

新 制
工
814
京大附図

アルミニウムの粒界エネルギー
に関する研究

大 槻 徴

1 9 9 0

アルミニウムの粒界エネルギー
に関する研究

大 槻 徴

1 9 9 0

目次

	ページ
第1章 序論	1
第1節 粒界エネルギーに関する従来の研究と問題点	1
1.1 粒界構造と粒界エネルギー	1
1.2 粒界の幾何学的性質	4
1.3 粒界の熱力学的変数	5
1.4 材料の種類と粒界エネルギー	6
1.5 粒界エネルギーの測定	6
第2節 本研究の目的と特徴	7
第3節 本研究の概要	8
第1章の参考文献	10
第2章 実験方法ならびに粒界の幾何学的性格の決定方法	15
第1節 はじめに	15
第2節 2面角ならびに粒界破壊応力の測定による 粒界エネルギーの評価方法	15
2.1 A1 双結晶の作製	15
2.2 粒界2面角の測定	17
2.3 液体金属環境下における粒界破壊応力の測定	21
第3節 粒界の幾何学的性格の決定方法	21
3.1 粒界のバーガース・ベクトルと0-格子	21
3.2 対応粒界の幾何学的性格と 2次転位のバーガース・ベクトル	25
第2章の参考文献	40
第3章 粒界エネルギーの測定に関する準備	41
第1節 はじめに	41
第2節 拡散誘起粒界移動・再結晶現象の防止	43
第3節 固-液界面エネルギーの推定	52
第4節 表面エネルギーの異方性	59
第5節 液体金属による粒界破壊応力と粒界エネルギーの関係	62
第3章の参考文献	74
第4章 対応粒界における浅いエネルギー・カスプの 形成に対する簡単なモデル	79
第1節 緒言	79
第2節 浅いエネルギー・カスプについてのモデル	81
第3節 モデルの適応	87

第4節	考察	91
第5節	結論	94
	第4章の参考文献	96
第5章	A1の[100],[110],[111]を回転軸とする対称傾角粒界 ならびにねじり粒界のエネルギー	99
第1節	緒言	99
第2節	[100]対称傾角粒界ならびにねじり粒界	102
2.1	実験結果	102
2.2	浅いエネルギー・カスプのモデルによる検討	105
2.3	従来の測定結果との比較	111
第3節	[110]対称傾角粒界ならびにねじり粒界	121
3.1	実験結果	121
3.2	浅いエネルギー・カスプのモデルによる検討	121
3.3	従来の測定結果との比較	134
第4節	[111]対称傾角粒界ならびにねじり粒界	140
4.1	実験結果	140
4.2	浅いエネルギー・カスプのモデルによる検討	140
4.3	従来の測定結果との比較	144
第5節	第5章の考察	149
5.1	一般粒界のエネルギー	149
5.2	エネルギー・カスプ	166
第6節	総論	179
	第5章の参考文献	180
第6章	粒界面方位による粒界エネルギーの変化	185
第1節	はじめに	185
第2節	対称-非対称傾角粒界ならびに 傾角-ねじり混合粒界のエネルギー	185
2.1	緒言	185
2.2	[100]粒界	186
2.3	[110]粒界	199
第3節	対応粒界のエネルギーの粒界面方位による変化	209
第4節	面一致粒界のエネルギー	227
第5節	総論	229
	第6章の参考文献	229
第7章	粒界エネルギーの温度による変化	231
第1節	はじめに	231
第2節	A1粒界エネルギーの温度変化率	231

第3節	粒界構造の温度による変化に伴う粒界エネルギーの変化	236
第4節	粒界構造の回転角による変化	250
4.1	緒言	250
4.2	実験方法	250
4.3	Al[100]対称傾角粒界	250
4.4	Al[110]対称傾角粒界	259
第5節	総論	266
	第7章の参考文献	267
第8章	総括	271

第1章 序論

2つの相の境界はいわゆる界面と言われており、固相中に存在する界面には粒界を始めとして異相界面、積層欠陥、双晶界面、逆位相境界などがある。その中で粒界は同一相同志の間の結晶方位のみを異にする界面を意味している。界面は材料の強度や集合組織の形成、相変態などの諸性質に重要な影響を与えており、最近ではナノ結晶、超格子界面の持つこれまでの材料にない諸性質にも注目が及んでいる。

これらの諸性質は界面のもっている構造（原子配列・転位）を始め、界面エネルギー、拡散（溶質、空孔）、溶質固溶度、界面移動度、空孔や転位の消滅と発生、過剰体積、量子・電子論的性質などの諸物性に起因している。

特に粒界エネルギーは構造を最も密接に反映していると考えられるが、現在のところ弾性論あるいは電子計算機シミュレーションによる計算によって十分満足した数値を得ることが出来ていない[2, 34]。一方、実験的には古くより興味をもたれて数多くの測定も行われてきており、最初その対象は一般粒界と双晶境界の比較や小角粒界から始まった。双晶境界のエネルギーの低さが知られるようになると共に[3~6]、同じ双晶でも境界面の方位を異にする非整合双晶境界のエネルギーが必ずしも低くないことも明らかにされた[6, 7]。小角粒界の構造を記述するために転位モデルが導入された[8~10]のを機会に1950年代に小角粒界のエネルギーについての多くの測定が行われた[11~13]。（本文では「小傾角粒界」という言葉をねじり粒界に用いることの複雑さを避けるために用いていない。なお大傾角粒界も大角粒界とした）。しかしながら、その後粒界の電子顕微鏡による直接観察や電子計算機によるシミュレーションなどの手段の発達のために、粒界構造に研究の対象が移行したことで粒界エネルギーを測定する実験の困難さのためにエネルギーの直接的な測定はほとんど行われなくなってきた。その結果、その後飛躍的に明らかにされた粒界構造に対するモデル[1, 2, 52]を検証するために最も適しているエネルギーについての十分なデータがないまま現在に至っている。逆にエネルギーの測定値があつてこそ構造に対する正しい理解が進展するわけで、現在までに得られた各種の構造モデルをエネルギーの測定によって検証しモデルの妥当性と問題点を明らかにすることが切望されている。以上のように粒界エネルギーは古くて新しい問題と言える。以下にこれまでに得られた粒界構造に対する理解とエネルギーの関係を簡潔に述べ粒界エネルギーに関する問題点を明らかにしておきたい。

第1節 粒界に関する従来の研究と問題点

1.1 粒界構造と粒界エネルギー

粒界エネルギーは単結晶中に粒界を導入したことによる自由エネルギーの増加すなわち過剰エネルギーと定義され、導入された粒界の構造とエネルギーは密接に関連していると考えられている。粒界構造のモデルは古くは数原子層に渡る幅の広い粒界部分が液体のような不規則な原子配列から成るとする考え方（液相モデル）[121]と、単に2つの結晶が粒界部分で元の格子位置を大きく変えずに結合した境界にすぎないとする考え方（遷移格子モデル）[8-10, 46]に大別出来る。前者の考え方は電界イオン顕微鏡(FIM)による原子位置の観察[18]によって打ち消され境界の幅は2~3原子層の厚さの薄いものになったが、大角粒界の構造を記述するのに現在でも液体のBernal模型を導入したり[19-21]、粒界の芯の部分を理解するために用いられている[23]。粒界エネルギー、

γ_{gb} は最初液相モデルで考えられ、固-液界面エネルギー、 γ_{sl} に類似させて粒界部分を液体が過冷したものとして求められている ($\gamma_{gb} \approx 2\gamma_{sl}$) [24-27]。特に粒界のエントロピーに関しては [25, 31, 32]、固-液界面との類似性がありこれからも検討を必要とするであろう [14]。

最初に述べたもう一つの考え方である遷移格子モデルは Bragg らにより始められた泡模型の観察からも生まれた [84]。粒界を転位モデルで表すことの妥当性は粒界転位のエッチピットによる観察や [42, 43]、電子顕微鏡による薄膜の直接観察 [44, 45] により認められるようになった。このときの転位間隔 d と回転角 θ の間には次式が成立することが認められた。

$$d = \frac{b}{2\sin(\theta/2)} \quad 1-1$$

ここに b は格子転位のバーガス・ベクトルである。

このモデルに基づいて実際に粒界エネルギーを求めることは、このタイプの境界を転位の配列と考える Burgers [8] や Bragg [9] の提唱をもとに Read and Shockley [10] が線型弾性論を用いて回転角 θ の小角粒界のエネルギーを次式のように求めたことに始まる。

$$\begin{aligned} \gamma_{gb} &= E_0 \theta (A - \ln \theta) \\ E_0 &= \mu b / 4\pi (1 - \nu), \quad (\text{Tilt Boundary}) \end{aligned} \quad 1-2$$

ここに E_0 はエネルギー係数、 A は高次の弾性エネルギーや芯のエネルギーに関するエネルギー項を示す。 μ と ν は剛性率とポアソン比、 b はバーガス・ベクトルの大きさを示す。 γ_{gb} が転位モデルによって表されることは式 1-2 より γ_{gb}/θ と $\ln \theta$ の間に直線関係が成り立つことが根拠になっている [11-13]。この直線の傾きは転位のバーガス・ベクトルと剛性率によって定まるが、これまでの測定値は定量的に言って必ずしも妥当ではない [52]。直線の x 軸あるいは y 軸との切片から求まる転位芯のエネルギーを示す量、 A 、も傾きそのものが不確定なので同様に分かっていないし、弾性論によって明確にその値を求める事が出来ずその妥当性も明かでない。当然のことながら転位芯の大きさは転位間隔の関数と考えられるので θ の関数として求める必要がある。その他、部分転位へ分解した場合なども含めて、その後このモデルは van der Merwe による非線型弾性論を用いての記述や [33]、Li らによる高傾角粒界、部分転位、Chalmers 型の転位配置の計算 [34-36] が行われた。これらの問題は粒界面の方位や転位芯の問題も含めて最近でも進められている [37-40]。転位芯のエネルギーは小角粒界では全粒界エネルギーの 1~2 割であったものが大角粒界では逆に 7~8 割を占めてしまうために重要である。この部分のエネルギーは先に述べた非線型弾性論の適応 [33]、固-液界面への類似 [22, 23]、面転位 [41] などで考えられているがまだ十分な方法が確立していない。

