

金属結晶粒界の構造

Grain Boundary Structure of Metals

石 田 洋 一*

Yoichi ISHIDA

金属結晶粒界で原子配列がもつ規則構造およびその規則粒界上に存在する粒界転位について解説し、粒界転位の挙動と粒界物性との関係を考察する。

緒 言

私たちが日ごろ手にする金属材料は、普通、微細な結晶が集合したものであることはよく知られているとうりであるが、結晶粒界で、原子がどんなふうにならんでいるか、そのため粒界がどんな性質をもっているか、というようなことは、未だあまりよくわかっていない。それは、この問題が、いわゆる「表面問題」であり、根本的には現在の物理的解析方法の弱点、すなわち結晶のもつ規則性をフルに利用して解析しているために規則性が減少すると、とたんに無力になるという事情が関係しているのであってこの問題が軽視されてきたというわけでは決してない。

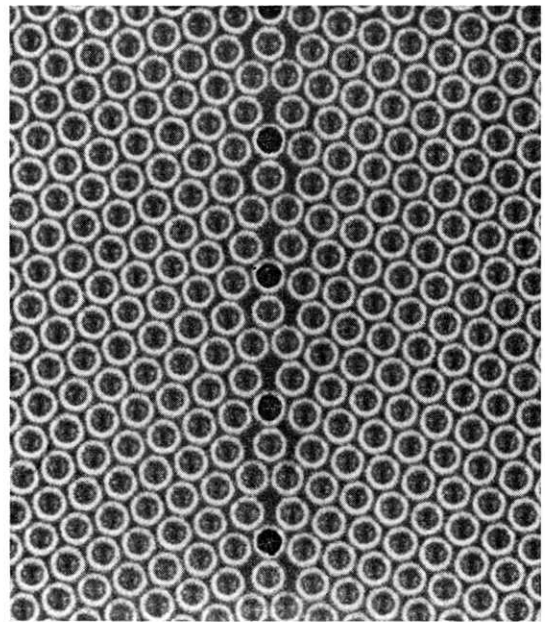
このため、私達金属材料学者は、金属結晶に関しては、かなり定量的な組織学的知見を得ることができるが、これを材料物性に結びつける段になって、いつも粒界の影響がよくわからず、くすぐつたい思いで無視してしまうという経験をだれもがもっている。そういう点で、粒界の問題はだれもがいつかは、決着をつけたいと望む共通のテーマであるということができよう。

幸い、最近イオン顕微鏡、電子顕微鏡など直接観察の手段が発達したので、飛躍的にこの問題の理解が進みつつある。今回は、これらの成果を中心に、粒界における原子配列につき、一般的な解説を試みる。

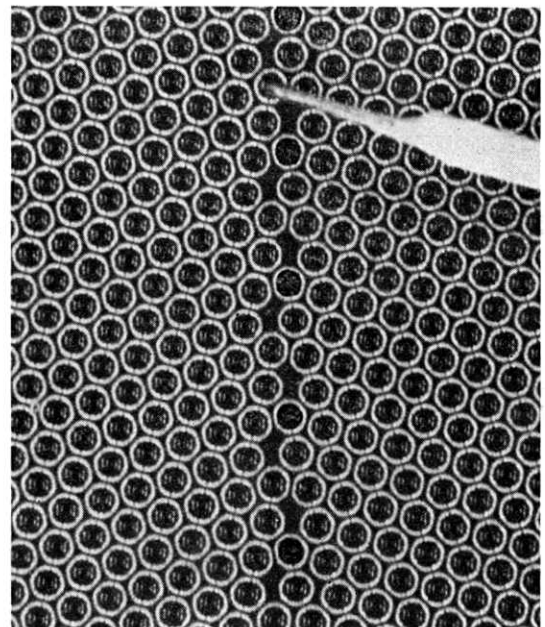
粒界原子配列の規則構造

粒界における原子配列を考えるのには、泡模形が便利である。写真1 a, b は泡模形にみられた規則粒界の例である**。同じ配列模様が規則的に繰り返されている。泡模形というのは、水面に石けんの泡を多数並べたものにすぎないが、泡同志は表面張力で引張り合い、反面空気圧で押し合っていて、その状態はかなりよく金属結晶のそれに似ているとして、古くから模形として用いられてきた¹⁾。特に、粒界での原子配列状況を定性的に理解するには、今でもこれほど便利な模形はみあたらない。

