

鉄マンガン合金における対応粒界の普遍性

Validity of Coincidence Model in the Grain Boundary of an Fe-Mn Alloy

石 田 洋 一*・長 谷 川 隆**

Yoichi ISHIDA and Takashi HASEGAWA

これまで透過電顕法によって Fe-0.75% Mn 合金中の結晶粒界微細構造を分析し方位関係を調べ、これら微細構造がみられる粒界はいずれも対応粒界と考えられることを報告してきた¹⁾²⁾³⁾。今回は数多くの大傾角粒界について統計的に調べ、この種の特別粒界がどの程度普遍的に存在するか考察したので報告する。この実験は通常が多結晶金属材料がどの程度対応粒界をもつかということのひとつの目安として重要である。Brandon⁴⁾によれば面心体心立方晶金属のように対称性のよい結晶では、その粒界の多くが対応粒界として説明できるとされているが、彼の計算には隣接のステレオ三角形に含まれる部分も計算に入れるという誤りがあり再計算が必要である。そこで同様な範囲仮定 $\theta = \pi/12(\Sigma)^{-1/2}$ に基づき $\Sigma 19$ までの対応関係に含まれる範囲を再検討し、粒界に隣接する両結晶粒の方位関係がランダムであった場合にこの範囲に含まれる確率を計算しなおしてみた。一方、50 個の粒界について制限視野電子回折パターンから方位関係を調べこれが $\Sigma 3$ から $\Sigma 19$ までの対応関係のどれに近いか電算によって解析し結果を比較してみた。試料は圧延後 850°C で 30 分焼鈍し再結晶させたもので平均粒径は 0.014 mm のものであった。

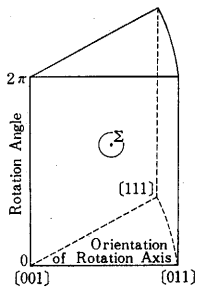


図 1 Rotation Axes and Angles. The permissible range of angular deviation from a perfect coincidence relationship forms a sphere. If a coincidence system is favored, the experimental frequency should exceed over the volume fraction of the corresponding spheres in the volume.

図 1 は対応関係を表示する座標である。タテ軸は回転角度、底面はステレオ三角形であり回転軸の方向が表示される。立方晶系ではこの中に 1 つの対応関係に対して 24 個の点が存在するが対応関係は対称性がよいので多くの点が縮退してこれ以下の数 N になっている。各対応関係の存在範囲は Brandon⁴⁾にしたがい半径 θ の球で近似できる。図 2 (a) はこれら球の [001]-[011] 表面における分布状態で $\Sigma 19$ 以下のものについて表示してある。回転角度 $0 \sim 15^\circ$ は小傾角粒界 ($\Sigma 1$) として説明できる領域である。同様に [001] 軸上回転角度 $90^\circ, 180^\circ$ 近傍、[011] 軸上 180° 近傍は小傾角粒界による領域である。この試料はその履歴

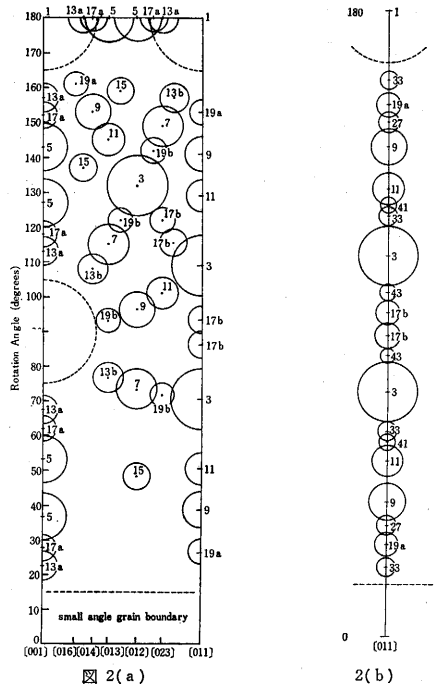


図 2 (a) Coincidence relationships up to $\Sigma 19$ in the [001]-[011] plane.