遷移格子モデルの特殊な場合として Kronberg and Wilson は再結晶において母結晶粒と再結晶粒の間に双晶関係が多いことを見出したことから、母結晶粒と再結晶粒の原子位置を重ね合わせて考えてみた [47, 98]。彼らは結晶がある軸に関して定まった回転をするとき何割かの原子位置は元の結晶の原子と重なり合い共通な格子点を占めることがあり、共有点の多い粒界ほど再結晶において移動しやすいことを見出した。対応関係については Dunn [91] に続いていくつかの検討がある [92, 93]。その後 Brandon はこのモデルを発達させ原子位置の共有点 (対応格子点、Coincidence

site lattice) の多い位置に粒界面があるとき粒界エネルギーが低くなる可能性があることを指摘した [48]。これが粒界エネルギーに対する対応格子モデルである。なお粒界面の方位を規定せずに、単に対応方位関係にある粒界を対応粒界という。ここで記号 Σ は対応格子点密度の逆数を意味している。 $\Sigma=3$ や $\Sigma=11$ ($\Sigma 3$ や $\Sigma 11$ とも記す) 対応粒界において対応格子点密度の高い粒界面のエネルギーが他の大角粒界のそれに比べて非常に小さいことからこのモデルは一応支持されている。なお $\Sigma 3$ の方位関係にある対応粒界の中で最も対応格子点密度の高い粒界は双晶境界に他ならない。 $\Sigma 3, 11$ の対応格子点密度の高い粒界面のエネルギーの大きさを定量的に説明するモデルは今のところ得られていない。

その他の対応粒界のエネルギーの値はわずかしか求められていないが [53, 54]、間接的に γ - θ surface 上のエネルギー・カスプの存在を知る方法 (後に 1.5 で述べる) によって $\Sigma=5, 13, 25$ などの対応粒界でもカスプの存在が確かめられている [55-59]。しかしながら $\Sigma=3, 11$ 対応粒界と異なりカスプの深さは浅く、もはや対応格子点密度と粒界エネルギーの間には関係が認められていない [50, 60]。

粒界の電子顕微鏡観察により大角粒界において格子転位と異なった粒界転位が見出された [62, 63]。これらの粒界転位は対応粒界からのずれ角の小さい領域に見出され、対応粒界からのずれ角による格子の歪を緩和するために導入された 2 次転位であると考えられた。このことは対応粒界からのずれ角 $\Delta\theta$ と 2 次転位の間隔 ds が格子転位 (1 次転位) と同様に式 1-1 を満たすことによって明かとなった [64]。このときの b は 2 次転位のバーガス・ベクトルの大きさであり、式 1-1, 2 との関係から対応度の高い粒界 (Σ 値の小さな粒界) ほどバーガス・ベクトルも大きく、深いエネルギー・カスプを生じるのではないかということが期待される [65]。しかしながらすでに述べたように $\Sigma 5$ や $\Sigma 7$ などのバーガス・ベクトルの大きな粒界においてもカスプは浅く、 $\Sigma 3, \Sigma 11$ 以外の対応粒界のエネルギーの大きさにどのような規則性があるのか明らかにすることが望まれている [50, 60]。

これらの対応粒界において、もはやエネルギーに対する対応格子モデルが成立しなくなったことを説明するために、両結晶が粒界面に沿って並進移動した粒界の方が格子点を共有している場合よりもエネルギー的に安定であるというモデルが計算により提起された [66]。そこで電子顕微鏡や電子計算機により、この並進の大きさを求めることに努力が払われた [67-70]。しかしながら最近の電子計算機による結果 [15] や、高分解能電子顕微鏡観察 [72, 73] によると対応粒界によっては再び対応格子点が共有された結果が得られている。加えて [100] ねじり粒界の X 線や電子線回折による解析結果は $\Sigma 5$ や $\Sigma 13$ 対応粒界の対応格子点は共有されており両結晶間の粒界面に平行な並進はないことを明らかにしている [78]。並進の大きさの測定にはその粒界の長さ、対応粒界からのずれ [74]、粒界が折れ曲がっているとき隣合った粒界との折れ曲がり部に生じる原子位置の食い違いを補正するためのずれ [75, 76] 等を考慮する必要があるがまだ十分な理解は得られていない。つまり振り出しに戻ったわけで、現在の所 $\Sigma 3$ や $\Sigma 11$ 以外の対応粒界の浅いカスプの深さを対応粒界モデルによって説明する考え方はまだない [50, 60]。

粒界構造の遷移格子モデルとしてもう一つの考え方は Friedel らが行ったもので原子間の結合対の考え方を最初に取り入れ、粒界面の指数に対して粒界エネルギーを求めた [31]。その後も類似の計算があるが [77]、この考え方の本格的な取扱は電子計算機の発達を待つことになる。Hasson and Goux は原子間に動く 2 体間ポテンシャルを仮定して粒界の構造に由来する粒界エネルギーを計算した [53]。その結果は、粒界エネルギーの回転角に対する実験値と定性的ではあるが見

事に一致した。さらに彼らは便宜的な方法ではあるが粒界エネルギーの弾性エネルギーと芯のエネルギーの部分を分けて計算し、 $\Sigma 5$ や $\Sigma 13$ などの対応粒界におけるエネルギーの低下は弾性エネルギーの部分のみに現れることを見出し、 $\Sigma=3, 11$ 以外のエネルギー・カスプの深さが浅いことに対する1つの考え方を示した[79]。その後電子計算機を用いる方法は計算に用いるポテンシャル、ポテンシャルの cutoff radius、安定な粒界構造を得る方法などの多様性のために数多くの研究が行われてきた[70, 80]。これらの計算から粒界が対応粒界のもつ構造単位から構成されているとする構造単位モデル[66, 88]が生まれ、これは3次元の Bernal 模型へと進展し[19-21]、さらに最近では粒界は単に2組の構造単位で構成され、その数の少ない方の構造単位が転位を意味する「構造単位/転位モデル」へと発展して来ている[71]。このモデルが正しいかあるいは実際にはどのような構造単位で構成されているかを解明することがこれからの課題である。計算機実験で得られるエネルギーの絶対値はまだ信頼のおけるものでなく、エネルギー・カスプの深さと対応も良くない[66-71, 95-97]。これは上で述べた多様性の他に、結晶格子のポテンシャルを粒界の乱れた領域へ適応していることや体積項の計算方法などに問題があると考えられている[70, 80]。最近ではさらに量子論・電子論の考え方が取り入れられつつある[83]。

以上のような計算機シミュレーションの結果は粒界の構造に大きく左右されるので実際の粒界構造の観察結果との対比を欠かすことが出来ない。粒界構造の観察は泡模型の観察によって始められ[9, 84]、その後いくつかの実験が行われ実際の粒界構造や粒界転位、構造変化などに多くの示唆を与えた[85, 86]。実際の材料における直接観察はすでに述べたように FIM に始まり最近の電子顕微鏡による高分解能観察で初めて可能になった[87]。粒界エネルギーと構造との関係は粒界近傍の原子位置の歪や粒界の歪んだ領域の大きさ、膨張量などと密接に結び付いている。さらに間接的ではあるがx線・電子線などによる回折手段も特にねじり粒界の原子位置の解析に非常に有効であり[78]、加えて粒界の弾性エネルギーの大きさを粒界の弾性歪の領域の大きさから推測することが出来る[89]。その領域の幅はほぼ転位間隔程度であり Read-Shockley の粒界エネルギーの転位モデルを支持している。 $\Sigma=5, 13$ 対応粒界などのエネルギー・カスプの深さを定量的に得るためにはこの実験手段は非常に有効であり今後の研究課題である。

その他、粒界の持つ過剰体積は粒界エネルギーと結び付いていると考えられており[28]、電子計算機や剛体球モデルによる検討がなされている[14, 29, 30]。この考え方は粒界の電子濃度が低いことと同じことを意味しており、Seeger and Schottky[16]により始められ、最近では Ferrante and Smith によっても研究がなされている[17]。

1.2 粒界の幾何学的性質[90]

粒界エネルギーを主に転位論的並びに原子間の結合のエネルギーの総和として取り扱う考え方を前節で述べた。これらは正攻法的な考え方であるが前者は個々の原子の位置には着目していないし、逆に後者は元の格子位置からずれた歪んだ位置にある個々の原子を取り扱っているために幾分見通しを悪くしている。そのために粒界エネルギーを粒界面の指数であるとか粒界面の間隔のような簡単な幾何学的な変数で考えようとするモデルがある[94]。その最も顕著なものは対応格子モデルであり、対応格子点の面密度(Γ)や対応格子点密度(Σ)と粒界エネルギーのカスプの深さを結び付けようとする努力がなされてきた[18, 47, 98]。これらはすでに述べたように期待した成果を上げていないがエネルギー・カスプが対応粒界で見出されることは事実であり、粒界エネルギーの測定値を基にした検討が望まれている。

ここでは粒界の原子位置のずれを考えない公式的な粒界の幾何学的性質を整理すると共に粒界を特徴付ける幾何学的変数と粒界エネルギーとの間の問題点を指摘する。

－粒界の幾何学的自由度－

通常熱力学的な自由度である温度・圧力・溶質濃度以外に粒界の幾何学的自由度は巨視的に5つ、微視的に4つ考えられる[90,100,101]。前者の5つは両結晶間の回転軸と回転角を定めるために3つ、粒界面の方位を定めるために2つある。これだけでも無限の粒界が考えられるが一般に研究の対象は[100], [110]などの低ミラ指数を回転軸に持つものに限られている。回転軸を低ミラ指数に持つことが粒界エネルギーを低くするために有利かどうかは Pumphrey の面一致粒界モデル[99]を検証する上からも必要である。回転角は Read-Shockley のモデルを確かめたり、あるいは特定の回転角(例えば対応粒界)において γ - θ surface にエネルギー・カスプが生じるかという最も解明の望まれていることを明らかにする上での重要な因子である。

粒界面の方位はすでに述べたように同じ双晶関係にあっても整合双晶境界と非整合双晶境界でエネルギーが異なることから重要な変数である。傾角粒界は粒界面の法線ベクトルが回転軸のベクトルと直角にあり、一方ねじり粒界は平行にあると定義される。その間の粒界面方位では対称－非対称傾角粒界や傾角－ねじり混合粒界となる。対称位置にある粒界がエネルギー的に有利かどうかは粒界転位の数が公式的には1種類ですむことや特に対応粒界において粒界面は低指数の格子面と平行になり、対応格子点密度の高い面と一致することから明らかにしなければならない。