従来、この泡模形から類推して、小傾角粒界は転位が



a 振動状態



b 静止状態

写真1 泡模形にみられた規則粒界

* 東京大学生産技術研究所 第4部

** ここで使用した泡模形の写真は、全て学習院大学大川教授から借用した写真のなかから採りだしたものである。

並んでできあがっているが、傾角が大きい通常の粒界はもはや転位列ではなく、むしろ空孔が半分つぶれたようなものが、不規則に連らなった形になっているものと考えられてきた。

ところで、泡模形はいくつかの点で本物の結晶粒界と異っている。その第1は、もちろん次元が1つ足りないということである。このために、転位としては刃状転位しか考えられないし、粒界の種類にしても水面に垂直な軸のまわりに回転した方位関係にある粒界（面心立方結晶なら [111] 軸のまわりに回転した関係にある粒界）しか観察できない。だが、同様に重大な問題で見のがされがちなのは、泡模形が静止状態では、原子の熱揺動に相当するものをもたないということである。いわば0°Kの状態を示しているということである。この欠点は、液を振動させてやることによって、ある程度は解決されるが²⁾、振動するのは、あくまで水であって、泡自身でなく与える振動数も原子の熱揺動のそれに比べてずっと小さいため、空孔の移動が実験中に、ほとんど観察されない。したがって、得られた粒界は、熱平衡状態にはないといえる。本物の金属結晶粒界は、焼鈍状態では、原子配列が通常の泡模形にみられるよりもずっと規則性がよく、写真1のような状態の方がむしろ普通だと考えてよいと思われる。

写真1 a, b は、いずれも両側の結晶方位が、水面に垂直な軸のまわりに27.8°回転した関係にあり、面心立方晶で $\Sigma 13b$ 対応粒界とよばれている規則粒界である。このような規則粒界が、なぜ低エネルギー境界であって、安定に存在するかということは、さかさに考えると容易に理解できる。すなわち、まず低エネルギーな原子配列単位があったとする。この配列単位をくり返し並べていくと、低エネルギー規則粒界ができあがるのである。このとき、くり返し周期が長くなればなるほど、さまざまな種類の原子配列がその中に含まれるようになるから、それらを平均すると配列周期のない粒界（もしそういうものがあったとして）とエネルギー的になんらえらぶところがなくなってくるであろう。したがって、傾向としては、くり返し周期の短い規則粒界が低エネルギー粒界になると考えられる。ただし、粒界エネルギーは、直接には原子配列から決まるものであるから、個々の規則粒界を比較してみると、周期が長くてもより低エネルギーな粒界である場合もありうる。

規則粒界では、不純物原子が規則的に配列して、粒界エネルギーを下げている場合も考えられる。粒界であるから不純物量としては、P. P. M. 以下含まれていても十分効果がある。微量不純物のうちで低エネルギー粒界をつくるのに都合のよいものがえらばれて、配列する傾向があると考えられる。

どの金属でも、また不純物が参加していようといまい

と、原子配列くり返し周期は、同じ規則粒界では同じ長さである。しかし、各原子の厳密な位置は、元素が違えば異なる。元素ごとにポテンシャルの形が違うからである。

一方、写真1 a, b の原子配列が異なっているのは、これが振動状態のとき (a) と静止状態のとき (b) とで異っているからである。このことは当然期待されることで、高温では、エントロピー項の大きい構造が、相対的に安定になるので、原子の自由度の大きい配列がえらばれると期待される*。このように同一方位関係にある粒界でも、その構造は温度によって変化する。

規則粒界では、両側の結晶方位の相互関係が決っているだけでなく、粒界面の方位も決っている。ただし、1個ではなくて、何種類かの低エネルギー粒界面を考慮することができる。だから粒界面が巨視的に、低エネルギー粒界面に対して傾いている場合には、図1に示すように2種類以上の低エネルギー粒界面が複合して、折れ曲っている。この図は $\Sigma 9$ 対応粒界とよばれる規則粒界で体心立方晶につき回転軸 [110] を紙面に平行にとって表示したものである。黒丸は対応格子点とよばれているもので反対側の結晶格子と仮想的に延長するとその格子点と黒丸の原子と一致する。

