

## 気相から生長した鉄結晶にみられる対応粒界

Coincidence Boundaries in Iron Crystal Grown from the Vapor.

石田 洋一\*・金子 恭二郎\*

Yoichi ISHIDA and Kyojiro KANEKO

塩化鉄を水素気流中で加熱還元すると鉄結晶が容器壁などに付着する。ヒゲ結晶として細長く生長するものもあるがそれはごく一部であって、大部分は1辺が50 $\mu$ 程度の直方体結晶となって器壁をびっしりと埋めつくす<sup>1)</sup>。これら単結晶を光学顕微鏡で観察すると、たまには単結晶でなく複結晶になっているのがみられる。この種の結晶粒界は熱的に安定で低エネルギー粒界と考えられるので方位解析をしたところ対応粒界とみられる例がいくつも見いだされたので報告する。

金属中に存在する結晶粒界の多くが対応粒界であるとして説明可能なことはこれまで著者の1人が実験的<sup>2)3)</sup>、理論的<sup>4)</sup>に明らかにしてきたことであるが、今までの実験はすべて加工後再結晶した試料中の結晶粒界に関する解析であり、集合組織や再結晶機構の影響がはいっている点で、気相から生成した結晶中の粒界とは異なっている可能性がある。両者について統計的解析をすることによって粒界生成条件のちがいによる粒界構造のちがいを知ることができ、同時にこの結果から気相より鉄単結晶が生長する機構につき何らかの手がかりを見いだすことも期待される。

Photo. 1 はこのような双結晶の1例である。塩化鉄 FeCl<sub>2</sub> をステンレス鋼板製のポートに入れ 680°C, 5 hr, 水素気流中 300 cc/min で還元したところポート底に付着した無数の単結晶のうちの一つである。右下の部分に別な結晶が付随しているのがみられる。結晶粒界は三

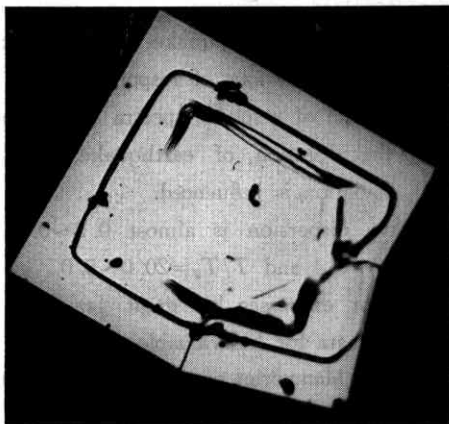


Photo. 1 Iron bicrystal grown from the vapor. The grain boundary fulfills  $\Sigma 25$  coincidence relationship. ( $\times 800$ )

つの直線部分からなっており、たがいに 45°, および 90° の関係にあるとみられる。粒界が結晶表面にでるところで結晶表面は折れ曲っており粒界方向はちょうどこの角の部分をも2等分した角度関係になっていることがわかる。結晶表面はこの生成条件ではいずれも {100} 面に平行であることがX線解析の結果わかっているため、この双結晶のおおよその方位はこの写真から容易に解析することができる。ただちにわかることはこの粒界は双晶境界ではないということである。双晶の方位関係は  $\langle 100 \rangle$  軸まわりの回転ではつくることができないからである。

この結晶の中央部分の凸凹は凸出しているのではなく凹んでいることが光学顕微鏡を上下させて焦点をあわせることによってわかる。なぜ中央部が凹んでいるか理由は明らかではないが、ヒゲ結晶として細長く生長した結晶の先端は三角形に突出していることが多いのに、ヒゲ結晶として生長しなかったこれら小結晶粒はいずれも中央部が凹んでいる。稜の部分だけが {100} 平面をなし鋭く結晶関係を満している。直方体形の小結晶粒についていろいろ角度をはかってみると稜角は 90° に  $\pm 0.5^\circ$  のはみりで合致している。したがって写真から方位関係を解析するこの方法の精度は  $\pm 0.5^\circ$  程度である。Photo 1 の双結晶粒はまづ光学顕微鏡で低倍率でポート底をしらべ、反射面がたまたま良好で強く反射するもの、したがって粒表面が観察面にはほぼ垂直なものだけについて観察し、複結晶とみられるものにつき拡大してしらべたもののひとつである。稜線が粒界との交点で折れ曲る角度をはかると 16° である。Fig. 1 はこの双結晶の原子配列を想像した図であるが、実は体心立方晶において  $\langle 100 \rangle$  軸のまわりに 16.3° 回転したときにできる  $\Sigma 25$  対応粒界における原子配置図である。図中大白丸、小黑丸はおのおの原子の位置を示すもので、大白丸は紙面上にあるとすると小黑丸は紙面より一原子面上または下にある。体心立方晶では  $\langle 100 \rangle$  軸方向に関して ABAB 型積重なりをしているので、この2面さえ表示すれば、すべての原子位置を図示したことになる。二重丸は対応格子点である。Photo. 1 にみられる3種の粒界はこれら対応格子点を結んだ3種の対応粒界 (Fig. 1 に破線で示したもの) からなっていることが推察される。点線で示した丸点はいずれの結晶の格子点上にもなく両者の中点にあり実際に原子が位置するものと思われる点である。鉄原子でなく少量の不純物のうち適当なものがこの位置にいること