一方、微視的な4つの自由度は互いに結晶を3次的に並進させるために3つ、粒界面の位置を平行に動かすために1つ必要である。これらは粒界構造を具体的に決めるために必要な操作であり、計算機でエネルギーを求めるためには重要な問題であるが、粒界エネルギーを実際に測定する場合には制御できる自由度でない。したがって得られたエネルギーの測定値を計算機の計算結果と対比して検討する際には考慮が必要である。

転位構造や対応格子を考える上での公式的な方法が幾何学的に考えられており、粒界を考える上での見通しを与えている。特に Frankによる粒界の正味のバーガス・ベクトルの導出[103]や Bollmann による0-格子の概念と不連続性を持った転位構造の考え方[104]は重要である。これらの成果は小角粒界のバーガス・ベクトルの公式的決定や粒界面方位の変化による転位構造の変化をエネルギーと結び付けることを可能にしている。2次転位のバーガス・ベクトルは Ishida and McLean により初めて解析された[102]。これは対応格子と逆格子の関係にある DSC 格子(Displacement Shift Complete Lattice)の単位ベクトルから求められる[104,105]。これらもエネルギー・カスプを解析するために必要である。具体的にバーガス・ベクトル、転位構造、対応格子、DSC格子を求める方法については第2章の実験方法で述べる。

1.3 粒界の熱力学的変数

粒界は温度・圧力・溶質濃度によって定まる自由エネルギーを最小にするような構造とそのエネルギーを持つと考えられている[106]。

粒界エネルギーは温度の上昇と共に減少する。その温度係数の値はエントロピーと剛性率の温度変化、転位芯のエネルギーの温度変化を含んでおり、粒界構造を考える上からも重要である。温度係数の測定値は測定法に由来する制約のため融点近傍の狭い温度域に限られていることと、ほとんどの測定が多結晶材料の平均的な粒界で行われており、1.2 で述べた粒界を定める変数の特定

された粒界に関するデータはほとんどない。エントロピーについては Einstein モデルや分子動力学的方法による計算が一部行われているが[32,107]、測定値と計算値を比較するためには温度係数に対するエントロピーの寄与を明らかにすることが望まれる。Erb and Gleiter は高温では低温で見られた浅いカスプがなくなることを見出した[108]。彼等は対応粒界と一般粒界のエントロピー差がこの現象を生じたと考えたがこのことを実証する測定値はない。

Fukushima and Ookawa は泡模型に振動を与え、高温では粒界構造が変化することを見出した[85]。その後 Gleiter は Pb の粒界エネルギーが温度に対して不連続な変化をするを見出し、これを粒界構造の変化と見なした[109]。Cahn はこの変化を粒界 facet の変化によるものと考え疑問を呈している[110]。この現象に関する電子計算機シミュレーションによると高温で粒界が不規則構造になるという多くの計算結果が得られている[111,112]。粒界構造の高温における直接観察がこれからであることを考えると、これと平行して粒界エネルギーによる検討が望まれる。

圧力の変化によってエネルギー・カスプの生じる対応粒界が変化することを見出されており、圧力による粒界構造の変化を示す 1例と考えられている[81]が定量的な検証はない。圧力による粒界エネルギーの変化率に関する基礎的な測定はないが、粒界構造とエネルギーは粒界の持つ過剰体積と密接に結びついており、これらと圧力との関係はこれからの課題である。

溶質元素は粒界へ偏析する元素と単に固溶する元素により粒界エネルギーへの影響は異なるが、偏析によりエネルギーは一般に低くなり、これまでも多くの測定がなされている[114]。偏析による粒界エネルギーの低下は粒界脆化の重要な原因と考えられているが溶質元素の種類とエネルギーの基本的な関係については測定値がまだ十分になく明らかにされていない。溶質元素による母相の結合エネルギーの変化の観点からこの現象を説明しようとする多くの試みがなされている[115,116]。これらの計算では偏析によって母相の粒界構造が変化する場合もあることが見出されている。その後溶質元素による粒界構造の変化は Fe-Au 合金を始めいくつかの実例が電子顕微鏡観察により得られている[113]。このように粒界構造の変化が存在することは事実と思われるがその実態はまだほとんど解明されていない。

1.4 材料の種類と粒界エネルギー

材料は fcc・bcc・hcp・ダイヤモンド構造のように種々の結晶構造を持つ。結晶構造によって粒界構造も変化するので、対応方位関係や転位のバーガース・ベクトルなどの違いによって粒界エネルギーがどのように変化するか興味を持たれる。

これらは基本的には量子論・電子論的な結晶の特徴に起因しており最も簡単な例としては積層欠陥エネルギーが材料によって大きく異なることは良く知られている[106]。この結果、双晶境界のエネルギーが材料によって異なることは当然知られているが、その他の一般粒界や対応粒界のエネルギーが積層欠陥エネルギーの異なる材料間でどのように変化するかは興味を持たれる。これまでに Ni・Cu・Ag・Au の間でエネルギー・カスプの深さや、カスプの出来る対応粒界に違いがあることが定性的ではあるが分かってきている[57,58,117]。これらについてエネルギーの直接的な測定による定量的なデータはない。イオン結晶や規則合金・金属間化合物では粒界におけるイオン間や異種原子間の結合手の種類も考慮しなければならず、いくつかの検討が行われている[55,118,120]。

1.5 粒界エネルギーの測定

これまで述べて来たように粒界構造に関しての多くのことが理解されて来ているが、それ

をエネルギーの測定から実証することはほとんど出来ていない。このような状況は 1966年に Shewmon[59]が述べ、さらに彼の言葉を 1979年に Goodhew[60] が引用した状況は現在でも変わっていない。その根本的問題は粒界エネルギーの測定結果が少ないことに由来しており、それはその測定の困難さに起因していると思われる。その困難さは大きく分けて2つあり、その1つは、粒界エネルギーの測定は以上述べたような変数について制約された粒界で行う必要があり、そのような特定の粒界を系統だてて作ることの困難さと、もう1つは一般に測定法に用いられている表面エネルギーと粒界エネルギーの釣合で形成される粒界溝を再現性よく形成させることと粒界2面角の測定精度を確保することの困難さである。粒界エネルギーを定量的に得るためには現在のところ、これ以外に優れた方法はなく、出来るだけ上に述べた困難さを克服して行わなければならない。

Shewmon は粒界エネルギーの回転角による変化、特に対応粒界のエネルギーを知るための上記とは全く異なった方法を提唱した[59]。粒界エネルギーは単結晶に比べて過剰な量であり、粒界は熱力学的には安定に存在し得ないがもし γ -surface 上に極小が存在すればその粒界は準安定に存在し得るという考え方に基づいている。提唱された方法は互いに結晶が自由に動きうるほど小さな双結晶であれば長時間の焼鈍後に残った粒界は γ -surface 上の極小にあるものでありこれを電子顕微鏡あるいはx線などによって測定するというものである。この方法はその後、MgO, CdO, Feの微小双結晶の成長頻度実験[55, 56]や Ni, Cu, Ag, Au 単結晶板上の微小単結晶の優先配向の実験[57-59, 117] ならびに電子顕微鏡による単結晶の回転の直接観察[119]によって具体化され多くの成果を生んでいる。これらの方法で得られる粒界はしばしば粒界面の方位が制御できないことと得られる情報が定量的にエネルギーに結びつける方法がないことが問題である。

今後さらに構造とエネルギーを結びつけて検討するためには粒界エネルギーの測定に対する画期的な方法の開発とエンタルピーとエントロピーを分離して測定することや弾性エネルギーと芯のエネルギーを分離して測定することが望まれる。

第2節 本研究の目的と特徴

本研究は Al の粒界エネルギーを測定し、これまでに得られている粒界構造に対する検証を行うと共に粒界エネルギーに対する粒界構造あるいは新しい考え方を得ることを目的としている。

Al を取り上げた理由は fcc 構造の金属に関しては粒界構造の理解が進んでいることと、比較的純度の良い材料が得やすく、双結晶の作製が比較的低温で容易に行えるためである。Al は Ni と同じく、Cu, Ag, Au に比べて積層欠陥エネルギーが大きいことが特徴である[106]。

今回明らかにしようとした Al の粒界エネルギーに関する研究の内容は以下の通りである。

1. [100], [110], [111]を各々回転軸とする傾角ならびにねじり粒界の回転角 θ に対する粒界エネルギーの変化
2. [100], [110]を回転軸とする対称-非対称傾角粒界、傾角-ねじり混合粒界の粒界面方位の変化による粒界エネルギーの変化
3. [100]粒界エネルギーの温度変化率ならびに粒界の構造変化を反映したと考えられる粒界エネルギーの急激な変化
4. [100]ならびに[110]傾角粒界におけるエネルギーの急激な変化を示す遷移温度の回転角による変化

以上のエネルギーの測定結果に基き次のような検討を行った。

1. 粒界を構成する転位のバーガス・ベクトル
2. 粒界構造の回転角による変化
3. 深いエネルギー・カスプである $\Sigma 3$, $\Sigma 11$ の γ -surface と粒界の転位構造との関係
4. 浅いエネルギー・カスプに対するモデルの提唱とその検証
5. 粒界面方位の変化による粒界エネルギーの変化の粒界構造との関係
6. Al 粒界構造の温度による構造変化とその特徴
7. 粒界エネルギーの温度変化率
8. 粒界エネルギーの絶対値

以上の目的に沿って研究を進める上で次のような考え方の特徴を持っている。

1. カスプの深さと形状について粒界転位のエネルギーを弾性エネルギーの部分と芯のエネルギーの部分に分ける考え方を適応した。
2. 粒界面方位のエネルギーの変化について粒界の幾何学的モデルよりも転位論的モデルを適応した。
3. 粒界エネルギーの遷移現象の回転角による依存性を明らかにすることによって粒界構造単位／転位モデルを検証出来ることを示した。

さらに粒界エネルギーを容易に測定するために次のような工夫を行った。

1. 従来酸化皮膜形成のために困難であった Al 表面粒界溝の形成を液体金属を Al に接触させることにより可能にした。したがって従来よりもかなり低温での測定が可能になった。
2. その反面、Al に接触した液体金属中の Zn は Al 粒界中に拡散することにより拡散誘起粒界移動や再結晶を生じ正しい粒界溝の形成を阻害するが、この現象の防止策を確立した。
3. 粒界面の方位を異にする双結晶を方位ごとに種結晶を準備して作製することは困難なので、円柱状の粒界を有する双結晶を作製する方法を開発した。この方法によると 1つの双結晶対称-非対称傾角粒界あるいは傾角-ねじり混合粒界のエネルギーの粒界面方位による変化を測定することが出来る。加えてこの方法では個々の双結晶を用いる方法に比べて回転角と望みの方位からの個々のずれの影響を除くことができる。