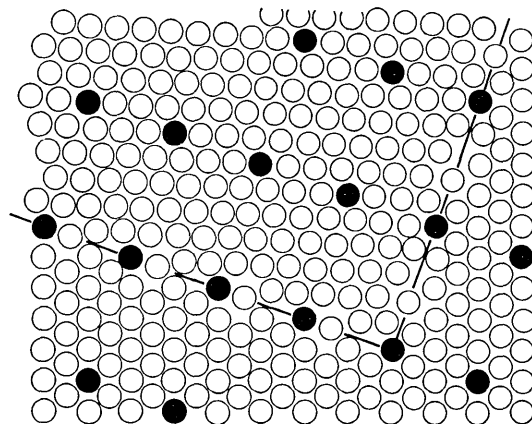


図1 規則粒界面の折れ曲り、体心立方晶 $\Sigma 9$ 対応粒界、紙面は回転軸 [110] に垂直

折れ曲りの寸法は、粒界の巨視的方向、生成条件などで変わってくるが、気相成長した双結晶の粒界などでは、数十 μ の大きさになり、光学顕微鏡でも十分観察できる場合がある。写真2³⁾は、塩化鉄を水素気流中で加熱還元して作成した鉄結晶の光学顕微鏡写真である。結晶表面はいずれも {100} になる。白く光っているのは、結晶表面が入射光線に対し垂直だからで、面内にみえる環状の像は、結晶表面が凹んでいるためである。理由は明らかでないが、結晶表面は、中央部が凹んでいることが多く、縁の稜線部分が、むしろ厳密に結晶方位関係を満た

* この号の速報参照

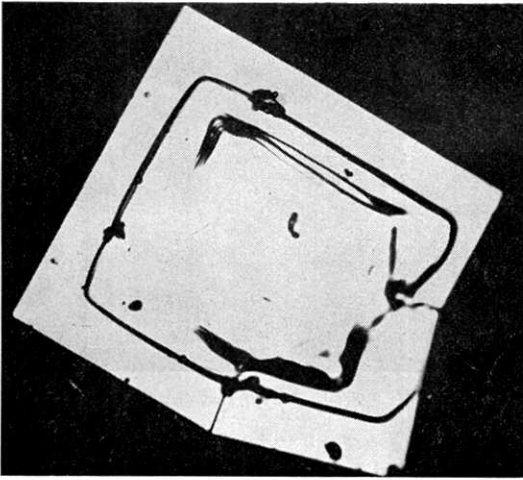


写真2 気相成長した鉄にみられた規則粒界の折れ曲りしている。稜線の折れ曲がり具合から右下部分にもう1つ結晶がくっついて、双結晶になっていることがわかる。粒界はミゾになっているため黒線としてみえるが、ほぼ3つの部分にわかれている。稜線のなす角度から、両結晶の方位関係を調べてみると〔100〕軸のまわりに 16° 回転した角度にあり、 $\Sigma 25$ とよばれる規則粒界であることがわかる。また3つの粒界の方位は、それぞれこの規則粒界で低エネルギー粒界面として予想されているものに一致する。

加工し焼鈍した材料では結晶粒界の折れ曲りの寸法は通常これより小さく、光学顕微鏡では観察できない。写真3は Fe-0.75% Mn 合金を強加工し、 850°C で焼

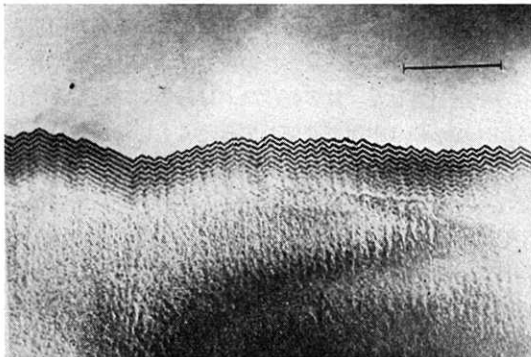


写真3 Fe-Mn 合金粒界の折れ曲り透過電顕像
鈍して作成した多結晶試片中の粒界を電子顕微鏡で透過観察したものである⁴⁾。2種類の粒界が複合してジグザグに折れ曲っているのがみられる。電子回折斑点から両側の結晶の方位を調べ、方位関係を解析してみると、この粒界は $\Sigma 17a$ とよばれる規則粒界であること、また2種類の粒界は、互いに直交する低エネルギー境界面であったと推定された。透過電顕法では、粒界の3次元形状が観察できるという利点がある。

