

## 解 説

# 金 属 結 晶 粒 界 の 構 造\*

金 子 秀 夫\*\*

## Structure of Grain Boundary

Hideo KANEKO

### 1. 結 言

金属材料は単結晶で利用される場合と多結晶で用いられる場合の2つがある。単結晶として実用されるものは磁性材料、半導体材料、ウイスキーなどの特殊材料が近年著しく発展してきているが、これらについては結晶粒界がないので、結晶粒界の構造は問題とならない。しかし一般の工業材料はほとんど多結晶として利用されるので、結晶粒界はその材料の性質に大きな影響を及ぼすものである。特に塑性加工による粒界の変化、その後の焼鈍による再結晶ならびに結晶成長、これに伴う集合組織および機械的性質、物理的性質の変化は、金属物性上もまた実用材料の観点からも重要であつて、これは帰するところ結晶粒界の問題である。この結晶粒界の問題もその内容は多方面にわたるのであるが、今回は結晶粒界の構造に主眼をおいて解説を試みることにしよう。

つぎに結晶粒界の話に入る前に、結晶粒界が全般の結晶界面の中での位置づけを把握しておく必要がある。結晶界面とは結晶の一部分と他の部分とが、2次元的に何らかの性質において異なる部分に分けられるとき、その境界を結晶界面と称するものである。他方結晶欠陥の立場において、大きな分類として点欠陥、線欠陥、面欠陥の3種類があるが、結晶界面はその内の面欠陥に属するものである。このような結晶界面は、具体的にはつぎに示すように多くの種類があり、それぞれ特徴を有している。

- (a) 隣接相の結晶構造が異なる場合
  - (i) 整合界面 (coherent boundary) 隣接相の結晶方位が一定の関係にある。
  - (ii) 非整合界面 (incoherent boundary) 隣接相の結晶方位が無関係
- (b) 隣接相が同一結晶である場合
  - (i) 小傾角粒界 (low angle grain boundary) 亜粒界 (subgrain boundary) 隣接相の結晶方位差が僅少である結晶粒界、通常  $\theta < 15^\circ$
  - (ii) 大傾角粒界 (high angle grain boundary) 隣接相の結晶方位差が大きい結晶粒界
  - (iii) 双晶界面 (twin boundary) 隣接結晶が特定の対称関係を満足する。
  - (iv) 積層欠陥 (stacking fault) 隣接結晶が方位は同一であるが、原子の積み重ね順が異なる。

その他結晶の表面そのものは気体と結晶との界面であり、また結晶的には全く同一であるが磁化の方向の異な

るような界面すなわち磁壁なども結晶界面の特別な場合として考える。

### 2. 結晶粒界の形態

金属内に結晶粒界が存在するときは、単結晶よりも高い自由エネルギーを有することとなる。したがつて結晶粒界は完全な平衡状態では存在せず、単結晶になつてしまふわけである。よつて金属に結晶粒界が存在するのは準安定状態にあるものと考えられる。

通常の金属の結晶粒界は融体より凝固する際無秩序な結晶核分布より発達するから、結晶方位も無秩序分布となり、したがつて結晶粒界の方位も無秩序分布となる。このような結晶粒が空間を占めるには、ある幾何学的条件が満たされねばならぬ。そしてこれが局部的な表面エネルギーの平衡条件と組み合わせつて1つの平衡ないしは準平衡状態ができ、これに向かつて全体の原子の移動が行なわれる。このような結晶粒の幾何学的配列については SMITH<sup>1)</sup>の研究が有名である。これに基づいて結晶粒の幾何学的形態を考えよう。

まず簡単のため2次元で考える。この結晶粒界は単位長さ当たりある自由エネルギーの値を有している。現在存在する結晶粒数と全体の粒界自由エネルギーが最小となることを併せ考えると、粒界の長さが最小になることが平衡状態であり、これは3つの粒界が1点で交わつて  $120^\circ$  の角度をなすことである。図1(a)に示すように4つの粒界の線が1点で交わることは不安定であつて、これはやがて(b)のように3直線の交点に分解される。このような3直線交点が安定とすれば、結局(d)図のような6角形粒の集合が最も安定な集合形態となる。この形態であると、どの粒界が微少移動しても自由エネルギーの増加となるので、この形が安定である。

つぎにこのような集合形態が無秩序核発生より由来したものとすれば、初めあるものは6角形より多い多角形となり、あるものは6角形より少ない多角形となる。これらは不安定であつて安定形への移動が起こる。すなわちまず4直線あるいはそれ以上の交点は分解して3直線交点に変化し、ついでこれらの3直線交点は交角が  $120^\circ$  になる方向へ変化する。もし粒界が曲線であると、図1(c)のごとく、境界を通じて原子の拡散が起こり、粒界は曲率の中心の方に向かつて移動する。何となればこれ

\* 昭和44年9月10日受付 (依頼解説)

\*\* 東北大学工学部 工博

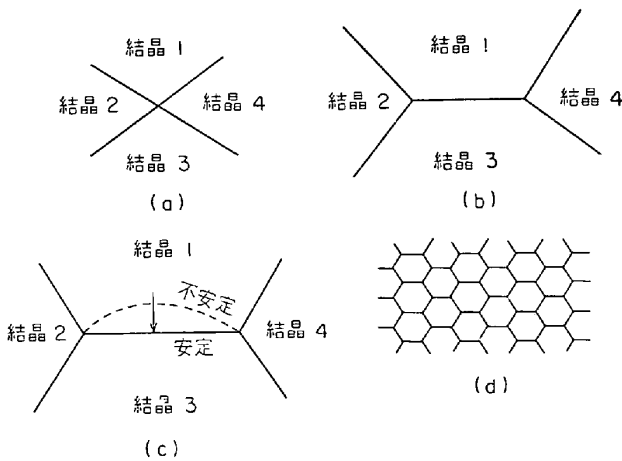


図1 結晶粒界集合形態

によって粒界面積を小にしてエネルギーを下げるのである。かくして曲率を有する不安定な粒界は、粒界移動によって曲線が直線化する。ところが  $120^\circ$  交角の3直線交点の多角形の集合という制約された条件下では、必ずしも曲線粒界が曲線の曲率の中心に向かつて移動することが可能ではない。この場合は1つの結晶粒が他の結晶粒を喰つて成長することによりこれが可能となる。このようにすれば、結晶粒全部が消えてしまうこともある。無秩序核発生より成る結晶においては、このようにして小数の非常に大きな結晶粒の存在がしばしば観察されているわけである。

つぎに結晶粒界を3次元的に考えよう。上述のように結晶粒を2次元的に考えると、規則正しい安定配列が可能であるが、3次元ではそう簡単にはゆかない。粒界エネルギーを一定としたとき、局部的安定のためには、3つの粒界が  $120^\circ$  で交わるか、4つの粒界が  $\cos^{-1}(1/3) = 109^\circ 28'$  で交わるかである。この条件に全く合致する多面体はなく、これに近いものが14面体である。これが空間を満たすときは対称性を欠くことになる。SMITHの提案したこのモデルを示せば図2のごとくである。この多面体の正方形面の間隔を  $l$  とすれば、辺の長さは  $l/2\sqrt{2}$ 、単位体積当たりの結晶粒数は  $2/l^3$  となる。粒界面積  $A$ 、粒辺の長さ  $l$ 、粒の角の数  $n$  はつぎのようになる。

$$\begin{aligned} A &= 3.35/l \\ l' &= 8.5/l^2 \\ n &= 12/l^3 \end{aligned}$$

実際の結晶について  $l$  を粒径として実験すると、定数の値は異なるが、関数関係は上式がよくあてはまることがわかる。結晶粒を論ずるときはこの式の平均結晶粒界面積  $A$ 、平均結晶辺長  $l'$ 、単位体積当たりの結晶の角の数  $n$  をもつて論ずることはしばしば有用である。

### 3. 小傾角粒界の構造

以上のべたような各種類の粒界の中で最も典型的なものは小傾角粒界および大傾角粒界である。この内で小傾角粒界の構造は転位論の発達とともに明確なモデルがほぼ確立している。しかしながら大傾角粒界の構造については、その構造を明らかにするための実験も少なく、し

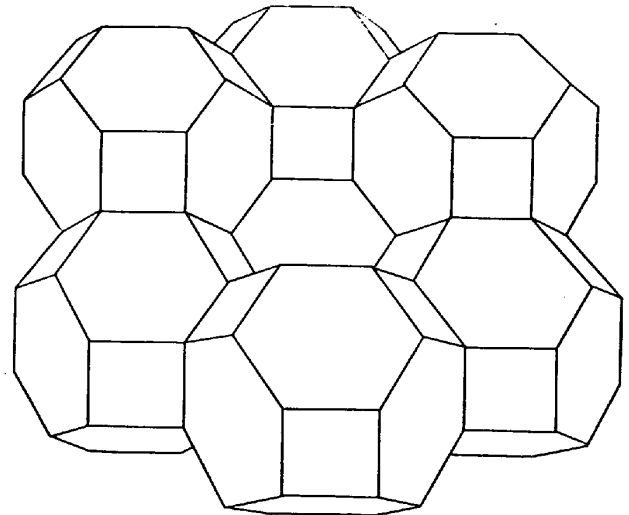


図2 結晶粒の立体モデル

たがって種々な説が提起されているが、まだ決定版ともいべき構造モデルが確立されていないのが現況である。ここではまず最も基本的な小傾角粒界の構造についてのべよう。

#### 3-1 小傾角粒界と転位

転位論の発展の初期において、BURGERS<sup>2)</sup> や BRAGG<sup>3)</sup> により小傾角粒界は転位の配列であるとの仮説が提唱されていた。また READ<sup>4)</sup> は粒界エネルギーを計算することにより、小傾角粒界は転位より構成されていることを予想した。その後1950~60年に至り、転位がデコレーション法あるいは薄膜の電子顕微鏡観察などによって実証観測できるようになり、小傾角粒界は転位の配列よりなるという仮説が実説として確立されるようになった<sup>5)6)</sup>。

ここで小傾角あるいは大傾角といつても、その表現は定性的でその区別はやや不明確であるが、小傾角粒界を構成する転位は傾角が大になるに従つて接近し、ついに重なるのであるが、この重なる限度が小傾角の限界であると考えられる。これを数値でいえば数度の角度であるが、実用的には  $15^\circ$  を小傾角の限界としている。