第3節 本研究の概要

本研究は Al の粒界エネルギーの回転角・粒界面方位・温度による変化を測定すると共に粒界構造との関係を理解するためになされたもので得られた結果の概要を以下に記す。

第3章 本章では粒界エネルギー測定の前準備としてなされた結果を示しており、

1. 粒界溝の形成のために用いた液体金属の Al 中への拡散によって生じる粒界移動や再結晶の防止策を確立した。
2. 液体金属として用いた Sn ならびに Sn-Zn と Al との間の固-液界面エネルギーの比が求められた。このことより Sn の固-液界面エネルギーを既知とする粒界エネルギーの絶対値を求めることが可能となった。
3. 粒界 2面角と液体金属による Al の粒界破壊応力の間の関係を定量的に把み、破壊応力から粒界エネルギーを間接的に測定出来るようになった。

第4章 対応粒界における浅いエネルギー・カスプの成因を粒界エネルギーの中の弾性エネルギーの減少とする考え方を提唱し、既に得られていた Fe 微小双結晶の生成頻度の θ に対する傾向がこのモデルで良く説明できることを示した。

第5章 Al [100], [110], [111] 傾角ならびにねじり粒界のエネルギーを測定した。その結果次のことが明かとなった

1. Al の浅いエネルギー・カスプも前章で示したモデルで良く説明できることが分かった。
2. 小角粒界のエネルギーは傾角・ねじり粒界共に Read-Shockley の転位モデルで良く説明できることが分かった。1次転位のバーガス・ベクトルを推測した結果は公式上のバーガス・ベクトルでは説明できず、全ての粒界が $a/2\langle 110 \rangle$ 転位あるいはその組合せで説明できることが明かとなった。以上の解析より固-液界面エネルギーが求まり、粒界エネルギーの絶対値が求められた。
3. $\Sigma 3, 11$ 対応粒界の回転角の近傍のエネルギーは上記2.と同様に Read-Shockley による転位モデルで説明でき、バーガス・ベクトルは $\Sigma 3, 11$ の DSC 格子の単位ベクトルから予想されるものと異なり全ての粒界が $a/2\langle 110 \rangle$ の大きさを持つことが明かとなった。

第6章 [100]対称-非対称傾角粒界、[100]対称傾角-ねじり混合粒界、[110]対称-非対称傾角粒界の粒界面の方位によるエネルギー変化、ならびに $\Sigma 3, \Sigma 5$ 対応粒界の粒界面の方位によるエネルギー変化を測定した。粒界面が低指数面と一致するときや対応格子点密度の高い粒界においてエネルギーの減少は観察されず粒界エネルギーの面方位の変化は転位構造、転位密度やバーガス・ベクトルにより決まることが分かった。

第7章 粒界エネルギーの温度による変化を測定し次のようなことが明かとなった。

1. Al [100] 傾角粒界エネルギーの温度変化率を $240^\circ \sim 500^\circ \text{C}$ の広い温度範囲に渡って測定した。大角粒界に対するその値は $0.17 \sim 0.21 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ であった。この値は剛性率の温度変化率より期待される値よりもかなり小さく、エントロピーに加え粒界エネルギーの転位芯の温度による変化について検討しなければならないことが明かとなった。
2. Pb で既に見いだされている粒界エネルギーの遷移温度 T_c における急激な変化と同様な変化が Al でも見出された。この変化は T_c における粒界構造の変化を反映していると考えられる。 T_c は Al の純度や固溶した Zn により顕著な変化を示さなかった。異なった構造を持つと考えられる温度域間のエネルギーの変化は可逆的であった。
3. [100]ならびに[110]傾角粒界について T_c の θ による変化を測定した。 T_c の θ による変化は全ての θ において共通しており 1次転位の構造変化を反映していることが明かとなった。
[100], [110] 粒界の 1次転位のタイプには T_c の共通性より $a/2\langle 110 \rangle 90^\circ$ 転位型と公式上の $a\langle 100 \rangle$ 転位型の 2つが存在した。深いカスプを生じる $\Sigma 3$ や $\Sigma 11$ においてもこの 1次転位が構造の基本として存在していることが分かった。 T_c は 2次転位の存在により大きく変化し 2次転位のバーガス・ベクトルの大きい $\Sigma 3$ 近傍の回転角では T_c が高くなったり消滅することが認められた。 T_c は粒界エネルギーの上昇と共に上昇することが見出され、 T_c が上昇を連続して示す θ の領域は対応粒界で区切られており、その領域内では共通の粒界構造が 2次転位の存在により形作られていると考えられる。この結果は構造単位モデル[71]を支持するものである。

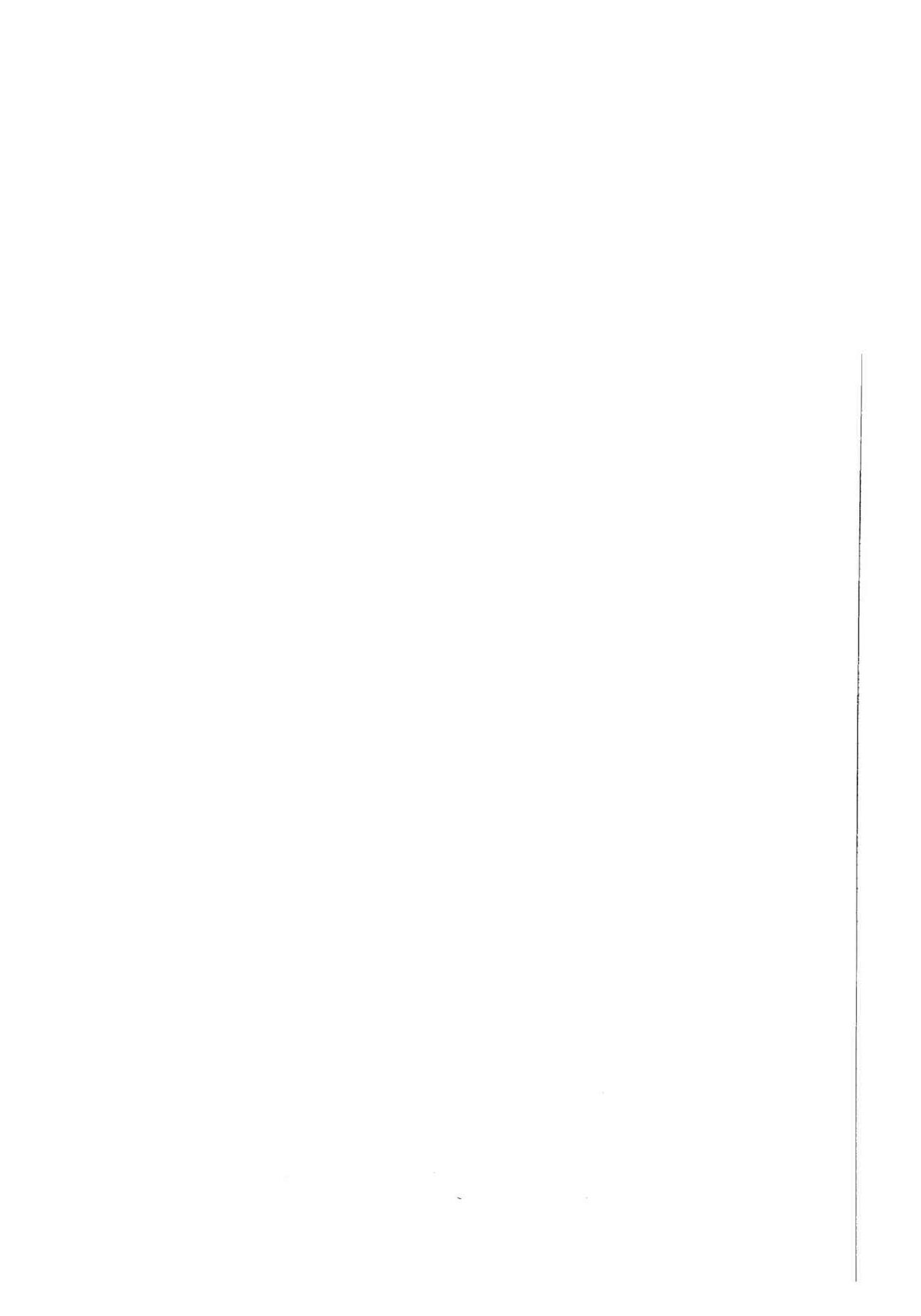
第1章の参考文献

1. 石田洋一、"日本金属学会報"、9(1970)156.,12(1973)807.
石田洋一、市野瀬英喜、*ibid.*,20(1981)487.
2. Ed. by R.W.Balluffi, "Grain-Boundary Structure and Kinetics",ASM,Ohio,(1979).
3. G.Bailey and H.Watkins. *Proc.Phys.Soc.*,63B(1950)350.
4. G.W.Sears. *J.Appl.Phys.*, 21(1950)721.
5. R.L.Fullman. *ibid.*, 22(1951)456.
6. R.L.Fullman, General Electric Co. Res.Rep.,RL-422(1950).
7. C.G.Dunn, F.W.Daniels, M.J.Bolton, *J.Metals*, 2(1950)368.
8. J.H.Burgers, *Proc.Akad.Sci.Amst.*, 42(1939)293.
9. W.L.Bragg, *Proc.Phys.Soc.*, 52(1940)54.
10. T.W.Read and W.Shockley, *Phys.Rev.*, 78(1950)275., "Imperfections in Almost Perfect Crystals", National Research Council", ed.W.Shockley, J.H.Holloman, R.Mauer and F. Seitz,John Wiley,(1952)352.
11. C.G.Dunn and F.Lionetti, *J.Metals*, 1(1949)125.
12. C.G.Dunn, F.W.Daniels and M.J.Bolton, *ibid.*, 2(1950)1245.
13. K.T.Aust and B.Chalmers, *Proc.Roy.Soc.A*201(1950)210, 204(1951)359.
14. D.Wolf, *Acta metall.*,37(1989)1983,2023.
15. G.J.Wang, A.P.Sutton and V.Vitek, *Acta metall.*,32(1984)1093.
16. A.Seeger and G.Schottky, *Acta metall.*, 7(1959)495.
17. J.Ferrante and J.R.Smith, *Phys.Rev.* B31(1985)3427.
18. D.G.Brandon, B.Ralph, S.Ranganathan and M.S.Wald, *Acta metall.*,12(1964)813.
19. R.C.Pond, D.A.Smith and V.Vitek, *Scripta Met.*,12(1978)699.
20. M.F.Ashby, F.Spaepen and S.Williams, *Scripta Met.*,12(1978)193.
21. M.F.Ashby, F.Spaepen and S.Williams, *Acta metall.*,26(1978)1647.
22. M.E.Glicksman and R.A.Masumura,*Met.Trans.*,8A(1977)1977.
23. M.E.Glicksman and C.L.Vold, *Surf.Sci.*, 31(1972)50.
24. J.E.Hilliard and J.W.Cahn, *Acta metall.*, 6(1958)772.
25. G.F.Bolling. *Acta metall.*,16(1968)1147.
26. W.A.Miller and G.A.Chadwick, *ibid.*, 15(1967)607.
27. I.A.Kotze and D.Kuhlmann-Wilsdorf, *Appl.Phys.Lett.*, 9(1966)96.
28. H.B.Aaron and G.F.Bolling.,*Ref(80)*p.107.
29. H.J.Frost, M.F.Ashby and F.Spaepen, *Ref(2)*149, *Scripta Met.*,14(1980)1051.,
ibid.,16(1982)1165.
30. M.Koiwa, H.Seyazaki and T.Ogura, *Acta metall.*,32(1984)171.
31. J.Friedel, B.D.Cullity and C.Crussard, *ibid.*,1(1953)79.
32. R.E.Ewing and B.Chalmers, *Surf.Sci.*, 31(1972)161.
33. J.H.van der Merwe, *Proc.Phys.Soc.*, 63A(1950)616.
34. J.C.M.Li, *J.Appl.Phys.*, 32(1961)525.
35. J.C.M.Li and B.Chalmers, *Acta metall.*, 11(1963)243.