粒界の折れまがりの寸法は、数百 Å 以上のときは、電子顕微鏡で透過観察できるが、それ以下の寸法のとき

には観察できない。しかし、イオン顕微鏡でそれ以下の寸法の折れ曲がりか観察されており⁵⁾、規則粒界は微視的には、皆このような折れ曲がりをしていると考えられる。折れ曲がりの寸法の下限は、泡模形から類推して、原子規則配列のくり返し周期の数倍程度と考えてよいであろう。それ以下の寸法のときには、その粒界での原子配列は、もはや通常の規則配列とは異っており、むしろふたつの平行な規則粒界面の間の段差になっているものと考えられる。(図2の B-C 部分)⁶⁾

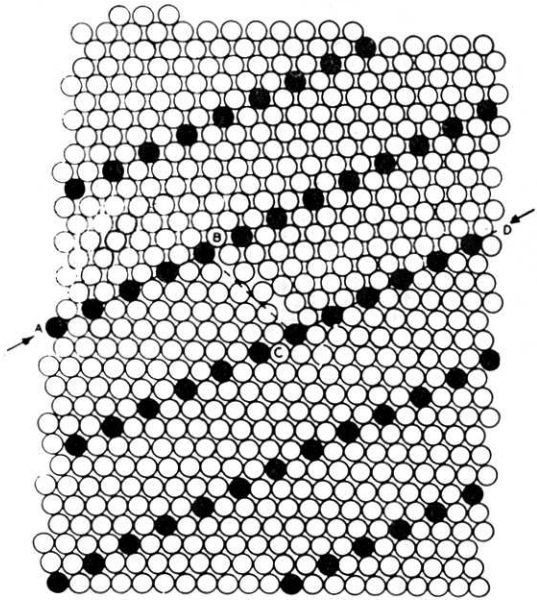


図2 規則粒界上の段差 (B-C 部分)、体心立方晶 $\Sigma 11$ 対応粒界 (Brandon ら⁶⁾)

粒界転位の存在と観察

両側の結晶の方位関係が、完全な規則粒界のそれからいく分ずれているとき、自然界はどんな手品を用意しているであろうか。再び泡模形の助けをかりよう*。写真4は、ちょっとみたところ、何の変哲もない規則粒界に見えるが、両側の結晶の方位関係は完全な規則粒界の方位関係からはいく分ずれており、全体に歪んでいる。それはこの写真の中央部粒界上に粒界転位 $b = a/26(752)$ が1個入っているからである。粒界がここで、階段状になっていく違っているのは、実は粒界転位がここにあるからである。通常、転位は空孔などと違ってみつけにくいものであるが、粒界階段が付随しているのですぐわかる。小傾角粒界が格子転位の網目で説明できることはよく知られているが、粒界転位の網目が規則粒界に重なると、粒界の方位関係を完全な規則粒界のそれからずらすことができる。