図3は小傾角粒界の刃形転位の配列を示す。このように結晶Aと結晶Bが整合するためには、AとBの部分が回転していることになる。これを基礎的に示すと図4のごとくで、紙面に垂直な方向を軸として  $\theta$  だけ回転してA、Bが接することになる。この場合(b)図のように対称的に回転したものを対称傾角粒界(symmetry tilt boundary)といい、(c)図のように非対称に回転したものを非対称傾角粒界(asymmetry tilt boundary)と称する。傾角粒界では回転軸と粒界が平行である。この場合転位の間隔  $d$  はつぎのように示される。

$$d = b / \sin\theta \approx b/\theta \quad \theta = b/d$$

$b$ : バーガスベクトル

$\theta$ : 傾角

このような粒界をあわモデルで示せば図5のようである。(b)は(a)を模式的に示したもので、紙面に平行に(b)図中に示した矢印の方向から眺めると、小傾角粒界においては原子配列のくい違いがよくわかり、転位が配列していることが認められる。これに反して図中に

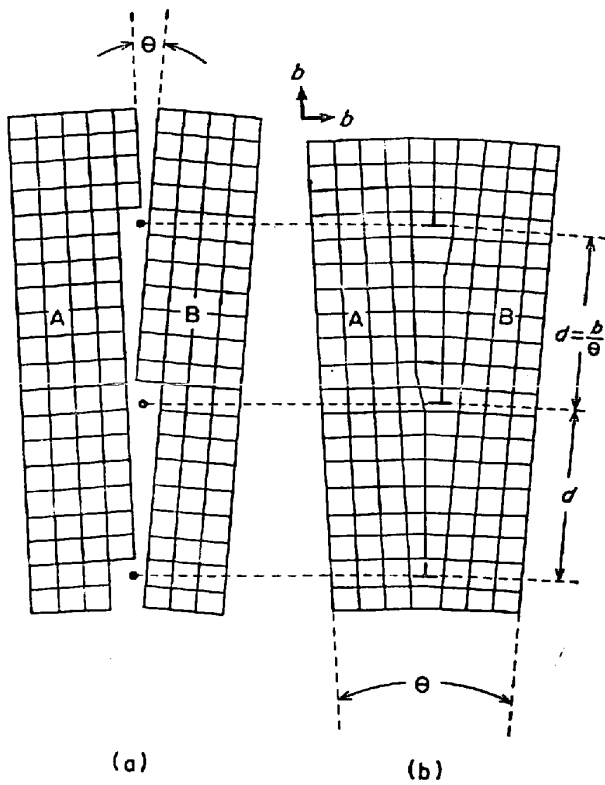
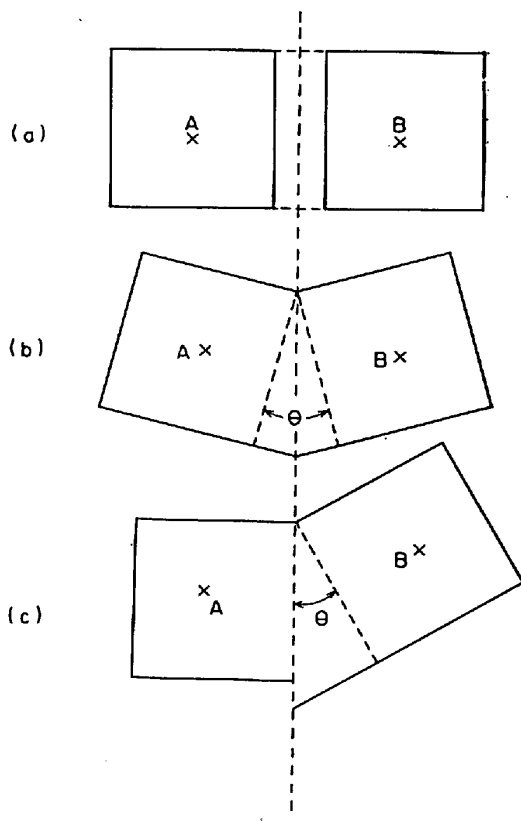
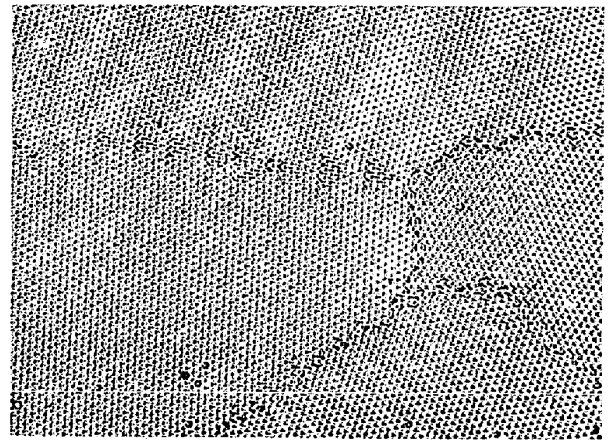


図 3 小傾角粒界の転位配列

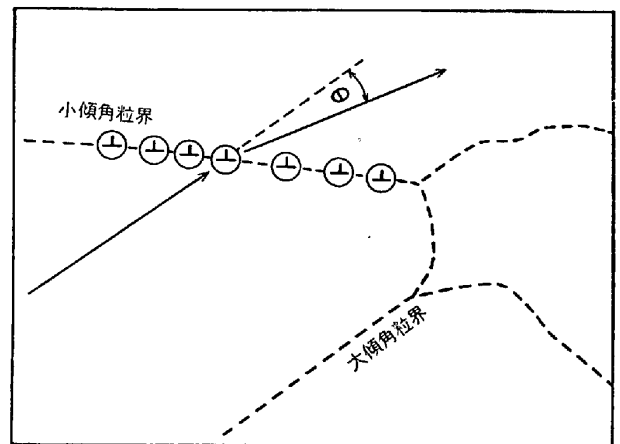


X : 回転軸 紙面に垂直

図 4 傾 角 粒 界



(a)



(b)

図 5 結晶粒界における転位配列のあわモデル

示した大傾角粒界では転位が明りように観察されず、粒界は大きな原子の乱れの層よりなっているのがわかる。

このように小傾角粒界は転位の配列よりなっているが、このような粒界の転位の性質は結晶内部の転位とはいさか異なっている。図 3 (a) について見ると、おのおの結晶の界面に階段が存在していることになっているが、この両結晶が (b) のように粒界を形成したときは、ここにおける転位は界面のみに存在し、いずれか一方の結晶には属していないと考えるべきである。この界面の転位はバーガスベクトルが、空間に固定されていない。したがって界面の転位はいずれの結晶中にも移動でき、その運動のバーガスベクトルは移動中の結晶を基準としたバーガスベクトルをとる。したがってこのバーガスベクトルは界面を通過するとき鋭い不連続となる。粒界の転位の歪は結晶中で  $d$  程度の距離に影響を与える。 $\theta$  が大きくなるに従って転位は密になり、 $d$  は遂に転位の芯の半径  $r_i$  程度になってしまう。

非対称傾角粒界については 2 つの形の転位を有する。その例を示せば図 6 のごとくである。すなわち粒界が  $[010]$  とす角は  $(1/2\theta + \varphi)$  および  $(1/2\theta - \varphi)$  であり、 $\varphi = 0$  のとき対称傾角粒界となる。 $[100]$  転位の間隔  $d_{100}$ 、 $[010]$  転位の間隔  $d_{010}$  はそれぞれつぎのように示される。

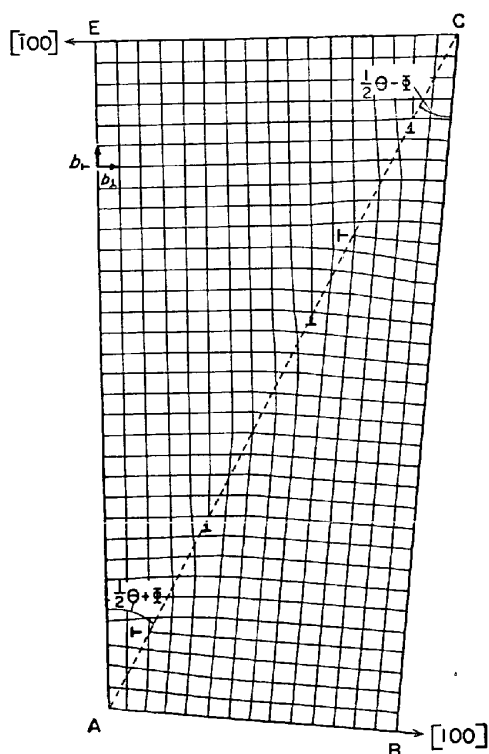


図 6 2種の転位を有する非対称傾角粒界

$$d_{100} = b/\theta \cos \varphi$$

$$d_{010} = b/\theta \sin \varphi$$

$\varphi = 0$  のとき  $[100]$  転位のみが存在し、 $\varphi = 90^\circ$  のときは  $[010]$  転位のみが存在する。

傾角粒界では粒界が回転軸に平行であるが、粒界と回転軸が直角となった場合は、ねじれ粒界となる。その構造を示せば図7のごとくで、この場合は2つのらせん転位の交叉する配列となる。図においては粒界のすぐ下の原子面を実線で、粒界のすぐ上の原子面を点線で示してある。

### 3.2 粒界エネルギー

粒界を有する結晶は粒界を有しない結晶すなわち完全結晶の内部よりも高いエネルギーを有する。いま1つの単結晶を1つの面で分離して2つの結晶に分けるとする。結晶を分離するためには外からエネルギーを加えて原子と原子の間を引離さねばならない。2つの別々の結晶ができたとき、この外から加えられたエネルギーだけ余分のエネルギーを有することになり、これは新しくできた表面エネルギーになる。そこで分離された2つの結晶の方向を違えて接すると、そこに粒界ができ、先に外から導入されたエネルギーの一部は放出されて一部分が残留する。この残留したエネルギーが結晶粒界のエネルギーである。ゆえに粒界は必ず完全結晶の内部よりも高いエネルギーを有していることになる。このエネルギーを求めることは、粒界の構造の解析のため重要なことである。ところでこの粒界エネルギーを求める方法としては、実験的に測定する方法と理論的に計算する方法とがある。理論的計算は後でのべることとし、ここではまず粒界エネルギーの実測についてのべよう。