36. J.C.M.Li, "Electron Microscopy and Strength of Crystals", Interscience N.Y., (1963) 713.
37. C.Rey and G.Saada, *Phil.Mag.*, 33(1976)825. *J.Phys. (paris)*, 38(1977)721.
38. R.Bonnet, *Phil.Mag.*, A43(1981)1165.
39. S.T.Chui, *Phys.Rev.*, B28(1983)178.
40. A.-C.Shi, C.Rottman and Y.He, *Phil.Mag.*, A55(1987)499.
41. M.J.Marcinkowski and K.Jagannadham, *phys.stat.sol. (a)*, 50(1978)601., *J.Mat.Sci.*, 15(1980)563.
42. F.L.Vogel, W.G.Pfann, H.E.Corey and E.E.Thomas, *Phys.Rev.*, 90(1953)489., F.L.Vogel, *Acta metall.*, 3(1955)245.
43. 岡田, *J.Phys.Soc.Japan* 10(1955)1018.
44. S.Amelinckx, *Solid State Physics*, 8(1959)325.
45. W.Carrington, *Proc.Roy.Soc.*, A259(1960)203.
46. F.Hargreaves and R.J.Hills, *J.Inst.Met.*, 41(1929)257.
47. M.Kronberg, *Trans.AIME.*, 185(1949)501.
48. D.G.Brandon, *Acta metall.*, 12(1964)813., 14(1966)1479.
49. P.J.Goodhew and D.A.Smith, *Scripta Met.*, 14(1980)59.
50. A.P.Sutton and R.W.Balluffi, *Acta metall.*, 35(1987)2177.
51. M.McLean, *J.Mat.Sci.*, 8(1973)571.
52. 大川章成、三栗谷信雄、"転位論"丸善、(1971)203.
53. G.C.Hasson and C.Goux, *Scripta Met.*, 5(1971)889.
54. T.Mori, H.Miura, T.Tokita, J.Haji and M.Kato, *Phil.Mag.Lett.*, 58(1988)11.
55. P.Chaudhari and J.W.Matthews, *Appl.Phys.Lett.* 17(1970)115., *J.Appl.Phys.*, 42(1971) 3063.
56. Y.Ishida and T.Yamamoto, *Trans JIM.*, 18(1977)221.
57. G.Herrmann, H.Gleiter and G.Baro, *Acta metall.*, 24(1976)353.
58. H.Sauter, H.Gleiter and G.Baro, *ibid.*, 25(1977)467.
59. P.G.Shewmon, "Recrystallization, Grain Growth and Textures", (1966)165.
60. P.J.Goodhew, *Ref(2)* p.155.
61. W.Rosenhein and J.C.W.Humphrey, *J.Iron Steel Inst.*, 87(1913)219.
62. Y.Ishida, T.Hasegawa and F.Nagata, *Trans.JIM.* 9(1968)504., *J.Appl.Phys.*, 4(1969)2182.
63. J.Levy, *phys.stat.sol.*, 31(1969)193.
64. T.Shober and R.W.Balluffi, *Phil.Mag.*, 21(1970)109.
65. P.H.Pumphrey, *Scripta Met.*, 9(1975)151.
66. M.J.Wein, H.Gleiter and B.Chalmers, *J.Appl.Phys.*, 42(1971)2639.
67. J.W.Matthews and W.M.Stobbs, *Phil.Mag.*, 36(1977)373.
68. R.C.Pond and V.Vitek, *Proc.R.Soc.Lond.*, A357(1977)453.
69. R.C.Pond, *Ref(2)* p.13.
70. V.Vitek, A.P.Sutton, D.A.Smith and R.C.Pond, *Ref(2)* p.115.
71. A.P.Sutton and V.Vitek, *Phil.Trans.R.Soc.*, A309(1983)1.

72. W.Krakow J.T.Wetzel and D.A.Smith, *Phil.Mag.*,A53(1986)739.
73. F.Cosandey,S.-W.Chan and P.Stadelmann,*Scripta Met.*,22(1988)1093.
74. M.Hashimoto,M.Ichinose,Y.Ishida,R.Yamamoto and M.Doyama, *J.Jap.Appl.Phys.*,19(1980)1045.
75. M.Yamaguchi and V.Vitek, *Phil.Mag.*,34(1976)1.
76. P.H.Pumphrey, T.F.Malis and H.Gleiter, *ibid.*,34(1976)227.
77. Y.W.Lee and H.I.Aaronson, *Acta metall.*,28(1980)539.
78. S.L.Sass and P.D.Bristowe, *Ref(2)* p.71.
79. G.C.Hasson, J.B.Guillot, B.Baroux and C.Goux, *phys.stat.sol.*, (a)2(1970)551.
80. R.J.Harrison, G.A.Bruggeman and G.H.Bishop, "Grain Boundary Structure and Properties",ed. G.A.Chadwick and D.A.Smith., Academic, London(1976)45.
81. H.Meiser and H.Gleiter,*Scripta Met.*,14(1980)95.
83. K.Masuda-Jindo,*J.de Physique*,49(1988)C5-557.
84. W.L.Bragg, *J.Sci.Instrum.*,19(1942)148.
85. E.Fukushima and A.Ookawa, *J.Phys.Soc.Japan*, 10(1955)970,12(1957)139.
86. Y.Ishida, *Ref. (80)* .p.93.
87. H.Ichinose and Y.Ishida,*Phil.Mag.* .A43(1981)1253.
88. G.H.Bishop and B.Chalmers, *Scripta Met.*,2(1968)133.
89. S.Hagege, C.B.Carter, F.Cosandey and S.L.Sass, *Phil.Mag.*,A45(1982)723.
90. D.H.Warrington, *Ref. (2)* p.1.
91. C.G.Dunn, *Trans AIME.*,185(1949)125.
92. F.Frank, *Research Lab.Lecture.* (1958).
93. C.Goux, *Mem.Sci.Rev.Metall.*,58(1961)661.
94. D.Wolf, *J.Physique, Paris* 46(1958)C4-197.
95. G.-J.Wang and V.Vitek, *Acta metall.*,34(1986)951.
96. A.Brockman and R.W.Balluffi,*Acta metall.*,29(1981)1703.
97. D.Wolf, *Acta metall.*, 32(1984)245.
98. M.L.Kronberg and F.H.Wilson, *Trans AIME.*, 215(1959)820.
99. P.H.Pumphrey, *Scripta Met.*,6(1972)107.
100. R.C.Pond, *Ref. (2)* .p.13.
101. 渡辺忠雄, "日本金属学会報", 19(1980)253.
102. Y.Ishida and M.McLean, *Phil.Mag.*.27(1972)1125.
103. F.C.Frank, "Report of the Symposium on the Plastic Deformation of Crystalline Solids" Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, (1950)p.150.
104. W.Bollmann, "Crystal Defects and Crystalline Interfaces" Springer-Verlag, N.Y. (1970).
105. H.Grimmer, W.Bollmann and D.H.Warrington, *Acta Cryst.*,A30(1974)197.
106. L.E.Murr, "Interfacial Phenomena in Metals and Alloy", Addison-Wesley, London, (1975)1.
107. M.Hashimoto, Y.Ishida, R.Yamamoto and M.Doyama, *Acta metall.*,29(1981)617.

108. U.Erb and H.Gleiter., *Scripta Met.*,13(1979)61.
109. H.Gleiter, *Z.Metallkde.*,61(1970)282.
110. J.W.Cahn, *J.Physique,Paris*, 43(1982)C6-199.
111. G.Cicotti, M.Guillope and V.Pontikis, *Phys.Rev.B27.*, (1983)5576.
112. F.Carrion, G.Kalonji and S.Yip, *Scripta Met.*,17(1983)915.
113. K.Sickafus and S.L.Sass, *Scripta Met.*,18(1984)165., *Acta metall.*,35(1987)69.
114. E.D.Hondros, *Ref.80.P.*263.
115. M.Hashimoto, Y.Ishida, R.Yamamoto, M.Doyama and T.Fujiwara, *Scripta Met.*,16(1982)267.
116. V.Vitek and G.-J.Wang, *Surf.Sci.*,144(1984)171.
117. R.Maurer and H.Gleiter, *Scripta Met.*,19(1985)1009.
118. 高杉隆幸, "日本金属学会報",25(1986)595.
119. S.-W.Chan and R.W.Balluffi., *Acta metall.*,33(1985)1113.
120. L.-Q. Chen and G.Kalonji, *Phil.Mag.*,A60(1989)525.
121. W.Rosenhaim and D.Ewen, *J.Inst.Metals*, 8(1912)149,10(1913)119.