この粒界転位のバーガースベクトルは、一般に格子転

* この号の速報参照

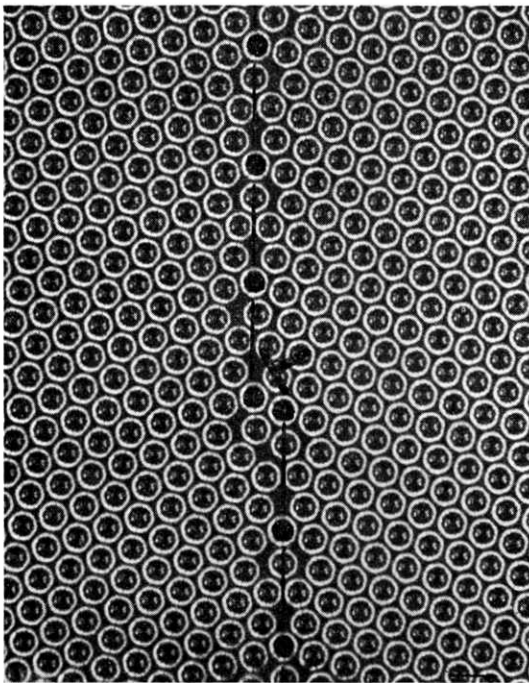


写真4 粒界転位の泡模形, 粒界階段を伴っている

位のそれとは違っている. 導出方法はここでは省略するが⁷⁾, 図1で示した $\Sigma 9$ 対応粒界に生じうる粒界転位のバーガースベクトルのうち, (110) 面に平行なバーガースベクトルだけを図3に示した. 図の中央部の大黒丸を原点として, それ以外の点を結び矢印を書けば, それぞれこの粒界に存在可能な粒界転位のバーガースベクトルとなる. 図中大白丸, 大黒丸は両側の結晶の格子転位のバーガースベクトルに一致する. これで見られるように粒界転位の基本バーガースベクトルは, いずれも格子転位のそれより小さく, したがって, そのエネルギーも相対的に小さい.

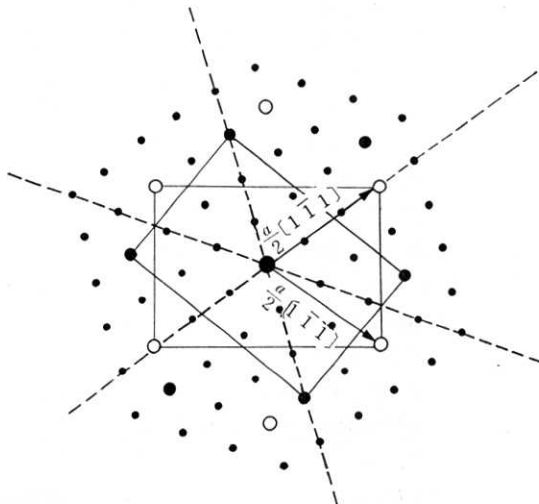
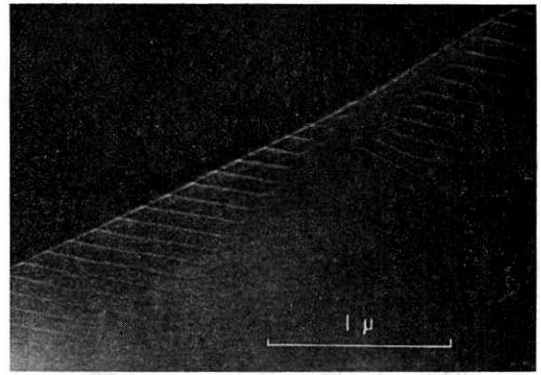
図3 粒界転位のバーガースベクトル. $\Sigma 9$ 対応粒界で (110) に垂直なもののみ表示した

写真5 Fe-Mn 合金粒界転位の透過電顕像

粒界転位の基本バーガースベクトルの大きさは, 粒界原子配列の周期が長いものほど小さい傾向がある. だから粒界エネルギーが高い規則粒界上にも存在できると考えられる. ただし, バーガースベクトルが小さいと同じ間隔の粒界転位列があっても, それによって完全規則粒界方位からずれる角度範囲は狭くなる.

これら粒界転位は, いずれも通常粒界階段 (転位階段) を伴う. 転位階段の高さは, その粒界転位がのっかっていて規則粒界の種類によって異なった値になる. 粒界階段は転位と切りはなすことができない. だから, 図2で示した粒界段差の小さなもの⁶⁾とは, 根本的に違うものである. 後者は転位でないから, それ自身では長範囲の歪場をもたない.

