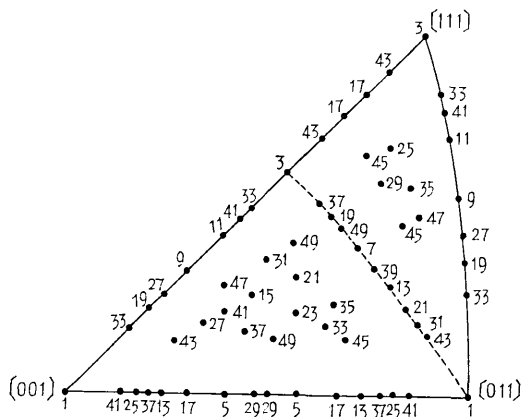


Fig. 2.

Stereographic projection of the rotation axis. The numbers are Σ values of coincidence systems produced by 180° rotation about the axis.

回転角を示し、球表面で 180° 回転となる。原子面一致粒界は両結晶の方位関係の自由度のうち一つをゆるめ、かわりに位置関係の自由度の一つを稠密原子面が一致するように拘束したかたちになっている。方位関係だけをみれば稠密原子面の法線を軸とした回転関係すべてを含むので Fig. 2 で太線や破線で示した部分が含まれる。稠密原子面として選ばれる面は金属の種類と結晶系で異なる。同じ面心立方晶でも銅では図に破線で示した $\{111\}$ 面の一致するものだけ、アルミニウムでは $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$ の三種類が考えられる⁸⁾ (図の破線と太線部分)。対応粒界に相当する点の多くはこのうちに含まれるがこれは図に粒界面の方位や結晶相互の位置関係が表示されないから、結晶粒相互の方位関係は対応粒界のそれを満足していても粒界面の方位が異なっていて実は原子面が一致した粒界であったり、逆に対応粒界であって、稠密原子面一致が生じていなかったりする場合が可能である。電界イオン顕微鏡によるタングステン粒界の観察結果では⁴⁾ Σ 値の大きい対応粒界は稠密原子面一致関係も満足しているものが多かった。このことは、粒界エネルギー引下げ条件として金属イオンの配列に由来する項と伝導電子の散乱に由来する項が同程度になっていることを意味するように思われ興味深い。原子面一致粒界の粒界面方位は拘束されておらず曲面をとることも可能であるが一般に平面对対応関係が近似的に成立するような方位を粒界面に含む傾向がみられた⁹⁾。一方稠密原子面に平行な粒界 (3) は、両側の結晶の平行な原子面が同種のときこの法線を回転軸としたねじり粒界である。これを Fig. 2 で考えれば図の太線と破線に相当し原子面一致粒界の方位関係と重なる。このねじり粒界で隣接した原子面の間隔が本来の原子面間隔と同じであれば原子面

一致粒界と同じである。だからたとえば、Schober and Balluff⁹⁾ の解析したようなねじり対応粒界では上記三規則性が全て満足されている可能性があり、上記分類はこの点厳密な分類ではない。むしろ粒界規則構造存在の条件である粒界エネルギー引下げの原因をならべたものである。厳密な分類は粒界の自由度の組合せで幾何的にすればよいが種類が多くなり厳密ではあっても実用的意義があまりない。粒界エネルギーが対応粒界でひくい原因はいうまでもなくその周期規則性にある。最適な原子配列が粒界にそってどこまでも繰返されるばかりでなく、配列単位が原子の尺度であるため両側の結晶粒内に生ずる歪場もその範囲が配列単位程度の中に限定される。これに対し原子面一致粒界では原子配列単位が周期的に配列することは考えられない。全く別な理由で稠密原子面同志が一致し合うと考えられる。これに対し筆者は粒界近傍でプリルアン帯が保存される効果が利いているとする説を提出した⁸⁾。一方稠密原子面に平行な粒界のエネルギーがひくいのは、粒界面の法線方向に原子間隔がひろくなるので粒界における配列の乱れによって両側の結晶に生ずる歪場が粒界にそった狭い領域内に限られる傾向をもつからと考えられる。

3. 各種規則粒界の乱れ構造

粒界に規則構造が存在するときその乱れ構造の種類もまた特定のものに限られる。これら乱れ構造の性格は粒界のもつ規則性によりそれぞれ異なる。乱れの種類として一般に粒界転位と粒界階段がよく知られている。前者はその周囲に生ずる歪場に特色があり後者は粒界面のくいちがいに注目したものである。しかし粒界転位はその芯部分で一般に粒界に階段を生じているし、一方粒界階段も通常周囲に歪場をもっていることからみて、前者は別なものではなく歪、階段両成分をもった線状の乱れ構造として統一的に定義することが望ましい。そこで本報では両者を区別せず全て粒界転位として取扱う。この粒界転位は準規則粒界に生ずる構造的粒界転位 (structural dislocation)⁷⁾ とは性格が異なる。後者は粒界に周期規則性が欠除しているとき生ずるもので、常にある一定の密度で均一に分布する。これに対し前者は完全な規則粒界では密度がゼロとなるもので、配列することにより規則粒界で拘束された幾何学的自由度を一部回復させる役割りを果たしている。