さて粒界エネルギーの測定を説明するには、粒界エネ

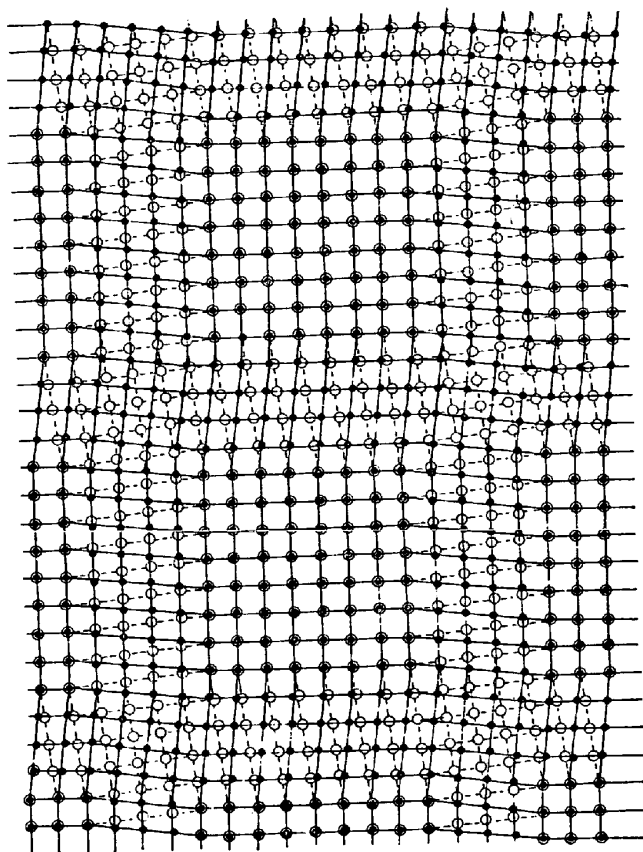


図 7 ねじれ粒界のらせん転位

ルギーについてももう少し詳しくその概念を補つておく必要がある。粒界エネルギーは、粒界が生成したときの全体の自由エネルギーの変化を粒界単位面積あたりに換算したものであつて、注意すべきはこのエネルギーは粒界面のみに局在するのではなく、結晶全体の性質であることを認識せねばならない。つぎにこれと関連するのが表面張力ないし界面張力である。これは界面のできる前と後における界面に直角に働く力の差によつて定義される。表面エネルギー (surface free energy) と表面張力 (surface stress, tension) の相異はつぎのように考える。表面自由エネルギーは新しい表面を作るに要する仕事であり、表面張力は界面における原子数を変えることなく、変形によつて界面の面積を増加するのに必要な仕事量である。結晶粒界のような内部界面においては、界面の両側の方向の界面張力が考えられる<sup>7)~9)</sup>。たとえば液体の表面張力は液体の表面のどの部分においてもその表面に垂直に働く均一な引張り応力である。この値は微小な表面を増加するためになされる仕事によつて測定される。そしてこの値が表面自由エネルギーに等しい。この表面張力は液相が最小の表面を保とうとする傾向と一致するのである。固体結晶は弾性的せん断応力に耐えられるから、表面自由エネルギーと表面張力は絶対値が等しくて打消し合つている。

#### 3.2.1 粒界エネルギーの測定

固体結晶と気体との間の界面張力すなわち表面張力は金属線引上法により、表面張力と外力のつり合いを測定する方法がある<sup>10)11)</sup>。結晶の粒界エネルギー測定法として最も典型的のものはつぎの方法である。すなわち結

晶を高温で十分焼鈍して粒界と結晶表面が完全に平衡になるときは、その断面は図8に示すようになる。これは干渉顕微鏡で観察すると図9のように見え、これより窪み角  $\theta$  を測定することができる。これについては GJOSEIN<sup>(12)</sup> のくわしい研究がある。この方法を grain boundary grooving method という。表面張力が窪みの両側で同じ値とすれば、 $\gamma_{s1} = \gamma_{s2} = \gamma_s$  となり、平衡状態ではつぎの式が成立する。

$$\gamma_b / \gamma_s = 2 \sin \theta$$

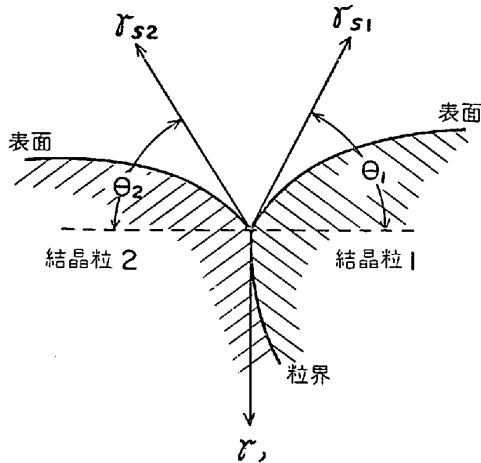


図 8 結晶粒界と結晶表面の平衡

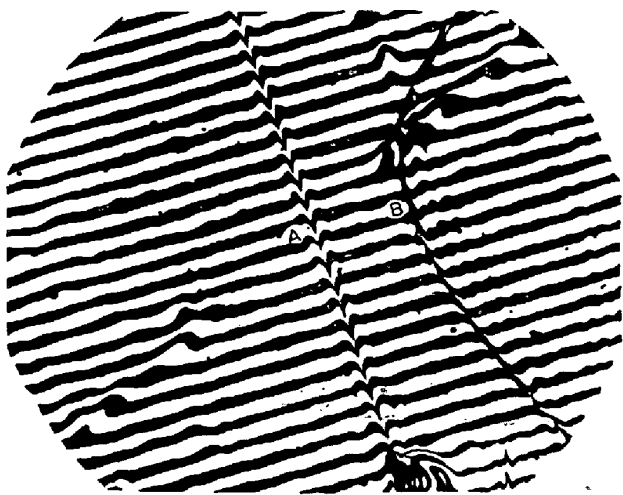


図 9 Grain boundary grooving の干渉顕微鏡組織  
A, B: 粒界

表 1 各種金属の粒界張力

金属	雰囲気	$\gamma_b / \gamma_s$	$\gamma_s$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$\gamma_b$ (erg/cm <sup>2</sup> )	文献
Cu	H <sub>2</sub> , He	0.37	1 775	950	12) 13) 14)
Au	He, 真空	0.26	1 370	360	15) 16)
Ag	H <sub>2</sub> , He	0.24	1 140	270	16) 17)
$\gamma$ -Fe	A, H <sub>2</sub>	0.36	1 950	700	18) 19)
$\alpha, \delta$ Fe	A, H <sub>2</sub>	0.25	2 090	520	19) 20)
Ni	A, 真空	0.4	1 800	620	
Ni と Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		~3	905	2 500	21)

金属の表面張力  $\gamma_s$  は別の方法で測定されるから、この場合窪み角  $\theta$  を測定すれば、粒界張力  $\gamma_b$  の値を求めることができる。これらの方法を用いて測定した各種金属の粒界張力  $\gamma_b$  に関連する諸元を示せば表1のとおりである。これでわかるように、粒界エネルギーは表面エネルギーの数分の1である。ただし Ni 中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の界面のような場合はこの逆で、表面張力が小さく界面張力が大きくなっている。これは金属中の酸化物分散強化と関連して興味ある現象である。

3.2.2 粒界エネルギーと傾角  $\theta$  の関連

前項では粒界エネルギーの測定法をのべたが、本項では粒界エネルギーの理論的計算についてのべよう。結晶粒界の構造を解明するには、粒界エネルギーを計算してさらに粒界エネルギーと傾角  $\theta$  との関連を究明することが重要である。この計算を初めて研究したのは READ<sup>(4)22)</sup> である。彼は粒界エネルギーは粒界に存在する転位の歪エネルギーであるとして計算した。

刃形転位に基づく歪の範囲は通常数原子に及ぶ。この歪によってひき起こされた応力は転位の中心で強く、遠く離れるに従って減少する。いまこのような結晶粒界の転位の配列を図10のごとく考えると、歪の場は I, II, III の3つの区域に分けられる。区域 I は転位の芯で、転位による原子配列の乱れのある部分で、いわゆる core energy が付随する。区域 II は区域 I の外側で、この半径  $r$  は  $d$  に比例すなわち  $r = kd$  である。この部分ではその転位の歪エネルギーのみを受けており、他の転位の歪の影響は受けていないと考えられる部分である。区域 III は区域 II の外側で、ここではすべての隣接転位の歪エネルギーを受けている部分である。

しかるときは粒界における1つの転位当たりの全エネルギー  $E$  はつぎのように示される。

$$E = E_1 + E_2 + E_3$$

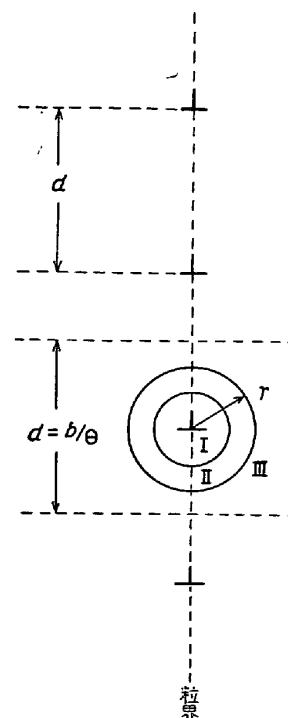


図 10 結晶粒界の転位による歪の場

$E_1, E_2, E_3$  はそれぞれ区域 I, II, III に基づくエネルギーとする。いま結晶粒界の傾角  $\theta$  が微小変化したときのエネルギー変化はつぎのようになる。

$$dE = dE_1 + dE_2 + dE_3$$

転位の core energy は傾角  $\theta$  に関係のない固有のものと考えられるから  $dE_1 = 0$  である。つぎに区域 III においては、傾角を減少させると容積は写真の引伸しの方式で拡大され、区域 III 内の各要素の寸法は  $d^2$  に比例して増加する。と同時に各要素と各転位との間の距離は  $d$  に比例して増加し、同時に各転位による歪エネルギー密度は  $1/d^2$  に比例して変化する。ゆえに結局区域 III 内の歪エネルギーは傾角  $\theta$  によつて変化せず、 $dE_3 = 0$  となる。よつて結局残るのは  $dE_2$  だけになる。 $dE_2$  はその中心に存在する転位のみ依存するから、これは容易に計算できる。 $\theta$  が減少すると  $d$  と  $r$  が増加するから

$$-\frac{d\theta}{\theta} = \frac{dd}{d} = \frac{dr}{r}$$

区域 II の大きさは  $dr$  だけ増して  $(r+dr)$  の半径となる。その増加分  $r$  と  $(r+dr)$  の間にはさまれた円筒内の歪エネルギー  $dE_2$  は

$$dE_2 = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot \frac{dr}{r} = -\frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot \frac{d\theta}{\theta}$$

転位 1 個当たりのエネルギー  $E_{\perp}$  は

$$E_{\perp} = \int dE_2 = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} (A - \ln \theta)$$

$A$ : 積分定数で  $\theta$  に依存しない。

粒界の単位面積当たりのエネルギー  $E_b$  は 1 個の転位当たりのエネルギー  $E_{\perp}$  に単位粒界長さ当たりの転位数を乗じたものである。

$$E_b = E_{\perp} \left( \frac{1}{d} \right) = E_{\perp} \left( \frac{\theta}{b} \right) = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)} \theta (A - \ln \theta)$$

すなわち

$$E_b = E_0 \theta (A - \ln \theta)$$

これが粒界エネルギーと傾角の関係を示す基本式で、READ-SCHOCKLEY の式という。MERWE<sup>23)</sup> は  $A$  の推定値として、PEIERLS-NABARRO の近似を用い典型的な弾性常数を代入して、 $A \sim 0.5$  なる値を求めた。実験によれば  $A \sim 0.2$  とすれば上式はよくあう。