写真5は, 電子顕微鏡写真 (暗視野) で, 写真3と同じように加工焼鈍して再結晶させた Fe-Mn 金属試料の粒界を透過観察したものである⁸⁾. 両側の結晶の回折斑点から方位解析した結果, この粒界が $\Sigma 17b$ 対応粒界であると推定された. 粒界転位は, ほぼ等間隔に並んでいるが, なかには途中で途切れてみえるものがあり, 中央部では転位がみえない. これは, ここに転位がないのではなくて, あまりに狭い間隔で並んでいるため電顕像を生じないからである. この写真は暗視野像であるが, 明視野像の方をよく見ると密につまった転位列がかすかに認められた. 泡模形から類推して, 粒界転位列の間隔は原子配列周期の数倍 (数十Å) 程度にまで小さくなりうるが, 転位が電顕で観察されるためには, 少なくとも数百 Å 程度の間隔がないといけない. 透過電顕で結晶粒界を観察すると, 回折条件にあってもせいぜい数%の粒界にしか粒界転位がみられないのは, 粒界転位が存在していないのではなく, 転位間隔が十分広いケースが少ないためであると考えられる.

透過電顕で, 粒界転位のバーガースベクトルを実験的に決めるのには次のようにする. まず, ベクトルの方向については, 格子転位のベクトルを決定するときと全く同じ方法で, 回折面方位がバーガースベクトルと直交すると電顕像が現われないという関係を利用する. 次にバ

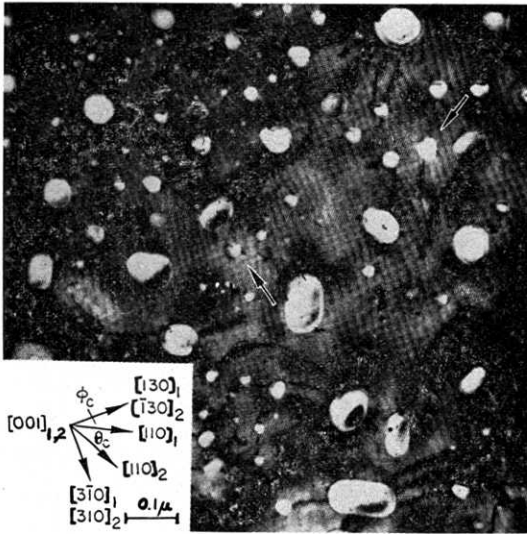


写真6 金のねじり粒界にみられたラセン転位列 (Schober, Balluffi⁹⁾)

バーガースペクトルの大きさについては、小傾角粒界のときと同じように粒界転位列の間隔とこれに由来する傾角とを測定する。こう述べると簡単に聞こえるが、この実験は実は非常に難しい。なぜなら、まず第一に粒界転位のバーガースペクトルは、対応粒界の種類によって異っており、これが予想できないと像が消失する回折面を探することは、実験的にはほとんど不可能である。次にバーガースペクトルの大きさであるが、通常の粒界では数種類の粒界転位列が重なっていると考えられ、そのうち電顕でみえるのは、特に間隔の広い転位列だけである。そのために対応方位関係からのずれは、主に電顕ではみえない転位列によってひきおこされているからである。結局これらの問題を克服するためには、特定の規則粒界方

位に非常に近い双結晶を作成してやって、解析するよりしかたがない。

写真6はその1例である。これは Balluffi らがおこなったもので⁹⁾、蒸着法で (100) 面が膜面に平行な金の薄膜をつくり、2枚を重ね合せ圧着して、ねじり粒界を作成し、電顕で透過観察したものである。写真中直線ではないが、2種類の線列がほぼ直交している。これらが粒界転位列である。白い円形の部分は、薄膜を圧着したさいにくっつかなかった部分と思われる。この粒界は、 $\Sigma 5$ という規則粒界の方位関係にあり、 $b=a/10\langle 310 \rangle$ なる粒界転位 (ラセン転位) 列が直交して存在すると予想されるが、転位列の片方が {311} 回折で消失することが見いだされた。一方、図4で示されるようにねじり角度 (θ) と転位間隔 (d) の関係を調べてみると理論から予想される曲線 (図4の破線) にほぼ一致することが確かめられた。この図で黒丸は、粒界転位列が観察できたもの、△印はそれが観察されなかったものである。粒界転位の方角についても解析がおこなわれ、これら直交する転位列がいずれも予想されたバーガースペクトルをもたせぬ転位からなっていることが証明された。