第2章 実験方法ならびに粒界の幾何学的性格の決定

第1節 はじめに

本研究では粒界エネルギーを多結晶でなく所定の方位の粒界を有する双結晶を用いて測定する。その方法には粒界2面角の測定と粒界破壊応力の測定の2つを用いる。第2節において双結晶の作製方法、液体金属による粒界溝の形成の方法と2面角の測定方法、同じく双結晶の液体金属の下での粒界破壊応力の測定方法について述べる。第3節では粒界の転位構造、バーガース・ベクトルを求める方法ならびに特定の粒界として特に問題となる対応粒界を、 $[100]$, $[110]$, $[111]$ の3つの回転軸について、その回転角、粒界面のミラ指数、 Σ 値、 Γ 値について表に示す。併せて転位のエネルギー係数 K についても記す。

第2節 粒界2面角ならびに粒界破壊応力の測定による粒界エネルギーの評価方法

2.1 Al 双結晶の作製

1. 実験に用いる Al 素材

実験に用いる Al 素材は純度 99.99 (4N)~99.999 (5N) のものを使用する。その分析値を Table 2-1 に示す。1ppm レベルの分析値はあまり確実でなく、その上この表に記されていない多数の不純物元素が存在しているため素材全体の純度の目安として室温と 4.2K 温度との電気抵抗比、RRR, を併記している。RRR は素材を 0.5~0.6mm ϕ 、長さ 260~280mm の線材に成形し、電流 100 mAの条件で測定している。

Table 2-1 Chemical composition of the materials used

Aluminium	/ppm				RRR
	Fe	Si	Cu	Mg	
4N	20	20	20		270
5NA	2	3	2	2	2000~3000
5NB	1	1	1	1	5000~7000

$$RRR = \rho(300K) / \rho(4.2K)$$

2. 双結晶の作製と形状

粒界の形状は平面状と円柱状の2種類を用いる。平面状の粒界を有する双結晶の形状・大きさを Fig. 2-1a, b に示す。図aの双結晶は傾角粒界の場合について、粒界面(矢印gbで示すハッチの領域)と回転軸の方位 $[HKL]$ ならびに回転角 θ を定義する方位 $[hkl]$ の関係を示している。同じく図bはねじり粒界の場合について示している。回転角 θ は回転軸 $[100]$, $[110]$, $[101]$ について、図に併記したように各々両結晶の $[001]$, $[001]$, $[112]$ のなす角で示される。同じく Fig. 2-2a, b は円柱状の粒界(矢印gbで示す)を有する双結晶の形状・大きさを示している。図aは対称-非対称傾角粒界を、図bは傾角-ねじり混合粒界を有する双結晶を示している。なお $[HKL]$, $[hkl]$ は Fig. 2-1 の場合と同じ意味を示している。

双結晶の育成には縦型のブリッジマン法を用い、炉の移動速度は 15~25mm/hr である。所定方位の粒界を有する双結晶はその方位の種結晶より高純度カーボン・ルツボ中で育成する。Fig.

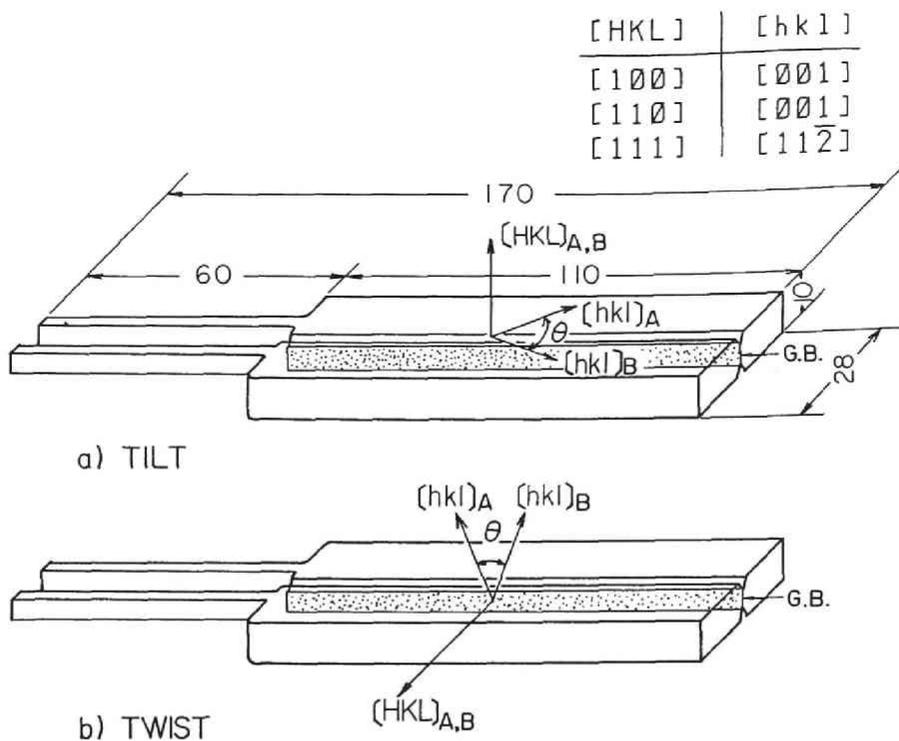


Fig.2-1 Geometry of bicrystal specimens with a flat grain boundary.

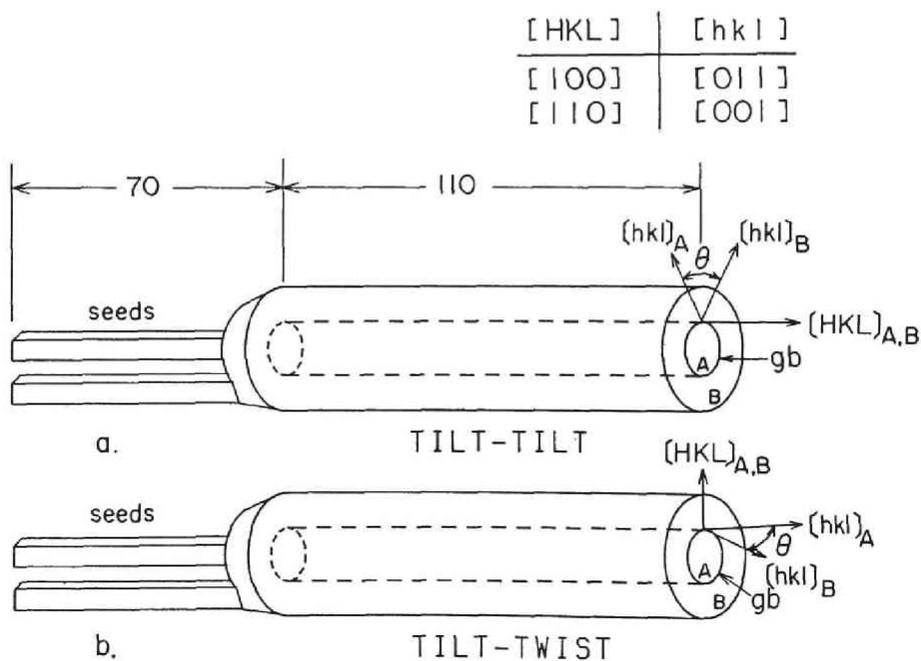


Fig.2-2 Geometry of bicrystal specimens with a cylindrical boundary.

2-3 は 円柱状双結晶を作製するためのカーボン・ルツボの模式図を示している。種結晶、双結晶の方位は背面反射ラウエ法を用いて測定し、所定の方位からのずれ角が 2° 以内のものを使用する。得られた双結晶の外観の一例を Fig. 2-4a, b に示す。図a は平面状粒界を、図b は円柱状粒界を有する双結晶である。

2.2 粒界2面角の測定

2. 液体金属ならびに粒界溝の形成

液体金属と Al の界面の粒界部に形成した粒界溝の 2面角を測って粒界エネルギーを求める。なお、粒界溝、2面角については後で述べる。2面角測定用の試料は次の作製手順に従って行う。

- 1) Fig. 2-5a に示す素材双結晶より約1.8mm の厚さにスライスする。
- 2) 切り出された試片を熱フッ酸水溶液 (約2%HF) により厚さ約1.7mm に腐食し、スライスによる加工層を除く。
- 3) 550° C において約 24 時間焼鈍し、加工による歪を除く。
- 4) もう一度2)の方法で表面の酸化皮膜を除去し、粒界移動や再結晶が生じていないことを確認する (Fig. 2-5b)。
- 5) フラックスを使用して、液体金属に使用する純 Sn あるいは SnZn 合金を試料 (Fig. 2-6) の粒界部分の試料表面に濡らす。用いた Sn と Zn の純度は各々 99.999% である。フラックスにはトリエタノールアミン82、ホウフッ化錫10、ホウフッ化アンモニア8 の混合溶液を用いている。
- 6) 真空中で 400° C、1 時間の予備熱処理の後、240° C で Sn の場合は 7日間、Sn20Zn の場合は 2 日間熱処理を行い粒界溝を形成させる。熱処理後の試料は空冷する。2面角は 240° C において 2~3 時間以上であれば変わらないが熱処理時間は溝が測定に容易な大きさに十分成長する時間とした。240° C の熱処理に先立ち400° C で予備熱処理を行う理由については第3章で述べる。
- 7) 試料を Fig. 2-6 の A-A' に沿って切断する。図の矢印の方向から粒界溝を観察出来るように樹脂で固め鏡面に研磨する。
- 8) 粒界溝は光学顕微鏡において対物レンズX80を用いて撮影し、得られたフィルムから拡大した像 (X5000) あるいは焼付けたものから 2面角を測定する。2面角の測定精度は 1° 以内である。測定点は n=30~110 点を得た上で平均値 (\bar{x}) を求める。母平均の 90% 信頼限界は t-分布を用い次式より得る [1]。

$$\bar{x} \pm t(n-1, 1-0.9) \sqrt{V/n} \quad 2-1$$

ここで V はデータより得られる不偏分散である。

Al双結晶の粒界部分とそれに接した液体 Sn20Zn によって形成された粒界溝の写真を図2-7a に示す。粒界2面角は同図 b 中の α を意味している。 γ_{sl} 、 γ_{gb} は各々固-液界面張力と粒界の張力である。 γ_{sl} 、 γ_{gb} 、 α の間には次式が成立つと仮定している。なお界面に働くトルク力の効果については次章で述べる。

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sl} \cdot \cos(\alpha/2) \quad 2-2$$

Fig. 2-8 は Sn-Zn 系状態図を示している [20]。240° C において用いた Sn20mass%Znは固-

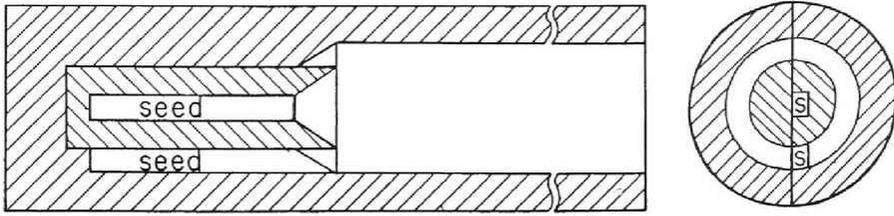
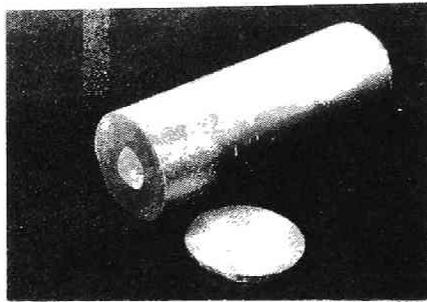
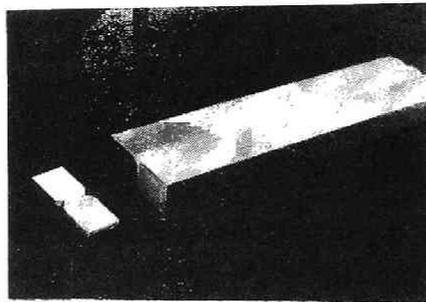


Fig.2-3 Schematic sectional planes of carbon crucible for bicrystal specimen with a cylindrical grain boundary.



b.