転位より  $r$  なる距離の歪力  $\sigma_r$  はつぎの式で示される。

$$\sigma_r = \tau_0 \frac{b}{r} + \tau_1 \left( \frac{b}{r} \right)^2 + \tau_2 \left( \frac{b}{r} \right)^3 + \dots$$

この  $\tau_0$  は不等方性弾性常数として一定に定まる。 $\tau_1, \tau_2, \dots$  は転位の芯の付近の完全結晶と歪んだ結晶の相関々係で定まるが、 $r$  が大きいときはこれら 2 次以下の項は無視できる。よつて

$$E_b = \frac{b\tau_0}{2} \theta (A - \ln \theta)$$

転位間隔が均一であることは  $1/\theta$  が整数のときのみ成立し、したがつて厳密には上式はこの条件を満足する特定の傾角粒界にのみ成立する。その他の角度のときは転位の配列が不規則になり、余分のエネルギーが加わる。 $\theta = 1/m$  から  $\delta\theta$  だけ偏倚したことに対する余分のエネルギーはつぎの式で示される。

$$-\frac{E_0 \delta\theta}{m} \cdot \ln \delta\theta$$

$\delta\theta \rightarrow 0$  になるにつれて、 $E_b - \theta$  曲線の傾斜は無限大となり、 $\theta = 1/m$  の所で  $E_b - \theta$  曲線に深い谷いわゆるカスパが現われる。 $E_b$  と  $\theta$  との関係を示す基本式はこれらのカスパの軌跡を示すものである。これを図で示せば図 11 のようになる。 $\theta = 0$  の点はこのカスパの 1 つである。 $\theta$  が変化したための  $E_b$  の変化すなわち転位が付加されたための  $E_b$  の変化  $dE_b/d\theta$  は  $\theta$  が 0 であるときカスパができ、粒界エネルギーは  $\theta = 0$  の両側で急に増加することになる。 $\theta = 0$  の原点でエネルギー曲線の傾斜は無限大となり、 $\theta \rightarrow 0$  に近づくにつれてカスパの密度は大になる。したがつて小傾角の範囲内では READ-SCHOCKLEY の式はエネルギーと角度の関係を与える式であるといえる。しかし小傾角のカスパを実験的に示すことは困難である。重要なのは低い結晶指数のカスパで、これは双晶境界に相当する。図 11 には  $\{210\}$  双晶の大きいカスパが示されている。

以上の READ-SCHOCKLEY の式が発表されると、多くの研究者が実験的にこれを確かめる研究を行なつていく。すなわち Fe-Si, Sn, Pb, Ag, AgCl などの結晶について、粒界の表面張力  $\gamma_b$  を測定し、傾角  $\theta$  と  $\gamma_b$  の関係をたしかめている<sup>4)24)~27)</sup>。

図 12 は Cu について  $[100]$  軸のまわりに回転した対称傾角粒界に対する GJOSTEIN<sup>12)</sup> の測定結果であつて、 $\gamma_b$  は粒界エネルギー、 $\gamma_s$  は結晶の表面エネルギーで、 $\gamma_b/\gamma_s$  の値は前にのべた grooving method によつて測定した。Cu の  $\gamma_s$  は別に求められているから、これより  $\gamma_b$  の絶対値を求めることができる。ここで  $\gamma_b = E_b$  とすれば、READ-SCHOCKLEY の式から  $E_0, A$  を算定することができる。

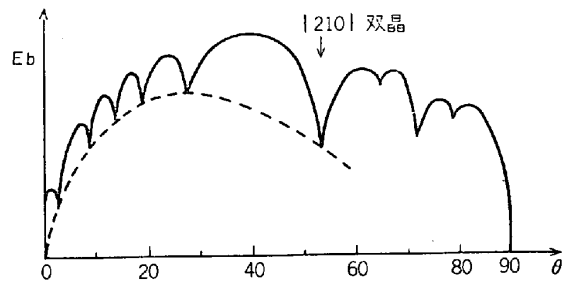


図 11 傾向と粒界エネルギーの関係

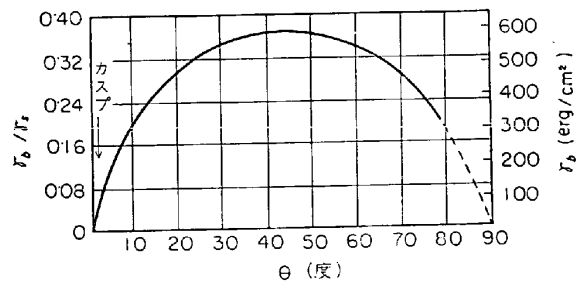


図 12 粒界エネルギーと傾角の関係 (Cu, 1065°C,  $[100]$  回転軸とした傾角粒界)  $\gamma_b$ : 粒界張力,  $\gamma_s$ : 表面張力

この図によれば  $\theta$  が  $0 \sim 45^\circ$  の間で READ-SCHOCKLEY の式が成立している. すなわち大傾角粒界にまで READ-SCHOCKLEY の式が成立していることになる. また  $\theta=0$  のところには大きなカスポが存在するが, その他のところに存在すべきカスポが見い出されていない. これは測定が  $1065^\circ\text{C}$  のような高温で行なわれ, このような温度では特定の  $\theta$  に対するカスポの  $r_b(\theta)$  が  $0.1r_b$  以下であり, 測定誤差の範囲に入ってしまうため見い出されなかつたものと考えられる.

#### 4. 大傾角粒界の構造

##### 4.1 大傾角粒界モデル

前章でのべたように小傾角粒界の構造は比較的明確であるが, 大傾角粒界の構造については結論からいえば一致した明確な解明がない. それは大傾角粒界の構造を示すような実験が困難であることが1つの原因である. 小傾角粒界の構造主体である転位は実験的に容易に検証できる. 傾角が  $15^\circ$  以上になると隣接の転位が近接して各転位の芯が重なり合い, この場合はすでに個々の転位として存在しているということとはできない. したがって電子顕微鏡で観察しても転位を見い出すことはできない. このような大傾角粒界を明らかにするには, 実は1つ1つの原子を見分けねばならず, これは電子顕微鏡をもつてしても不可能である. しかし最近強電場イオン顕微鏡が発達し, 個々の原子を見分けるに近い分解能が得られるようになり, 大傾角粒界の構造解明に光明が見い出されるようになった. 図 13 は強電場イオン顕微鏡で観察した W 結晶の組織で, 明るい点は1個の原子の像に相当し, これによつて結晶粒界の構造も見るができる. しかしこれらの研究はその緒についたのみで, 将来の研究が期待されるところである.

さてこれら大傾角粒界の理論や構造モデルについて今日まで多くの研究が発表されている. そこでまず歴史的年代順を追つてその概要を説明しよう.

##### (a) HARGREAVES の transition lattice model<sup>44)</sup>

これは古く 1929 年頃発表されたもので, 結晶粒界においては, 原子が両側の結晶格子とは異なる妥協的な位置を占め, その幅は 2~3 原子層であるとした. これを transition lattice model といい, この説が大傾角粒界構

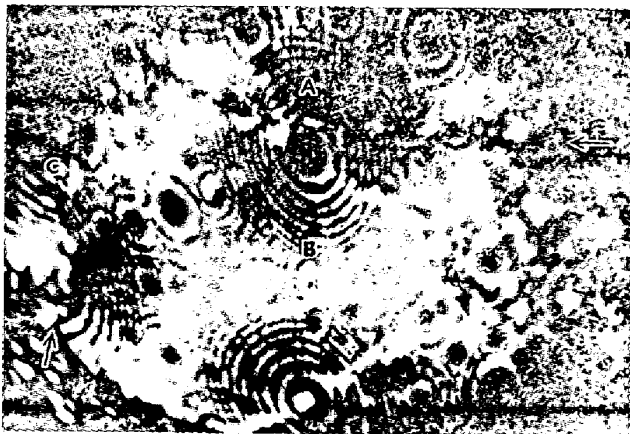


図 13 タングステン結晶粒界の高圧イオン顕微鏡組織

造モデルの最初のものである.

##### (b) MOTT の island model<sup>29)30)</sup>

これは 1948 年発表された大傾角粒界モデルである. この説によれば, 粒界は原子の正規配列結晶の島が, 乱れた原子配列の海に点在する形態であるとする. 乱れた原子配列の部分は, 無秩序原子配列すなわち非結晶ないし液相状態をなしている. これをモデル図で示せば図 14 のごとくである. 乱れた配列の部分の形状や大きさは両側の結晶の傾角  $\theta$  に依存し,  $\theta$  が大きくなると完全結晶の島が小さくなり, 無秩序配列の海が広がる. 完全配列の島の原子の 1 部分が, 乱れた配列に変わることはすなわち完全部分の融解を意味し, ついで乱れた部分の 1 部が完全配列に移ることは凝固を意味し, このように融解凝固を繰り返すことにより粒界の移動が行なわれると考える.

##### (c) KE のモデル<sup>31)</sup>

KE は MOTT とほとんど同時期に別の粒界モデルを提唱した. すなわち粒界は原子の空孔と不規則配列の集合であるとし, 数原子層の不規則配列液体状態の層を形成し, この層は不規則配列の原子群を吸収しやすい粘性的な部分であるとする. この不規則原子群は空孔が緩和されてできる. 粒界が空孔を吸収すると粘性が少なくなり, 粒界は移動しやすくなる. 不純物原子の存在はこの空孔の挙動に影響を与えるのである. これをモデル図で示せば図 15 のごとくである.