粒界転位の運動と粒界物性

粒界転位は、粒界上にしか存在しないのであるから、格子転位に比べて運動が不自由である。転位の運動は、すべり運動と空孔を媒介とした上昇運動とに区別されるが、粒界転位がすべり運動できるのはそのバーガースペクトルが粒界面に平行なときだけである。だからたとえば写真4の泡模形にみられる粒界転位はバーガースペクトルが粒界に対し 30° の角度をなしているため、すべり運動できない。この転位が運動するときには、必ず上昇運動が含まれており、いわゆる非保存運動である。

非保存運動は、粒界拡散を必要とするのであるから、高温でなければおこなない。写真7 a. b は、Al-2% Mg 合金の電顕写真である。透過観察しながら薄膜を 270°C 付近で一分間加熱したところ粒界転位が動き出した例である¹⁰⁾。電子線のために観察部分がまわりより高い温度に加熱されるので、相当大きい熱応力が観察部分に生じている。これが駆動力となって粒界転位が動いていると考えられる。転位間隔が狭いため、 a 、 b で個々の転位の対応が明らかでないが、移動したこと自体は矢印部分にあるシミに着目して、転位の相対的位置を比較すると容易にわかる。

金属材料の高温クリープ変形の際には、通常粒界すべり現象がみられるが、この現

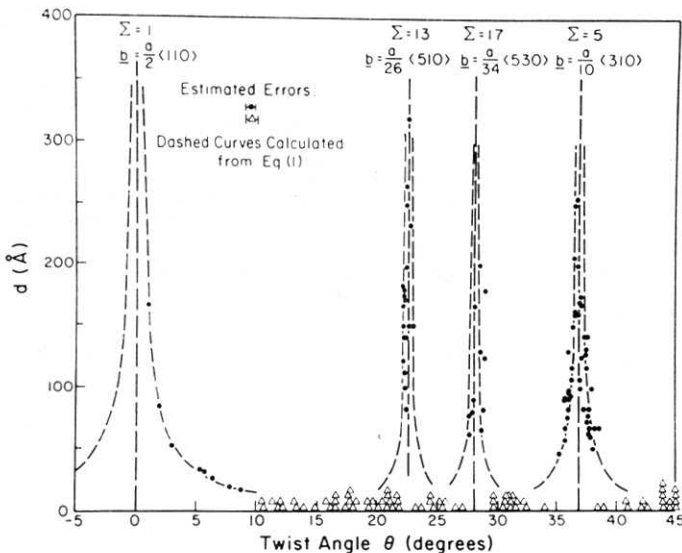
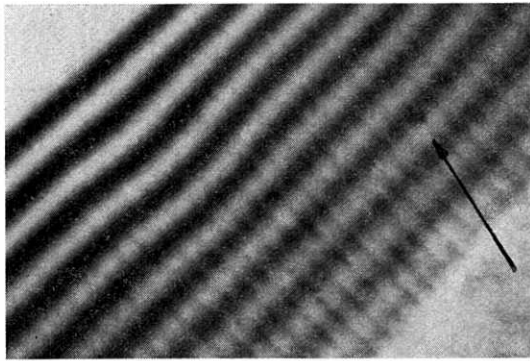
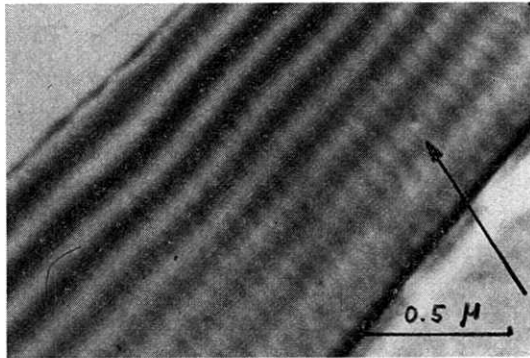


図4 金ねじり粒界にみられたラセン転位列間隔とねじり角の関係 (Schober, Balluffi⁹⁾)



(a)



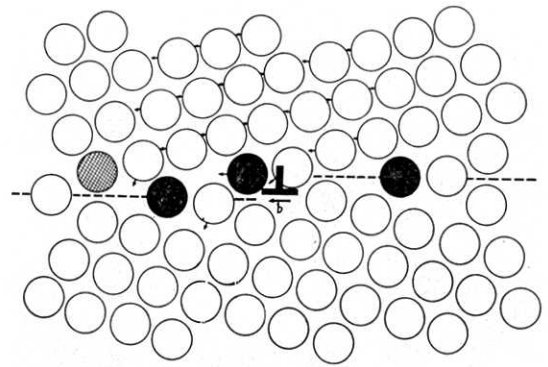
(b)