30 mm



a.

30mm

Fig.2-4 Appearance of bicrystal specimens as grown and sliced specimens with, a. a flat, and b. a cylindrical grain boundary.

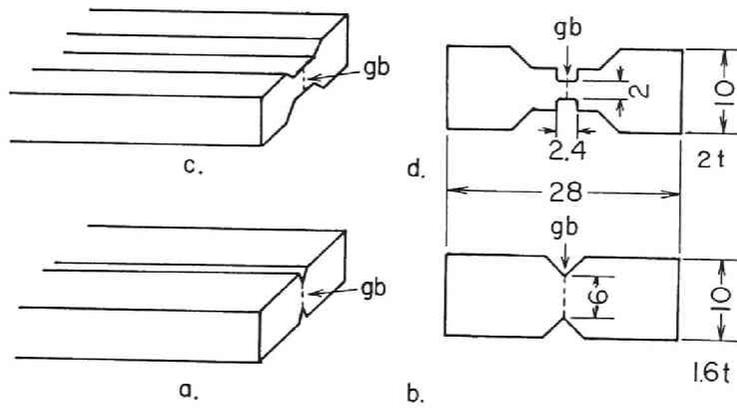


Fig.2-5 Geometry of bicrystal specimens, a. and b. for dihedral angle measurement, and c. and d. for tensile test.

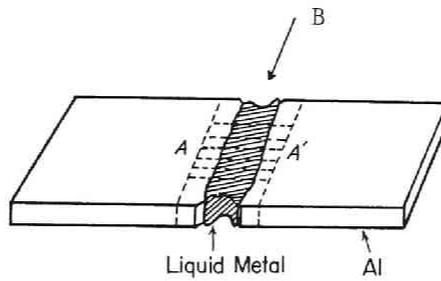


Fig.2-6 Schematic appearance of specimen wetted with liquid metal at and near grain boundary for dihedral angle measurement. Specimen is sectioned in the direction of A-A' for observing the grain boundary groove in the direction of arrow B.

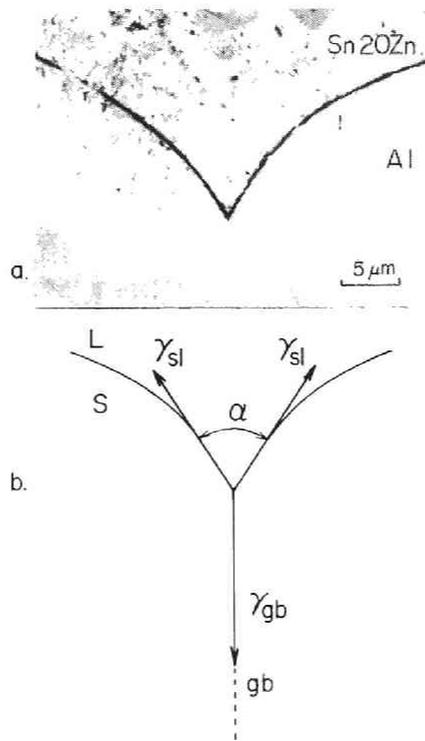


Fig. 2-7 a. Micrograph of grain boundary at solid/liquid interface.
 b. Forces acting in the groove and denoting the dihedral angle, α .

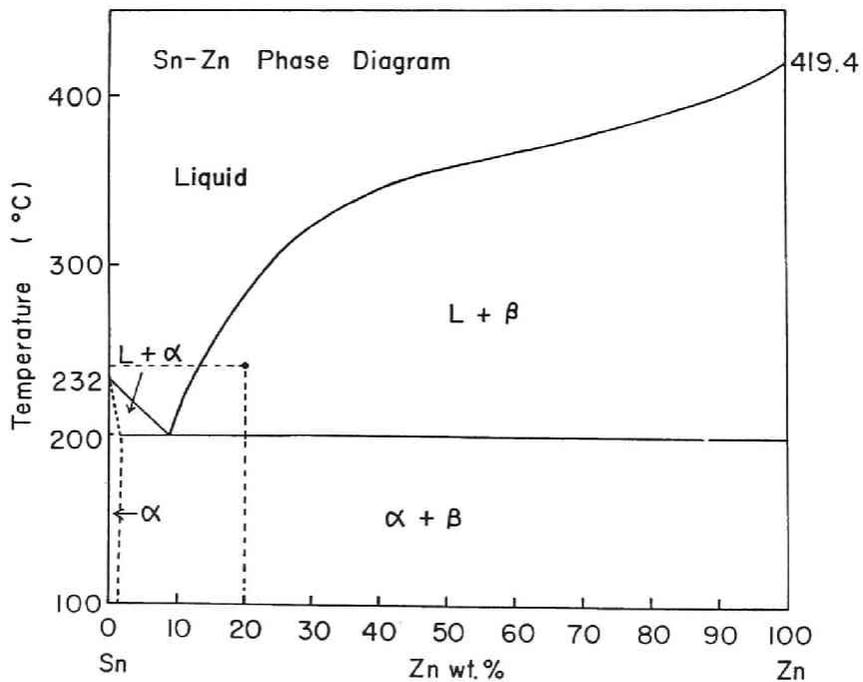


Fig.2-8 Phase diagram in Sn-Zn system.

液共存域にあり、その時の液相線の Zn 濃度は約12.5% であるので、Al は 240°C において Sn 12.5Zn の液相に接触していることになる。もし Zn が Al 中へ拡散し、液相中の Zn 濃度が減少しても、固相 Zn が液相中へ溶解し液相中の Zn 濃度は一定に保たれる。なお真空中の試料の焼鈍は試料よりも少し大きいガラス管の中に封じて行ったので蒸発で失われる Zn 量は少ない。

2. 表面張力と表面自由エネルギー [2]

表面が平面の場合には表面張力 γ はヘルムホルツの自由エネルギー F に等しく次式で示される。

$$F = \gamma S \quad 2-3$$

S は表面の面積である。従って、粒界の張力(Nm^{-1})と粒界エネルギー($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)は同じ値を持つ量であるので、一般にこの両者の言葉は区別されずに使われている。本文でも両者を共に γ で示している。これらの言葉以外に表面応力 g という量があり、 γ と次式のシャトルワースの方程式で関係付けられている。

$$g = \gamma + S \frac{\delta \gamma}{\delta S} \quad 2-4$$

この式は液体と固体の違いを与え、液体の場合 γ は面積によらないので、 $g = \gamma$ になる。固体の場合には S が大きくなったとき、原子の移動が直ちに生じなければ $\delta \gamma / \delta S$ は 0 でない。本研究では Sn20Zn の場合 240°C で2日間と十分時間を保ち平衡状態を得ているので $\delta \gamma / \delta S = 0$ とみなしている。

2.3 液体金属環境下における粒界破壊応力の測定

1. 引張試験片

Fig. 2-5c に示すように、Fig. 2-1 に示した双結晶をスライス加工により引張試験片の外形に整える。それをスライスし同図d の試片を得る。粒界部分をさらに同図のように加工する。その後2面角用試料の作製手順の 2.2 の 2)~4) 従って試料の処理を行う。得られた試片のゲージ部の寸法を測った後に前述べた 5) の方法で試片に液体金属を濡らす。試片は引張試験機のチャック部に装着し、240°C の塩浴 ($\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$ 系の共晶組成)中に浸漬する。

2. 引張試験

試片が所定の温度になった後、直ちに引張試験を行う。引張試験はインストロン型引張試験機を用い、クロスヘッド速度 0.61 あるいは 10mm/min (初期歪速度0.0042、0.069s⁻¹)で行う。

第3節 粒界の幾何学的性格の決定方法

3.1 粒界のバーガース・ベクトルと 0-格子

粒界のバーガース・ベクトル、転位の数と構造は次の考え方で公式的に求められる [6, 13~17, 25, 26]。

Frank は A, B 両結晶間の食い違いの大きさを表わす正味のバーガース・ベクトル B を回転ベクトル w と粒界内の任意のベクトル V により表現することを考えた (Fig. 2-9a, b) [13, 18]。回転ベクトルは回転軸のベクトルを a とすると $w = a\theta$ である。今、基準格子を V に一致するようを選び A, B 両結晶を互いに $\theta/2$ 反対に回転したとすると (Fig. 2-9c) Frank の式が得られる。

$$B = 2\sin(\theta/2) (V \times a) \quad 2-5$$

これを一般化した式が Christian により [17] さらに並進操作も含めた式が Bilby により得られている [19]。これらの取扱は転位の個々の構造を示すものでなく界面に連続して存在する面転位として考えられている。

ここで簡単な例を示す。結晶構造は単純立方格子とし、基本的なバーガース・ベクトルを $b_1 = [100]b$, $b_2 = [010]b$, $b_3 = [001]b$ とする。ここで b はバーガース・ベクトルの大きさである。 n を粒界面の法線ベクトルとする。