##### (d) KRONBERG の simple coincidence model<sup>45)</sup>

1949 年頃になり KRONBERG は simple coincidence model を提唱した. すなわち粒界が 2 つの完全結晶の部分がある軸に対して回転することによりできる場合, 粒界は回転軸および回転角によつて明確に規定され, ある

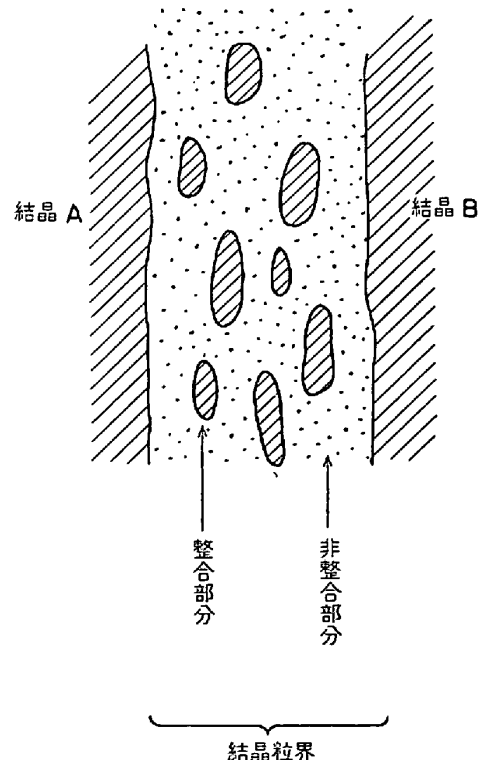


図 14 大傾角粒界の MOTT のモデル

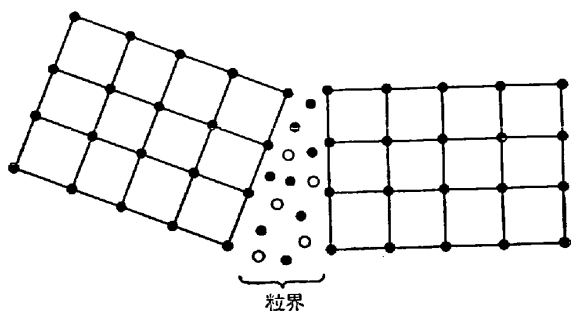


図 15 KE の大傾角粒界モデル

特定の回転軸および回転角の場合に、粒界において両側の格子に共通な格子点が存在することになる。このような共通点を coincidence site といい、coincidence site を有する粒界を coincidence boundary という。coincidence site を有する界面においては結晶はよく整合し、このような粒界は大きい移動度を有する。KRONBERG のこの説は、大傾角粒界モデルとしては進歩した coincidence model のはじまりであった。

(e) READ and SCHOCKLEY<sup>4)</sup> の大傾角粒界転位モデル

粒界の転位モデルは小傾角粒界にあてはまり、大傾角粒界には適用されないと前にのべておいた。ところが 1950~60 年代になつて、READ and SCHOCKLEY, SMOLUCHOWSKI<sup>32)</sup>, LI<sup>33)</sup> らは大傾角粒界に対しても転位モデルを拡張適用することを試みた。これらの人々は大傾角を転位の密な集合部と考え、粒界の機械的、熱的性質を支配する多くのジョグを含むと考えている。

(f) BRANDON の coincidence model<sup>34)</sup>

これは大傾角粒界モデルとしては最も新しく最も進歩したものと考えられ、1964~66 年にわたつて発表されたものである。この説は前にのべた KRONBERG の coincidence model と READ and SCHOCKLEY の高密度転位配列モデルとを複合した考えである。粒界を規定するには回転軸と回転角度を規定する 3 つの自由度と、粒界面を規定する 2 つの自由度との合計 5 つの自由度があるが、前の KRONBERG の説では 2 つの自由度を無視しているところに欠点があつた。BRANDON は 5 つの自由度を取り入れて考えている。彼はモデルを創つたのみならず、W 合金などについてイオン顕微鏡を用いて実験し、自らの立てたモデルの妥当性を実証している。

4.2 特殊大傾角粒界

前項でのべたように一般の大傾角粒界については議論が困難である。そこで大傾角粒界の中でも特殊な粒界がしばしば興味を中心となるのである。たとえば共通の鏡面对称面を有する高次の双晶界面、あるいは積層欠陥面などがこれである。これらの粒界は観察しやすくまた高い移動度を有する特徴がある。これは coincidence boundary の 1 種で special boundary と呼んでいる。この粒界の根本的な特質は大傾角の粒界であつても境界面の多くの点で共通格子点を有することで、この成立のためには多くの相対方位の可能性がある。この種の粒界においてはちょうど coincidence の場合および coincidence より  $\delta\theta$  ずれた場合などについて論ぜられている。

4.2.1 双晶面と積層欠陥面

ここでまず双晶界面あるいは積層界面の構造を基本的に説明しておこう。2 つの結晶粒が粒界を作るとき、ちょうどその境界における両方の格子点が全部一致する場合がある。これが完全な結晶整合であるが、この特別な場合として双晶がある。双晶は界面をはさんで両側の結晶格子点が鏡像関係の対称配列をしたものである。fcc 結晶の双晶を例にとると、最稠密の面は ABCABC……の原子の積み重ねが正常の状態であるが、ABCABC | BACBAC のように、ある面で順序が逆になつて以後そのまま繰り返すと、初めの ABCABC……の点は境界面でその延長上には存在せず、鏡像対称の位置に配列される。これを図示すれば図 16 のごとくで、図の XY は fcc 結晶の (111) 面の断面である。すなわち (111) 面は XY を通つて紙面に垂直な面になつている。XY 面の上下をみると、双晶でない正常配列は図の PQR の直線で示される  $\langle 110 \rangle$  方向に沿つて原子が ABCABC……のごとく配列される。(ただし A, B, C は紙面上にないこと注意) これが XY 面において配列が変わり、PQ の延長線上 QR に原子は配列されず、QS 線上に CBACBA……のごとく配列され、PQ および QS は XY 面に対して鏡像の位置になる。これがすなわち fcc 結晶の (111) 面の上下における双晶配列である。

このようにしてできる種々な格子の双晶面を示せばつぎのようである

- fcc ..... (111)
- hcp ..... (10 $\bar{1}2$ )
- bcc ..... (112)

つぎに積層欠陥面とは 1 つの面で結晶を両側に分け、その両側で結晶は同じ方位を維持するが、原子の積み重ね順序が異なるものである。fcc 結晶を例にとると、つぎに示すように、fcc の完全配列の途中に 1 つの原子面を挿入したりまたは除去したりすればできる。

fcc 完全配列	ABC ABC A B C ABC ABC .....
B 層除去	ABC ABC A : C ABC ABC .....
C 層挿入	ABC ABC A C B CABCA B C .....

fcc 結晶の (111) 面の前後における積層欠陥で上記の B 層を除去した ABC AC ABC……の積層欠陥面の構造を示せば図 17 のごとくである。すなわち欠陥のない場合は PQR 線上に ABC ABC……の積み重ねが行なわれるが、XY 面上の B 層を取除き、その場所が直ちに C 層になれば、図の PQ および ST 上に原子がならび、

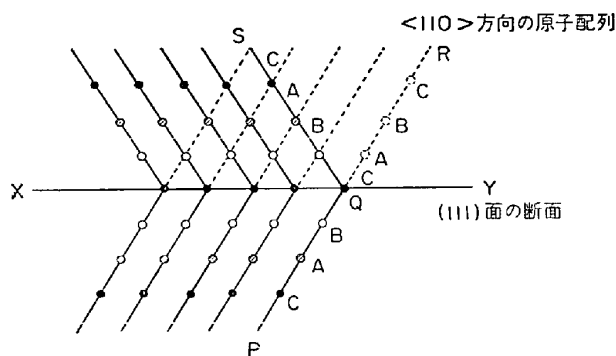


図 16 双晶の原子配列



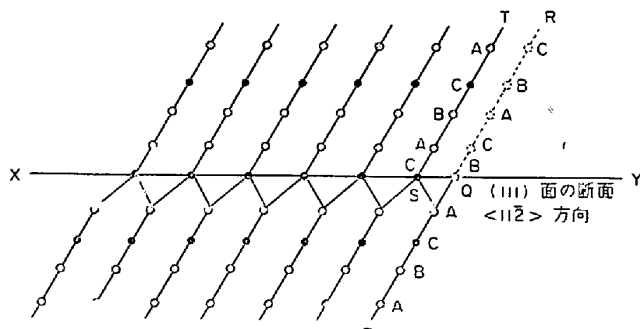


図17 積層欠陥界面における原子配列

PQ と ST は方向は同じであるが、XY 面で断層ができることになる。これが積層欠陥の界面構造である。このような積層欠陥は fcc 金属で起こりやすく、これは X 線回折線に特有のずれを生ずることによつて検出される。fcc 金属は一般に軟かく塑性加工しやすいものであるが、積層欠陥ができるとそこに溶質原子が集まり転位が動きにくくなり、塑性加工しにくくなるとともに、材質が脆化する。

#### 4.2.2 異なる結晶の界面

前項までは同一の相の結晶面であつたが、異相の結晶粒界は異なる結晶構造の接合面となる。この場合にも整合界面と非整合界面がある。結晶構造の異なる相の界面が整合する場合は、たとえば図 18 に示すような構造となる。この場合界面の原子位置が全部整合すれば完全整合であるが、このような場合はまれであつて、一般には一方の結晶が広がり、他方がちぢんで整合する。したがつてこの場合歪エネルギーが発生し、この歪エネルギーが増大すると界面は不安定となり、整合界面は崩壊して非整合界面に変化する。

また異なる構造の結晶が転位を媒介として整合することもある。この構造をモデルで示せば図 19 のごとくである。この状態の整合を準整合界面 (semi-coherent boundary) と称する。この界面はエネルギーの低い比較的安定した粒界である。

#### 4.2.3 Coincidence boundary

ここで前に出した図 4 を再び眺めてみよう。最も典型的な傾角粒界は (b) のように、A B 両結晶が X 点を通つて紙面に垂直な軸のまわりに  $\theta/2$  ずつ回転するとその接合面に粒界ができる。この粒界の構造は A, B 結晶の格子形、回転軸、回転角度によつて決まる。たとえば fcc の 2 つの結晶をそれぞれ  $\langle 111 \rangle$  を軸とし、 $38^\circ$  または  $22^\circ$  回転して接合した粒界は図 20 のようになる。この場合 7 個の原子のうちで 1 個の原子は両結晶を通じて共通の格子点を占めている。このような格子点は coincidence site であり、coincidence site を有する界面を coincidence boundary と称する。また上述のように 7 個のうち 1 個が共通格子点であるとき、 $1/7$  を共通格子点密度と称する。さらに共通格子点密度の逆数この場合は 7 をとりあげて論ずることも多い。この値を通常  $\Sigma$  なる記号で表わす。

以上のような coincidence site を生ずるための回転軸、回転角度およびその共通格子点密度 (整合点密度) については Goux<sup>46)</sup> の研究がある。彼は立方晶について調

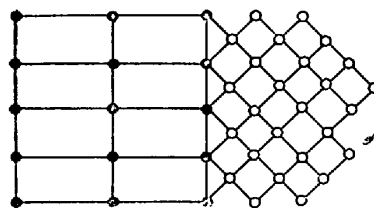


図18 異相整合界面

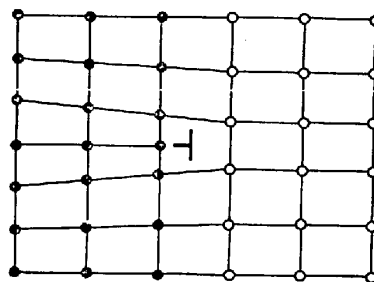
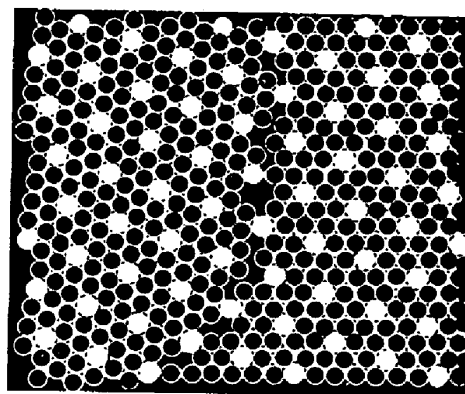