写真7 Al-Mg 合金粒界転位の非保存運動

象は粒界転位の非保存運動によるものと考えられる。粒界すべりがおこるときには、通常粒界移動も生じている。これは非保存運動も粒界移動も、ともに粒界拡散でおこる現象であるから当然である。粒界転位は、通常粒界階段をもつから、それが運動するだけでも粒界移動が生ずる。

一方、粒界転位のすべり運動が、常温あるいは、それ以下の温度でおこっているかどうかは大きな問題である。なぜなら、金属材料に力を加えて、変形がおこり始めるとき、変形のない手である格子転位の発生核として粒界転位が働いているかどうかはこのすべり運動の有無にかかっているからである。

粒界転位が、すべり運動するためには、まずそのパーガスベクトルが、粒界面に平行でなければならないが、図3で示したように、粒界転位の基本パーガスベクトルのうちには、規則粒界面(図3の破線)に平行なものが必ず存在する。図5は、このような粒界転位が、図1に示した $\Sigma 9$ 規則粒界上をすべり運動する際に考えられる原子の移動状況である。原子が矢印の方向に動けば、粒界転位が左方に移動する。この際、粒界階段も移動するから、階段の高さだけ粒界も上方へ移動する。このとき、転位芯付近の原子配列は、転位の位置によって複雑に変化する。そのため、粒界転位の位置エネルギーも原子配列単位を周期として複雑に変化し、粒界転位のすべ

図5 粒界転位のすべり運動にともなう原子の移動、 $\Sigma 9$ 対応粒界 $\{11\bar{4}\}$ 上を粒界転位 $b=a/9\langle 221 \rangle$ が移動

り運動に対するパイエルスカを生ずる。この力は、粒界面が結晶のすべり面と一致しない場合には、格子転位のパイエルスカに比べて、相当大きいものと考えられる。したがって、双晶境界のような特別の場合を除き、粒界転位が常温やそれ以下の温度ですべり運動するかどうか疑問である。しかし、高温では、すべり運動すると考えられる。粒界内部摩擦として、高温域で観測される粒界緩和現象は、歪量の大きい領域では粒界転位のすべり運動でひきおこされているものと思われる。

粒界の物性としては、粒界すべりや粒界内部摩擦の他に粒界拡散、移動、破断、合金元素の偏析、析出など種々のものがあり、それぞれについて粒界の規則構造や粒界転位の立場から機構が考えられ、工学的には、この方に興味があるのであるが、いずれもまだ実験的裏付けにとぼしいので、将来の課題とし、今回は粒界構造の説明だけにとどめた。内容を一般的にするために、粒界構造研究の歴史的事項や粒界理論の詳細、関連した研究の参考文献などを省略した。それらについては、日本金属学会会報(本年3月号)¹¹⁾に解説したので参照していただきたい。(1970年3月10日受理)

文 献

1. L. Bragg; J. Sci. Instrum., **19**, 148 (1942)
2. E. Fukushima, A. Ookawa; J. Phys. Soc. Japan, **8**, 609 (1953), **10**, 970 (1955), **12**, 139 (1957)
3. 石田: 日本金属学会第 66 回講演概要集 (1970)
4. Y. Ishida, T. Hasegawa; Proc. Int. Cont. on Properties and Microstructures, Int. Metallgraphical soc. ISRAEL (1970)
5. R. Morgan, B. Ralph; Acta Met., **15**, 341 (1967)
6. D.G. Brandon et al; Acta Met., **12**, 813 (1964)
7. 石田: 日本金属学会誌 **33**, 1129 (1969)
8. Y. Ishida, T. Hasegawa, F. Nagata; J. Appl. Phys., **40**, 2182 (1969)
9. T. Schober, R. W. Balluffi; Cornell University Report No. 1191, July (1969)
10. 石田, 劉: 日本物理学会第 24 回年会講演予稿集, 格子欠陥 (1970)
11. 石田: 日本金属学会会報, **9**, 156 (1970)