2 (b) The vacant region can be covered by coincidences of larger Σ .

と実験結果から考えて小傾角粒界が特に多い可能性があるので小傾角の部分は統計から省いた。ランダム方位であっても 10% 以上がこれに含まれるはずである。[001]-[011] 表面では回転角 $\pi \rightarrow 2\pi$ の範囲では $0 \rightarrow \pi$ のパターンと同じものが逆の順序で再現されるだけなので図 2 (a) では省略した。同様な分布状態をステレオ三角形面上でみた一例が図 3 でこれは回転角度が 150° の場合である。円半径が Σ 固有の θ より小さいのは対応関係の回転角度が 150° より数度づれているためである。どちらの図

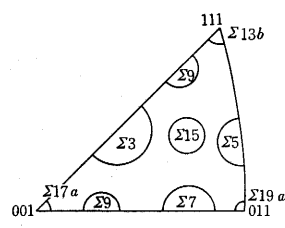


図 3 a horizontal section of Fig. 1. (150° rotation) Coincidences up to $\Sigma 19$ are included.

でみても円に囲まれない部分が半分以上存在するがこれは $\Sigma 19$ 以上の対応関係を考慮するとどうめることができる。

一例を図 2 (b) に示した。[011] 軸上で $\Sigma 27, 33, 41, 43$, などを考慮すると円がほとんどひとつ

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部 ** 昭和電工中研

づきにつながってしまうことがわかる。

一つの対応関係の存在範囲は大よそ $4/3\pi N\theta^3$ と考えたが、もう少し厳密に言うと同転軸に関しては球面面積が目安になるため $\pi\theta^2$ の代りに $2\pi(1-\cos\theta)$ を用いねばならず、体積は $8/3\pi N(1-\cos\theta)\theta$ となる。球の中心点がステレオ三角形のへりにある場合には半分しかステレオ三角形に所属していない。同様に $\{001\}$, $\{111\}$, $\{011\}$ にある場合はそれぞれ 1/8, 1/6, 1/4 しか所属していない。ただしこれらの点では対称性がよいため丁度その分数の逆数にあたるだけの中心点が回転角 $0\sim 2\pi$ の間に存在し結果として打消しあっている。表 1 に各対応関係のもつ N を表示した。こうして計算した存在範囲 V を全体の体積 $V_0=2\pi\times 4\pi/48=\pi^2/6$ で除してそれぞれの対応関係について存在比率をだしたのが表 1 にある。この値は Σ 増加とともに減少するが単調に減少しないのは N が違うからである。たとえば $\Sigma 15$ は $\Sigma 11$ より大きい V をもつことがわかる。これらの値を $\Sigma 3$ から $\Sigma 19$ までのものについて合計すると約 16% になる。図 2 (a) でみられたように球はお互いに重複し合っている部分もあるため実際に球でかこまれた部分はこれよりも小さい。

一方、電顕で薄膜を透過観察し、たまたま良好な回折条件にあって微細な回折干渉縞が粒界にみられたもの 50 個について方位解析を行なった結果では 9 個、したがっ

表 I. Coverage given by representative coincidence systems.

Σ	minimum an- gle of rotation (degrees)*	deviation range θ (degrees)**	number of spheres in Fig. 1 (N)***	fraction volume to be occupied by the coincidence (%)****	number of the grain boundary attributable to the coincidence *****	grain boundary with fine structures
3	60	8.7	4	3.52	6	Zig Zag 1
5	36.9	6.7	6	2.45	1	
7	38.2	5.7	8	1.98	2	
9	38.9	5.0	10	1.70	3	dislocation array 1
11	50.5	4.5	10	1.21	5	dislocation array 1
13a	22.6	4.2	6	0.59	0	
13b	27.8	4.2	8	0.78	3	
15	48.2	3.9	17	1.35	3	dislocation array 1
17a	28.1	3.6	6	0.39	2	Zig Zag 1
17b	61.9	3.6	10	0.65	4	
19a	26.5	3.5	10	0.55	2	
19b	46.8	3.5	8	0.45	2	
Total				15.62	34	5

* This much rotation on a certain axis generates the coincidence grain boundary.