図19 準整合界面

図20 fcc 結晶の粒界  
回転軸  $\langle 111 \rangle$ ,  $\theta = 38^\circ, 22^\circ$ 

べ、coincidence boundary のできるための回転軸および角度の条件は 24 あるとした。これは立方晶の対称数に等しい。これを求める原理はディオパントスの近似を用いる。これは  $x, y$  の 1 次式  $ax+by$  を考え、 $x, y$  は整数値のみの変数とすればこの 1 次式の値の範囲  $D$  は制限を受けることを示す。 $b/a$  が有理数ならば  $D$  は等距離にならぶ点列となり、 $b/a$  が無理数ならば  $D$  は至る所稠密に存在する点群となる。立方晶に対してはディオパントスの式はつぎのようになる。

$$x^2 + R^2 y^2$$

$x, y$  は整数で 1 以外の公約数を持たない  
 $R$  は  $(h, k, l)$  面の軸比

この式の解として 24 の coincidence lattice を得る。表 2 に  $h^2+k^2+l^2 \leq 19$  の条件の  $[hkl]$  軸に対して、coincidence の成立する各条件を示した。この表でわかるように、共通格子点密度が同じであつても傾角が異なる場合がある。このことは界面エネルギーは傾角が異なつていても同じであることを意味する。

これら coincidence site の研究は DUNN<sup>38)</sup>, FRANK<sup>47)</sup>,

表 2 立方晶の coincidence boundary 形成条件

回転軸	共通格子点密度逆数	回転角 (°)	回転軸	共通格子点密度逆数	回転角 (°)	回転軸	共通格子点密度逆数	回転角 (°)	回転軸	共通格子点密度逆数	回転角 (°)
100	5	36.9	210	9	96.4	310	13	76.7	321	15	150.1
100	13	22.6	210	15	48.2	310	19	93	322	9	152.7
100	17	28.1	211	3	180	311	3	146.4	322	13	107.9
110	3	70.5	211	5	101.6	311	5	154.2	322	17	180
110	9	38.9	211	7	135.6	311	9	67.1	410	9	152.7
110	11	50.5	211	11	63	311	11	180	410	13	107.9
110	17	86.6	211	15	78.5	311	15	50.7	410	17	180
110	19	26.5	221	5	143.1	311	15	117.9	411	9	180
111	3	60	221	9	90	320	7	149	411	11	129.6
111	7	38.2	221	9	180	320	11	100.5	411	17	93.4
111	13	27.8	221	13	112.6	320	13	180	411	19	153.5
111	19	46.8	221	17	61.9	320	17	121.9	331	5	95.7
210	3	131.8	310	5	180	320	19	71.6	331	7	110.9
210	5	180	310	7	115.4	321	7	180	331	11	82.1
210	7	73.4	310	11	141.9	321	9	123.7	331	17	63.8
									331	19	180

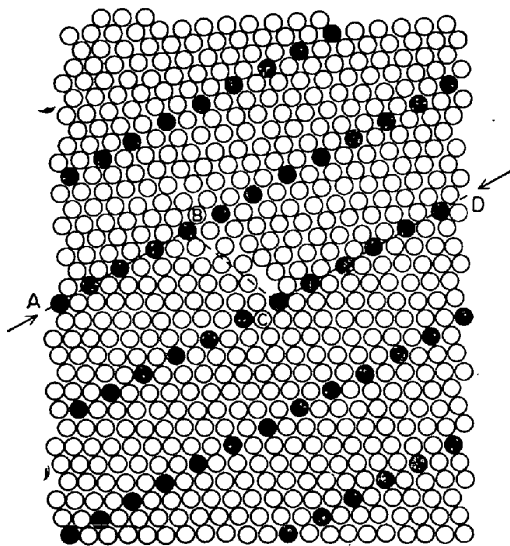


図 21 bcc 結晶  $\Sigma=11$  の粒界  $\langle 110 \rangle$  軸  $50.5^\circ$  回転

BRANDON<sup>34)</sup>らによつて行なわれている。DUNN は立方晶の詳細な coincidence model を発表し、coincidence site はもとの格子より大きい 3 次元の格子を形成するといっている。一例を示せば図 21 のごとくで、これは bcc 複結晶を  $\langle 110 \rangle$  軸に対し  $50.5^\circ$  回転した場合の coincidence site lattice を示す。図において A-B、C-D 部分においては粒界は高密度の coincidence site を有し粒界の整合度が高い。このような整合度の高い粒界は最小のエネルギーを有し、粒界の幅は小で歪の及ぶ範囲も小さい。

さて上述の共通格子点密度の逆数  $\Sigma$  についてさらに詳しく考えよう。立方晶の最も単純な coincidence boundary は双晶粒界である。この場合の  $\Sigma$  は 3 である。coincidence boundary は  $\Sigma$  の寄数値に対して存在する。(表 2 を見よ) つぎに任意の界面をとつたとき、その面における共通格子点密度の逆数を  $\sigma$  で表示すると、 $\Sigma$  と  $\sigma$  は単純な関係がない。たとえば図 22 は  $\Sigma$  が 19 の場合のモデル図で、 $\sigma=1, \Sigma, \infty$  を示してある。coincidence

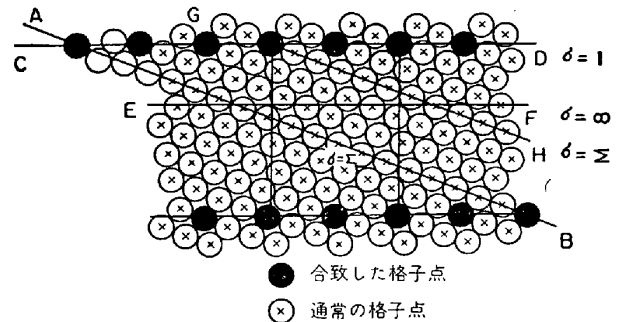


図 22  $\Sigma$  と  $\sigma$  の関係

表 3 coincidence lattice ( $h^2+k^2+l^2=n\Sigma, n=1, 2$ )

$\Sigma$	双晶方向		稠密面	
	bcc	fcc	bcc	fcc
3	111	112	112	111
5	012	013	013	012
7	123	123	123	123
9	122	114	114	122
11	113	233	233	113
13	320	510	510	320
13	134	134	134	134
15	125	125	125	125
17	140	350	350	140
17	223	334	334	223
19	133	116	116	133
19	235	235	235	235

lattice の面では  $\sigma=1$  となつて最も稠密面である。coincidence lattice の中間を通る面においては  $\sigma=\infty$  である。coincidence lattice における最稠密面は、本物の結晶格子から見れば原子密度の低い面である。これを表 3 に示す。表には最初の 12 個の coincidence lattice の  $\Sigma$  値を示し、それに対応する fcc または bcc の双晶方向および coincidence lattice の最稠密面を示してある。これにより  $\Sigma$  の値がそのまま結晶の整合度を示してはいない。表中で  $\Sigma$  が 13, 17, 19 の場合は 2 種類の粒界が存在する。これは  $h^2+k^2+l^2=n\Sigma$  ( $n=1, 2$ ) の方程式に解

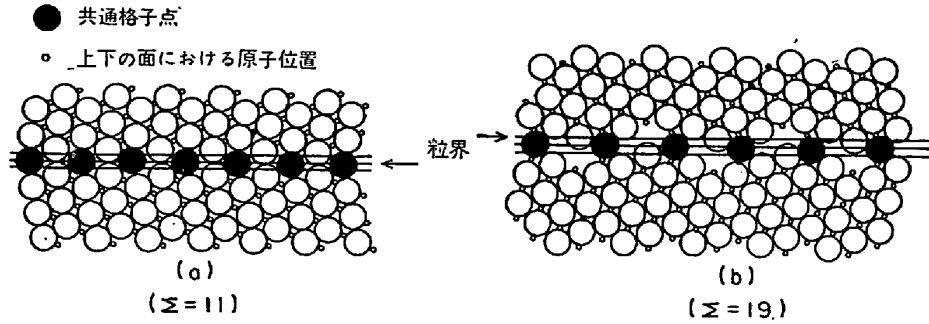


図 23  $\Sigma$  と 整 合 度 の 関 連

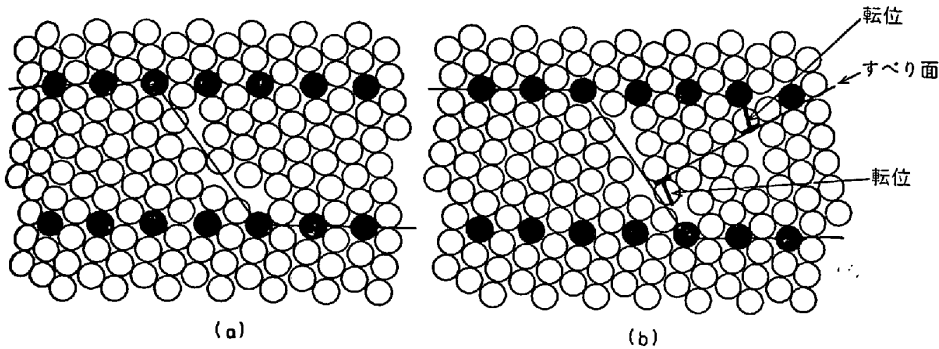


図 24 Coincidence 条件よりはずれた粒界の段階状組織 ( $\Sigma = 11$ )

が 2 つ存在するからである。

整合度と  $\Sigma$  の関連を図示すれば図 23 のごとくである。(a) は bcc 結晶で  $\Sigma = 11$  の場合を示し、この場合界面における整合状態としては、原子の乱れは界面の両側 1 原子層、この場合 (332) 面だけである。(b) 図は  $\Sigma = 19$  の場合であるが、原子の乱れは 2 つの (116) 面に及んでいる。しかし (a), (b) を比べると乱れの幅はほぼ等しい。

4.2.4 Coincidence より偏倚した粒界

前項ではちょうど coincidence の条件が成立したような粒界についてのべた。そこで本節ではこの条件より少し偏倚した場合どうなるかについて考えよう。

偏倚には回転軸の偏倚と回転角の偏倚がある。この両者の差は結果的には大して粒界構造に大きい影響を与えない。回転軸が変わらず回転角が少し偏倚すると、coincidence boundary に重畳した転位で示される亜粒界を生ずる。回転角が変わらず回転軸が少し偏倚したときは、coincidence boundary にらせん転位を含んだ亜粒界を生ずる。