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

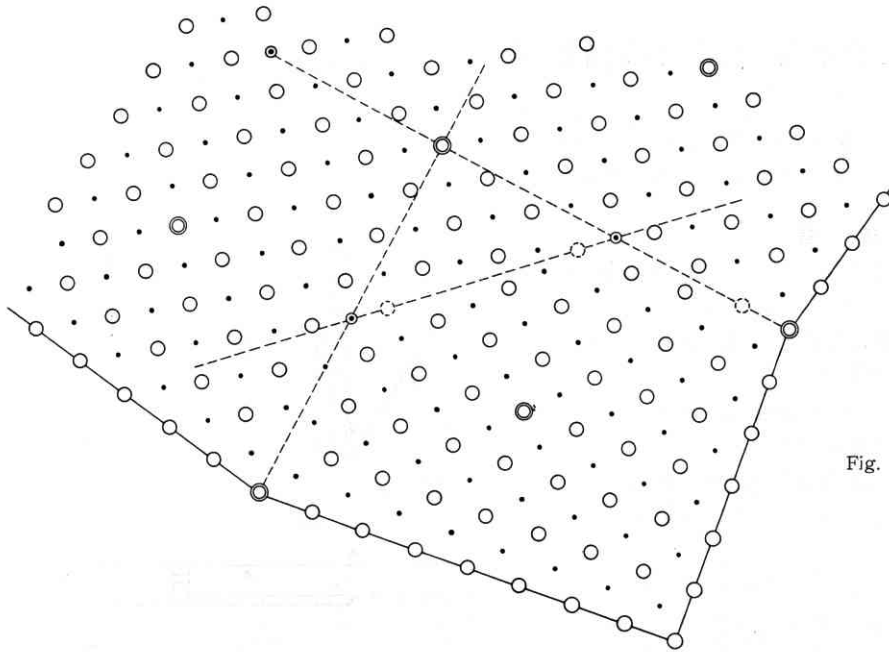


Fig. 1 Arrangement of atoms along a  $\Sigma 25$  coincidence boundary. Double circles are coincidence sites. Circles with broken lines indicate probable sites of the atoms.

も十分考えられる。

焼鈍再結晶した試料中の結晶粒界のうち対応関係に近い方位関係をもつものがジグザグに折れ曲ることがあるということは、これまで透過電顕<sup>2,3)</sup>や走査電顕<sup>5)</sup>で見いだされてきたがいずれもミクロン以下の寸法のジグザグであって電顕の分解能によってはじめて検出できる寸法のものであった。気相生長の結晶粒界の場合は数十ミクロンの寸法のものであり光学顕微鏡でも観察可能であるということは実験的にも好都合で興味深い。

Photo. 2 は同様な双結晶の例である。回転角は  $12.5^\circ$  であるから  $\Sigma 41$  粒界の回転角  $12.4^\circ$  と一致する。この写真では粒界のミゾはみえていないが結晶表面の折れ曲り点を直線でつなぐとちょうど角度を二等分した関係になっていることがわかる。これは対応粒界面の方位として要請された方位である。表面の黒いしみは大気腐蝕によるもので、これら結晶は製造後大気中に放置すると急速に腐蝕され光沢を失うとともに黒いしみを生ずる。

これまでに数十個の双結晶につき解析をおこなったがそれぞれ  $\Sigma 13, 17, 25, 29, 37, 41, 53, 65$  などの対応粒界として説明することができた。双結晶によっては粒界が曲っておりふたつの別個に発生した単結晶が成長してくっただけとみられるものがあり、それらは除外した。 $\Sigma 25$  や  $\Sigma 41$  のように回転角度の小さいものが比較的多いこと。 $\Sigma 5$  のように対応関係の特によいものがいまだ見いだされていないことなど統計的にしらべなければならない問題がでてきているのでこれらは次回に報告する。 $\Sigma 5$  粒界は鉄マンガン合金の再結晶試料にも見いだされたことはなく、 $\Sigma$  値の小さいことが必ずしも対応

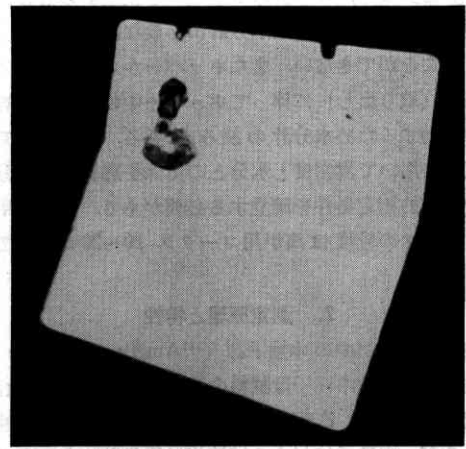


Photo. 2 Another Iron bicrystal satisfying a  $\Sigma 41$  coincidence relationship. Crystal surfaces are  $\{100\}$  planes. ( $\times 1700$ )

粒界エネルギーの低いことと合致していないことを示すものとして興味もたれる。反面、 $\Sigma 25$  や  $\Sigma 41$  のように  $\Sigma$  値の比較的大きい対応粒界が見いだされたことは、これら高次の対応粒界が無視できないとする前報<sup>6)</sup> の理論的考察を支持していると考えられる。(1969年9月2日受理)

#### 文 献

- 1) 大蔵, 雀部: 鉄と鋼, **53**, 4 (1967) 59.
- 2) ISHIDA, HASEGAWA, NAGATA: J. Appl. Phys. **40** (1969) 2182.
- 3) ISHIDA, HASEGAWA: International Conference on Quantitative Relation between Properties and Microstructure, Haita, ISRAEL (1969) 11-3.
- 4) 石田, 長谷川: 日本金属学会講演概要, 昭 44-3, 83.
- 5) 石田, 劉: (生産研究 12月号予定)
- 6) 石田: 生産研究 (10月号)