(1) 対応粒界の乱れ構造

対応粒界に生ずる乱れ構造についてはすでに前報などで取扱った。これを一般化すると粒界転位のまわりに生ずる歪みの性格 (パーガースペクトル, b^{GB}) や粒界に生ずる階段の高さ (h^{GB}) は対応格子プロットから格子ベクトルの差として次のように定義できる。

$$b_{ij}^{GB} = a_i^{AL} - a_j^{BL} \quad (1)$$

$$h_{ijk}^{GB} = \frac{1}{2} (a_i^{AL} + a_j^{BL}) \cdot n_k^{GB}$$

ここで a_i^{AL} と a_j^{BL} は両側の結晶の格子ベクトル、 n_k^{GB} は粒界面の単位法線ベクトルである。立方晶の b_{ij}^{GB} については、対応関係一般に適用できる式を作成してある¹⁰⁾。境界転位のエネルギーは近似的に b_{ij}^{GB} の二乗に比例し、 h_{ijk}^{GB} に比例するので h_{ijk}^{GB} はある程度大きくても b_{ij}^{GB} の小さいものが安定と考えられる。Brandon の粒界階段¹¹⁾は式で $a_i^{AL} = a_j^{BL}$ の場合に相当する。粒界が折れ曲っているとき角部分に生ずる乱れ構造や転位の両側で規則構造が異なる部分転位の場合には b_{ij}^{GB} に格子点一致関係からのずれ成分の差 Δd を加えてやればよい。

(2) 稠密原子面一致粒界の乱れ構造

規則性は、一致関係にある原子面の法線方向に限られるので、粒界転位のバーガスベクトルは 1 種類に限られる。

$$b^{GB} = d$$

d は一致関係にある原子面の法線ベクトルで、大きさは面間隔に一致する。これはこの稠密面法線を回転軸とする対応粒界で Z を無限大としたときの粒界転位バーガスベクトル値¹⁰⁾と一致する。粒界面の方位は拘束されていないので階段成分 h^{GB} は一般には定まらない。粒界が上記法線を回転軸とするねじり粒界に近い場合は階段成分が考えられるがこれは次項で述べる稠密原子面に平行な粒界に相当する。

(3) 稠密原子面に平行な粒界の乱れ構造

規則性は原子面と粒界面の平行関係に限定されるので乱れ構造のバーガスベクトルは粒界面に垂直なものに限られる。

$$\left. \begin{aligned} b_{ij}^{GB} &= d_i^A - d_j^B \\ h_{ijk}^{GB} &= (d_i^A + d_j^B) / 2 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ここで、 d_A 、 d_B は粒界に平行な稠密原子面間隔の大きさをもつ法線ベクトルである。対応粒界の場合と同様に $b_{GB} < h_{GB}$ となるような構造がエネルギー的に安定である。

以上定義された構造は規則構造が部分的に乱れたときに生ずる線状欠陥であるが、もともと規則性のない方向に対しても 1 種の転位 (structural dislocation) が考えられている⁷⁾。これは粒界にそって、一定の低エネルギー原子配列単位が周期的ではないが、高密度にくりかえされる場合に生ずるもので隣接する配列単位間に転位を考えるものである。粒界にせん断変形が加わるとき、この部分での変位が一番著しく、またこれが粒界にそって伝播するかたちでせん断変形が生ずると考えられるので、粒界転位と称される資格はある。しかしながら転位間隔が原子的尺度で歪れが重なり合っていること、粒界構造により分布がきめられていることなどからみて、独立した単位として扱うことはできない。いつれにしても、間隔がせまいので透過電顕ではこの転位は通常は観察されないものと考えられる。稠密原子面の関与する上記準規則粒界では完全な周期性は生じないが、この種の短範囲規則性が存在し構造的粒界転位の分布した粒界構造になっていることが多いと考えられる。

各種規則粒界におけるこれら乱れ構造の違いは粒界特性につよくひびいているものと考えられる。対応粒界に関してはこれまでに拡散、偏析、析出、移動、すべりなど種々の基礎物性につき結晶方位依存性など比較的多くの実験的知見が得られているが、準規則粒界に関するものは少い。現在とくに対応粒界との差異に注目した実験が必要と思われる。今後の課題である。

(1973 年 3 月 6 日受理)

参 考 文 献

- 1) P. H. Pumphrey: Scripta Met. 6, 107 (1972)
- 2) J. Levy: Phys. Stat. Sol. 31, 193 (1969)
- 3) B. Loberg and H. Norden: Acta Met. 21, 213 (1973)
- 4) Y. Ishida and D. A. Smith (投稿中)
- 5) Y. Ishida: Trans. I. S. I. J. Suppl. 11, 1240 (1971)
- 6) B. Chalmers and H. Gleiter: Phil. Mag. 23, 1541 (1971)
- 7) M. F. Ashby: Surface Science. 31, 498 (1972)
- 8) 石田: 生産研究, 25, 17 (1973)
- 9) T. Schober and R. W. Balluffi: Phil. Mag. 21, 109 (1970)
- 10) 石田: 生産研究, 25, 92 (1973) (Phil. Mag. 印刷中)
- 11) D. G. Brandon, et al.: Acta Met. 12, 813 (1964)