以下おもに回転角の少し偏倚した粒界について主として論ずる。ここで再び図 21 を見ると BC 部分がこれに相当する。この部分は小さな階段の集合となり、各階段はなるべく coincidence boundary の方向を向くようになる。この階段の密度は偏倚の角度  $d\theta$  に依存する。この階段の部分をさらに拡大して図示すれば図 24 のごとくなり、Van der Merwe<sup>23)</sup> の半整合界面転位に相当する転位が生じていることがわかる。これを step dislocation と呼ぶ。この階段は転位が上昇運動すると同じ機構で上昇運動をなし、その結果として粒界が移動することになる。またこの階段はちょうど転位が析出物などにより

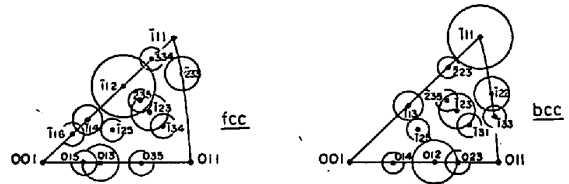


図 25 Coincidence モデルの成立する範囲

pile up されると同じような現象を起こして集積し、複階段を作る。この階段に附随する歪は長範囲には及ばない。このような転位が coincidence boundary に乱れを起こすことなく注入される許容量は coincidence boundary の  $\Sigma$  の値とともに減少する。すなわちの  $\Sigma$  小さい整合度のよい界面にのみ  $\theta$  の偏倚が大きく許容されるのである。この許される偏倚角  $\theta$  はつぎの式で示される。

$$\theta = \theta_0 (\Sigma)^{-1/2}$$

$\theta_0$  は小傾角粒界の転位モデルの成立する限界すなわち通常  $15^\circ$  とする。このような角度の偏倚の許容される範囲を図示すれば図 25 のごとくである。これは立方晶の 12 種の coincidence lattice に相当する方向をステレオ三角形内に示し、それより許される方位の偏倚を円で示した。これ全体を見ると、coincidence model は大部分の範囲で適用することができると見なされる。極端に言えば coincidence model は coincidence 条件が充たされる場合のみならず充たされない場合にも広く一般に適用して大過ないことを意味している。すなわち coincidence model は多くの大傾角粒界一般に適用されることを示すものである。特に一般の結晶粒界の核発生成長過程を考えると、coincidence model があてはまらぬような条件

の粒界は成長速度が小さく、したがって最後に残る粒界はほとんど coincidence 条件に合うかまたはそれより少し偏倚したもののだけであると考えられるから、なおさら coincidence model は実在するすべての結晶粒界にあてはまるといつてよい。

### 4.3 大傾角粒界に関する実験

大傾角粒界の実験としては、粒界の移動度に関する実験、イオン顕微鏡による粒界構造の解明、融点近くの温度で焼鈍した結晶の grooving method による粒界エネルギーの測定などがおもなものである。

Coincidence boundary は無秩序配列の粒界に比して大きな移動度を示すのが特徴である。少なくともある種の不純物の存在によつて早く移動することができる。AUST<sup>25)26)</sup> はゾーン精製した純粋な Pb に対して Sn, Ag, Au などの特殊元素を少量添加して粒界移動の研究を行ない、移動度に対する合金元素の影響をたしかめている。また HYNES は bcc Fe-3% Si の複結晶について粒界拡散の実験を行ない、 $\langle 110 \rangle$  を軸とした回転角と拡散との間の曲線にカスポが現われることを認めた<sup>48)</sup>。このカスポは粒界の整合密度に関係がある。STIEGLER<sup>49)</sup> は Nb の加工焼鈍した常結晶について研究し、この結晶中に現われる再結晶粒界は  $\langle 111 \rangle$  軸に対して  $20 \sim 30^\circ$  回転した粒界に相当することを認めている。また大傾角の coincidence boundary は  $\langle 111 \rangle$  軸に対して  $21.8^\circ$  または  $27.8^\circ$  の回転に相当し、これは最大の整合度を有し、この粒界はいつたん発生すると急速に成長することを見出ししている。

イオン顕微鏡によれば  $2 \sim 3 \text{ \AA}$  の解像力が得られ、鋭くのがつた針金の先端の原子の相対的位置を見分けることができる。実験としては  $\langle 110 \rangle$  を針金の軸とした W 線の粒界構造の検討がある。この結果によれば、多くの結晶粒は共通の  $\langle 111 \rangle$  軸を有していて、coincidence boundary はその幅がせまいことがわかる。イオン顕微鏡実験の際強電場により原子が揮発しやすいのであるが、coincidence boundary の原子は揮発し難く、それよりずれた粒界の原子は揮発しやすく、かつその粒界の幅は広いことがわかつた<sup>34)</sup>。

最近 HERN<sup>37)</sup> は粒界構造を明らかにするための興味ある実験を発表した。すなわち、粒界付近の原子を高電場揮発法によつて一層ずつ取り去り、粒界近くの原子の位置を確かめることによつて、粒界構造を明らかにすることを試みた。この結果の粒界構造を図 26 に示す。図はタングステン ( $\text{II}\bar{\text{I}}$ ) の面における不整合粒界で、白丸は各層に含まれる原子の位置、黒丸は粒界の原子の位置を示す。粒界には多くの階段が見られ、これは図 23 に模型的に示した粒界の階段に相当すると考えられる。

つぎに大傾角粒界に関する実験の第 3 は、融点近くで金属を十分焼鈍して粒界の接触角を測り、これより粒界エネルギーを求めて論ずることである。大傾角粒界の粒界エネルギーは双晶を形成する傾角のときエネルギー曲線にカスポが現われることは前述のとおりである。DUNN<sup>38)</sup> は Fe-Si 合金についてこの実験を行なつたが、カスポは明りように現われなかつた。その後 Cu や Ge についても同様の実験を行なつたが、この場合にもカスポを見出すことができなかつた。このように理論的に予想されるが実験的に見出しされなかつた理田はつぎの

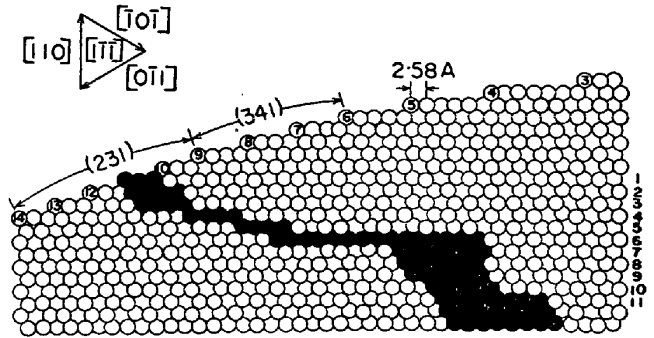


図 26 タングステンの非整合界面

とおりであろう。すなわち観察された粒界エネルギー  $\gamma_b$  は真の粒界エネルギー  $E_b$  と  $TS_b$  だけ相異すると考えられる。

$$\gamma_b = E_b - TS_b$$

$T$ : 絶対温度

$S_b$ : 粒界の無秩序によるエントロピー

よつて高温度で  $\gamma_b$  が測定されると、 $\theta$  による変化が打消されるものと思われる。また他の原因と考えられることは、実験した粒界がカスポの現われる正確な  $\theta$  になっていない可能性がある。特にカスポが浅い場合は  $\theta$  が正確にカスポの現われる条件にあつていないと、測定にからなくなる。このようにカスポは現われなくとも、大傾角の粒界エネルギーは傾角によつて変化することは認められる。ねぢれ粒界、鏡面対称粒界で粒界エネルギーは小であり、高い指数の共有軸で分けられたような粒界のエネルギーは大である。

多結晶金属を十分に焼鈍すると、隣接結晶粒は対称面を有するようになる。すなわち双晶を形成し粒界はこの面につてくるようになる。すなわち粒界は対称傾角粒界となる。ただし回転軸は簡単なものとは限らない。高純度の Pb や Al を十分焼鈍すると、この種の双晶がしばしば現われることはよく経験することである。

## 5. 粒界における偏析

### 5.1 小傾角粒界の偏析

前述のように小傾角粒界は転位の配列である。したがつてこの場合の粒界における偏析は転位に対する溶質原子の固着偏析と解釈される。溶質原子は転位との間に相互作用があるから、溶質原子が拡散しうる温度においては、溶質原子はできるだけ自由エネルギーを下げるように移動し、転位のまわりに不均一分布することになる。たとえば原子半径の大きい溶質原子は正の刃型転位の直下に入るとエネルギーが低くなるから、ここに吸着されやすい。転位の直上の位置は転位と溶質原子との相互作用エネルギーが正であり、この部分からは溶質原子が逃げ出すことになる。かくして溶質は転位のまわりで不均一分布をし、これは合金全体が均一分布になろうとする熱運動とのつり合いで平衡に達する。たとえば Fe-C 系鋼においては炭素は主として転位の直下に固着されて安定化し、この位置から動かすには大きな外力を必要とする。このような転位と溶質原子との相互作用によつて溶質原子が転位のまわりに不均一分布して固着する場をコトレルの雰囲気ということは周知のとおりである。

表 4 Cu 結晶中の転位への溶質原子の固着

溶 質	$Ea$ (eV)	$Sa/k$ (k: ボルツマン定数)
Si	0.16	3.0
Ge	0.22	2.0
Sn	0.40	~0

BAUER<sup>39)</sup>らは Cu 結晶中の転位に対する Si, Ge, Sn などの吸着を内耗法によつて実験し、転位における溶質原子濃度と温度および合金溶質濃度との関係を探り、吸着エネルギー  $Ea$  および吸着エントロピー  $Sa$  を算出している。その値を示せば表 4 のごとくである。

## (2) 偏析吸着エネルギー

粒界に種々な不純物が偏析し、金属材料の諸性質に影響を及ぼすことは周知のとおりである。一般に溶質原子は格子に歪を与えて局所的な電子分布の乱れを起こす。溶質原子が粒界または転位の芯に移動すれば、弾性的および電子的乱れは転減される。かくして溶質原子の偏析は、結合エネルギーあるいは吸着エネルギーの分だけ全エネルギーを下げることになり、その結果、溶質原子は粒界あるいは転位に偏析しやすくなる。この偏析の程度は温度、溶質の種類、粒界の構造に依存する。このような溶質の粒界への吸着は、再結晶、結晶成長、粒界破壊などに大きな影響を与える。このように粒界の吸着は重要であるにもかかわらず、粒界の吸着のデータは少ない。粒界の吸着を明らかにするには 2 つの方法がある。第 1 は粒界の過剰エネルギーを測定すること。第 2 は吸着熱を測定することである。