** The range of permissible deviation from the coincidence according to Brandon¹⁾. $\theta = \pi/12(\Sigma)^{-1/2}$

*** Degeneracy usually occurs so that the number is less than 24.

**** $V = N \cdot 8/3\pi[1 - \cos\theta] \cdot \theta$, $V_0 = \pi^2/6$, $f = V/V_0$

***** 50 grain boundaries were analysed by electron diffraction. Corrections in the analysed grain orientations are $\pm 2^\circ$ parallel to the electron beam and $\pm 1^\circ$ perpendicular to it.

て約 18% が $\Sigma 3$ から $\Sigma 19$ の対応粒界として説明できることがわかった。これは方位関係がランダムであるとしたときの上記の値より大きい。データがすくないため結論はできないが、これら対応粒界が自然界に比較的多く存在することはこの結果からも充分可能である。制限視野回折パターンによる薄膜の方位解析では電子線に平行な方位で $\pm 2^\circ$ 、垂直な方位で $\pm 1^\circ$ 程度の誤差が生じる。このことを考慮に入れて補正すると 50 例中 34 例、すなわち 68% がこれら対応粒界に含まれる可能性がある。(表 1)、将来、回折パターンだけでなく菊池線を用いて解析して、もっと精度をあげる予定である。表 1 でわかるように $\Sigma 3, 11, 17b$ など最小回転角度の大きい対応粒界は最小回転角度の小さいものより多く存在している。この傾向はこの試料に小傾角粒界も多数存在していたことと思いわせて興味深い。また、存在範囲の大きいはずの $\Sigma 5, 7$ などの粒界が実際には少なかったことは Σ が必ずしも粒界エネルギーの大きさに対応していないことを示しているかもしれない。今回の解析では粒界面方位についての解析は行なわなかった。これは 1 つの対応関係でもいくつかの低エネルギー面が考えられること、粒界転位の存在によってこの方位面にある程度の自由度があることなどの理由で粒界面方位はそれほど問題にしないでよいと考えられるからである。しかし微細構造のみられた粒界に関しては粒界面方位の解析を行ないそれぞれ、どの低エネルギー面か推定した。微細構造としては表 1 に示したように粒界転位列と言うべきもの 3 個、粒界がジグザグで 2 つの面からなるもの 2 個がみられた。

$\Sigma 19$ 以上の対応が存在することは、たとえば銅において報告されており⁵⁾、無視できない。上述の範囲式にしたがえば $\Sigma 55$ も $\pm 2^\circ$ 程度の存在範囲をもつ。 Σ が大きいと同一 Σ に所属する対応関係の種類も増加する傾向にある。たとえば $\Sigma 33$ は 3 種類ある。その上個々の対応関係のもつ 24 個の回転関係の縮退も減り、その回転軸もステレオ三角形のふちでなく内部にある傾向が強くなる。以上のような理由から、これら Σ の大きい対応関係もひろい存在範囲をもつと考えられ、これらを考慮すると対応粒界の普遍性ももっと大きいと考えられる。

終りに、この解析にあたり、電算プログラミングに協力した東大大学院学生佐々木一君および 500 kV 電顕使用の機会を与えて下さった東大物性研鈴木平教授に感謝する。

(1969 年 1 月 29 日受理)

文 献

- 1) 石田, 長谷川, 永田: 「生産研究」 20, 140, 1968
- 2) 石田, 長谷川: 「生産研究」 20, 567, 1968
- 3) Ishida, Hasegawa, Nagata: Journal of Applied Physics. (to be published in April 1969)
- 4) D. G. Brandon: Acta Met. 14 1479, 1966.
- 5) M. L. Kronberg, F. H. Wilson: Trans. AIME 185, 501, 1949.