粒界への溶質の吸着は新しい粒界を作るに要する仕事量すなわち界面エネルギー  $\gamma_b$  を減少させる。この減少と溶質の化学ポテンシャル  $\mu$  との関係はつぎのとおりである。

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$$

$\Gamma_1, \Gamma_2$  は界面過剰を示す。すなわち  $\Gamma_1$  は粒界と完全結晶との間の溶質原子密度の差である。 $\Gamma_2$  は単位粒界面積を有する単位体積当たりの溶質原子の数と、粒界より遠くはなれた部分の同じ体積の溶質原子数の差である。 $\Gamma_2$  は粒界の偏析の程度を示し、結晶中の溶質の濃度  $x_c$  が粒界における濃度  $x_b$  と同じであれば  $\Gamma_2$  は 0 である。上式はまたつぎのように示される。

$$d\gamma/d\mu_2 = -\Gamma_2 + \Gamma_1 x_c / (1 - x_c) = -\Gamma_2$$

または

$$d\gamma/dx_c = \Gamma_2 RT/x_c$$

$x_c$ : 溶質原子量 (原子比)

$x_c \ll 1$  のとき  $\Rightarrow$  が成立する

これが 2 元系合金の粒界吸着の一般式である。粒界において吸着が起これば  $\Gamma_2 > 0$  であれば  $\gamma_b$  は純粋な基質より小さい。 $\gamma_b$  は溶質の原子の増加に従つて減少する。 $\Gamma_2$  を測定する 1 つの方法は、溶質原子の添加による  $\gamma_b$  の減少を測定することである。 $\gamma_b$  を測定するには、前章でのべたように表面と粒界を平衡させる。吸着は粒界でも表面でも起こるから、 $\gamma_b$  の明確な情報は  $\gamma_s$  と  $\gamma_b$  の両者を組成の関数として求めることによつて得られる。このような  $\gamma_s, \gamma_b$  の測定に関しては、Au-Cu 合金、Cu-

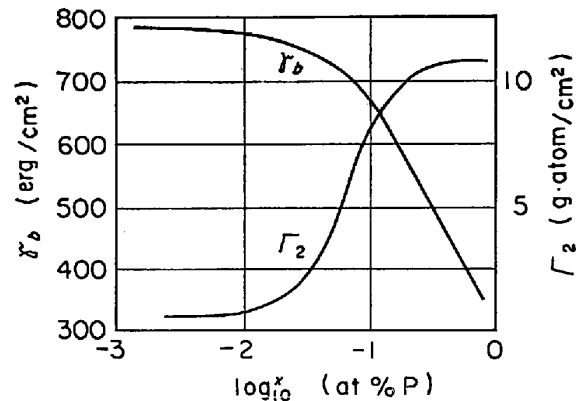


図 27 Fe-P 合金の粒界偏析

Sb 合金 Fe-P 合金などの実験がある<sup>20)40)41)</sup>。

図 27 は HONDOROS<sup>20)</sup>による Fe-P 合金の実験結果であつて、1450° の  $\delta$ Fe について測定したものである。図には  $\gamma_b$  と  $\log x_c$  の関係を示し、上式よりこの曲線の傾斜が粒界過剰量  $\Gamma_2$  を示すことになる。これは  $x_c > 2 \times 10^{-3}$  (0.2 at% P 以上) でほとんど一定になる。この量は  $0.65 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup> に相当し、原子を球と考えたモデルでは、原子配列の 1/4 の吸着が起こることになる。このように濃度が高くなると粒界の吸着が飽和することは化学吸着の特徴である。

図 27 より吸着熱を求めるには  $\Gamma_2$  と  $x_c$  の関係を探めねばならぬ。最も単純なモデルとして、粒界の吸着位置の数是一定で、吸着エネルギー  $Ea$  はあらゆる位置および  $x_b$  のあらゆる値に対して同じであると、さらに溶質が基地より粒界へ移動するエントロピー変化  $Sa$  も一定であるとする。

$$x_b/x_c = \exp(Fa/kT) / [1 + x_c \exp(Fa/kT)]$$

$$Fa = Ea - TSa$$

$Fa$ : 吸着自由エネルギー

$TSa \ll Eaa$  とすれば  $Fa = Ea$  となり、この近似を用いて HONDOROS は Fe-P 合金の粒界の P の吸着熱  $Ea = 16$  kcal/mol なる値を提案している。 $\delta$ Fe も  $\alpha$ Fe も同様とすれば、 $\alpha$ Fe の粒界にも P は強く偏析し、稀薄溶液では  $x_b = 10^4 x_c$  のような強い偏析がある。INMAN<sup>40)</sup>の Cu 粒界における  $S_b$  の偏析についても同じ程度の結果が得られている。このような表面張力の研究により、溶質原子は高温においても低温においても粒界に強く吸着されることがわかる。1 つの温度に対して  $\Gamma_2$  と  $x_c$  の関係を探めることはこのため重要なことである。しかし  $\Gamma_2$  の値は性質の異なる多くの粒界の平均値として求まるから、これによつて大傾角粒界の構造を探るわけにはゆかない。

界面の吸着原子過剰量を探める他の有力手段は、粒界と粒界を含まぬ部分の溶質濃度を直接分析測定することである。これは電子線のスポットの直径が  $10^4$  原子程度になれば可能となる。これは現在は困難であるが将来は有望であろう。他の方法は腐食法で、腐食により原子層の薄膜を分離して分析する方式である。この種の研究で優れているものは MEYRICK<sup>42)</sup>のもので、Fe の表面の放射性 P の吸着層を 50 Å の薄い層毎に腐食剝離して分析を行なつた。この方法を粒界の吸着に応用するには、

粒界に平行に原子層を剝離せねばならない。これは一般に困難であるが、INMAN<sup>43)</sup>は特殊な方法でこれを解決した。すなわち、Fe-0.09% P合金を高温度から焼入れることにより粒界のみよりなる破面を作り、腐食法によつて粒界に沿つて20原子層位の剝離を行ない、粒界のPの過剰量を測定した。しかし粒界にPを含む析出物が存在するときは分析値は粒界のを示さない欠点がある。

## 6. 結 言

粒界に関しては、粒界の移動、再結晶、結晶成長、集合組織など重要な基礎的問題が多く存在し、これらは直ちに金属の加工、焼鈍およびその後の諸性質、結晶調整による特殊性の賦与などを支配する。これらはすべて粒界構造に直接関連するものである。そこで今回はこの結晶粒界の構造に関する事項にしぼつて解説を試みた。この方面に関係する技術者のいささかなりとも参考になれば幸である。

## 文 献

- 1) C. S. SMITH: Acta Met., 1 (1953), 244; Metal Interface, (1952), p. 65
- 2) J. M. BURGERS: Proc. Akad. Sci. Amst., 42 (1939), p. 293
- 3) W. L. BRAGG: Proc. Phys. Soc., 52 (1940), p. 54
- 4) T. W. READ and W. SCHOCKLEY: J. Phys. Rev., 78 (1950), p. 275
- 5) S. AMELINCKX: Solid State Physics, 8 (1959), p. 325
- 6) W. CARRINGTON: Proc. Roy. Soc., A259 (1960), p. 203
- 7) C. HERRING: Structure and Properties of Solid Surface, (1953)
- 8) R. SCHUTTLEWORTH: Proc. Phys. Soc., 63A (1950), p. 444
- 9) H. BROOKS: Metal Interfaces, (1952)
- 10) M. C. INMAN: Met. Rev., 8 (1963), p. 105
- 11) W. W. MULLINS: Acta Met., 4 (1956), p. 421
- 12) N. GJOSTEIN: Acta Met., 7 (1959), p. 319
- 13) D. McLEAN: Grain Boundaries in Metals, (1957)
- 14) A. L. PRANATIS: Trans. Met. Soc. AIME, 203 (1955), p. 664
- 15) F. H. BUTTNER: Trans. Met. Soc. AIME, 197 (1953), p. 313
- 16) H. UDIN: Metal Interfaces, ASM, (1952), p. 123
- 17) F. R. WINSLOW: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1078
- 18) J. BLAKELY: Acta Met., 11 (1963), p. 399
- 19) K. MAZANCE: Phys. Met. Metallog., 12 (1961), p. 79
- 20) E. D. HONDROS: Proc. Roy. Soc., 286 (1965), p. 479
- 21) A. H. FEINGOLD: Grain Boundary Grooving at Solid-Solid Interface (1968), p. 304
- 22) W. T. READ: Dislocation in Crystal, (1953), p. 159
- 23) van der MERWA: Proc. Phys. Soc., 63A (1950), p. 613
- 24) C. G. DUNN: Trans. Met. Soc. AIME., 188 (1950), p. 1245
- 25) K. T. AUST: Proc. Roy. Soc., A 201 (1950), 210; 204 (1950), p. 359
- 26) K. T. AUST: Trans. Met. Soc. AIME., 206 (1956), p. 1026
- 27) K. A. McCARTHY: Can. J. Phys., 36 (1956), p. 1645
- 28) C. S. BARRETT: Structure of Metals
- 29) N. F. MOTT: Proc. Phys. Soc., 60 (1948), p. 391
- 30) W. M. LOMER: Proc. Roy. Soc., A212(1952), p. 516
- 31) T. S. KE: Trans. Met. Soc. AIME, 188 (1950), 581; J. Appl. Phys., 20 (1949), p. 274
- 32) R. Smoluchowski: Phys. Rev., 87 (1953), p. 482
- 33) J. C. M. LI: J. Appl. Phys., 32 (1961), p. 525
- 34) D. G. BRANDON: Acta Met., 12 (1964), 813; 14 (1966), p. 1479
- 35) C. ERGINSOY: Phys. Rev., 133A (1964), p. 595
- 36) M. DOYAMA: Phys. Letters, 13 (1964), p. 11, 14 (1965), p. 70
- 37) J. HERN: Acta Met., 13 (1965), p. 479
- 38) C. G. DUNN: Trans. Met. Soc. AIME., 185 (1949), p. 125
- 39) C. L. BAUER: Acta Met., 12 (1964), p. 1329, 14 (1966), p. 245
- 40) J. E. HILLIARD: Acta Met., 8 (1960), p. 26
- 41) M. C. INMAN: Proc. Roy. Soc., A273 (1963), p. 538
- 42) G. MEYRICK: Acta Met., 13 (1965), p. 691
- 43) M. C. INMAN: Acta Met., 6 (1958), p. 73
- 44) F. HARGREAVES: J. Inst. Met., 41 (1929), p. 257
- 45) M. KRONBERG: Trans. Met. Soc. AIME, 185 (1949), p. 501
- 46) C. GOUX: Mém. Sci. Rev. Métall., 58 (1961), p. 661
- 47) F. FRANK: Research Lab. Lecture, (1958)
- 48) C. HAYNES: Acta Met., 3 (1955), p. 130
- 49) J. STIEGLER: Acta Met., 11 (1963), p. 851