1) 対称傾角粒界の転位構造

この場合 $a \perp n$ なので、今、 $a = [001]$, $n = [100]$ とする。粒界面上のベクトル $V = [010]$ と回転軸 a が垂直のとき、 B は式 2-5 より

$$B = 2\sin(\theta/2) \begin{vmatrix} i & j & k \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad [i \ j \ k] = [111] \quad 2-6$$

$$2\sin(\theta/2) [100] \\ b_1 \frac{2\sin(\theta/2)}{b} \quad 2-7$$

ここで $2\sin(\theta/2)/b$ は単位長さ当りの転位の数なので、一般的に言えば、 B は粒界面で V が横切った転位のバーガース・ベクトルの和を表わしていることになる。すなわち

$$B = \sum n_i b_i \quad 2-8$$

なお、転位間隔 d は $1/n$ なので $B = b$ のとき式 2-7 より、第 1 章で示した式 1-1 が得られる。

$$d = \frac{b}{2\sin(\theta/2)} \quad 2-9$$

2) 非対称傾角粒界の転位構造

回転軸のベクトルが $a = [100]$ のとき、粒界面が対称面より傾いている場合、その法線ベクトルは $n = [\sin\phi, -\cos\phi, 0]$ で示される。 $V = [\cos\phi, \sin\phi, 0]$ とすると

$$B = ((b_1 \cdot \sin\phi)/b - (b_2 \cdot \cos\phi)/b) 2\sin(\theta/2) \quad 2-10$$

この結果は $[100]$ 成分は $\sin\phi$ 、 $[010]$ 成分は $-\cos\phi$ であり、 n の成分と一致するので刃状転位である。この粒界は粒界面の $[100]$ 方向にバーガース・ベクトルを持つ転位が $(2\sin(\theta/2)\sin\phi)/b$ 個、 $[010]$

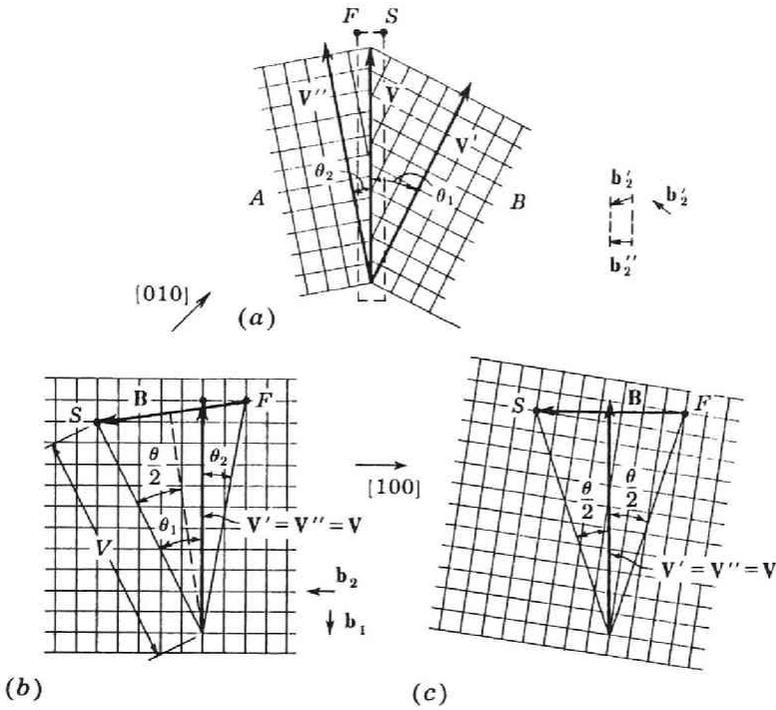


Fig.2-9 Closure failure B for a large-angle boundary:(a) actual boundary,(b) Burgers circuit in reference crystal, (c) reference crystal tilted relative to (b), so that V is orthogonal to B; B is the same in both cases, but V is not, when referred to the reference crystal.(by Hirth and Lothe from Ref.[13]).

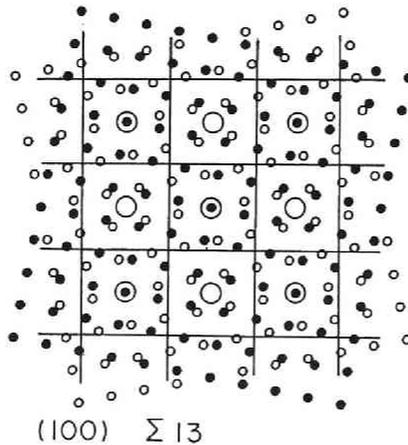


Fig.2-10 Cell walls, in projection, drawn midway between the 0-points in the $\Sigma 13(001)$ twist boundary formed by interpenetrating of simple cubic lattices . Small open and full circles show lattice points of two crystals. Large open circle show the 0-points.

]方位のそれが $(2\sin(\theta/2)\cos\phi)/b$ 個、混ざりあって粒界面に配列していることになる。その配列は平均としてBが粒界面に垂直になるように、かつエネルギーは最も低くなるように定まる。

3) ねじり粒界の転位構造

ねじり粒界は、 \mathbf{a}/\mathbf{n} なので $\mathbf{a}=\mathbf{n}=[100]$ のとき、Vを[100]にとると、 $B=b\cdot 2\sin(\theta/2)/b$ 、またVを[010]にとると $B=-b\cdot 2\sin(\theta/2)/b$ 、さらにVを[011]にとると $B=b\cdot 2\sin(\theta/2)/b$ 、 $b\cdot 2\sin(\theta/2)/b$ となる。これらの転位のバーガス・ベクトルは、全て粒界面上に在るので、この粒界は、らせん転位の四角網で構成されていることが分かる。

以上の考え方に対して Bollmann は、転位分布に不連続性を導入した[6]。すでに対応粒界の考え方で述べたように2つの結晶 A,B を任意に回転させて仮想的に重ね合わせたとき得られる対応格子点の考え方を拡張して 0-格子点を考えた。これは実際に格子点がない場所にも回転の中心を与えたもので全ての 0-格子点は等価な回転操作の中心となる。従って、これらは点や線、面にもなる。操作は回転に限らず並進操作も含んでいる。

結晶格子(2)が結晶格子(1)を変換操作(A)することにより得られるとき(2)と(1)がバーガス・ベクトル $\mathbf{b}^{(1)}$ だけ食い違ったとすると、各々の格子中のベクトル $\mathbf{x}^{(2)}$ 、 $\mathbf{x}^{(1)}$ の間には

$$\mathbf{x}^{(2)} = A\mathbf{x}^{(1)} \quad 2-11$$

$$\mathbf{x}^{(2)} = \mathbf{x}^{(1)} + \mathbf{b}^{(1)} \quad 2-12$$

ここで A は無限に考えられるが、今 バーガス・ベクトルを最小にするように A を選ぶと $\mathbf{x}^{(2)}$ と $\mathbf{x}^{(1)} + \mathbf{b}^{(1)}$ は等価なので式 2-12 は

$$\mathbf{x}^{(2)} = \mathbf{x}^{(1)} + \mathbf{b}^{(1)} = \mathbf{x}^{(0)} \quad 2-13$$

即ち $\mathbf{x}^{(2)}$ と $\mathbf{x}^{(1)} + \mathbf{b}^{(1)}$ は 0-格子点をとる。式 2-13 を逆変換すると

$$I\mathbf{x}^{(0)} = A^{-1}\mathbf{x}^{(0)} + \mathbf{b}^{(1)}$$

つまり

$$(I - A^{-1}) \cdot \mathbf{x}^{(0)} = \mathbf{b}^{(1)} \quad 2-14$$

ここに、Iは単位行列である。もし行列式 $|I - A^{-1}| \neq 0$ であれば、その逆行列が存在し、ある $\mathbf{b}^{(1)}$ に対して

$$\mathbf{x}^{(0)} = (I - A^{-1})^{-1} \mathbf{b}^{(1)} \quad 2-15$$

として一意的に 0-格子点が求まる。 $\mathbf{b}^{(1)}$ は結晶格子の単位ベクトルである。この式は面転位論の結果と等価な意味を持っていることがChristianにより指摘されている[17]。

Fig.2-10 は[100]を回転軸とする $\Sigma 13(\theta=22.6^\circ)$ 対応粒界の 0-格子点(○印)を示している。0-格子点は両結晶の結合の良い部分である。0-格子点の一部は対応格子点により占められている。一方、0-格子点同志の間は逆に結合の悪い部分であり、いわゆる 0-ce11 と呼ばれる壁によって表

わされ、0-格子点を囲んで Wigner-Seitz cell を作る(同図の直線)。この壁は実際には転位網となる。0-格子の概念は異相界面の解析に特に威力を発揮するが[16]、粒界においても小角粒界におけるバーガース・ベクトルや転位網の解析に有力である。0-格子による解析は結晶格子のモアレ像による解析によっても行うことが出来ればしばしば利用されている[6]。Fig.2-11 は $a=[001]$ について $\theta=7^\circ$ の fcc 結晶格子の関係を示している。○印の位置が 0-格子点でありモアレ像が現われた部分が 0-cell である転位網に相当する。これは粒界面の方位が対称位置からずれた時、0-格子点密度や転位密度が粒界エネルギーにどのように影響しているかを考える上で重要である。モアレ干渉縞の間隔 d は 2 つの格子間隔 a が等しいとき、回転角を θ とすると [27]

$$d = a / 2 \sin(\theta / 2) \quad 2-16$$

この式は転位間隔を示す式 2-9 全く同じであることが分かる。この図では転位は $a/2[110]$ のバーガース・ベクトルから成り立っていることが分かる。

3.2 対応粒界の幾何学的性格と 2次転位のバーガース・ベクトル

——粒界面の指数、回転軸、回転角、対応格子 (cs1)、 Σ 値、 Γ 値、
2次転位のバーガース・ベクトル——

対応粒界の空間における分布は等方的でないので一般に計算機により求められており、対応粒界を系統的に導く方法は現在まで主として 2つ見いだされている。

1. Warrington と Bafalini による回転マトリックス法 [3]

立方格子に対して、対応方位関係は次のような回転マトリックス A で定義される。 Σ 値は体積一定の条件の下で回転操作をするための正規化定数で、対応格子点密度の逆数になる。

$$A = \frac{1}{\Sigma} [a_{ij}], \quad i, j=1-3 \quad 2-17$$

任意の Σ に対して a_{ij} は互いに素な整数を示す。行列は、ともに直交関係にあり、1つの行あるいは列は他の 2つの行あるいは列の外積となる、各行各列の成分の平方和は Σ^2 に等しい、行列式の値は Σ^3 に等しい、などの制限条件のもとに解を求めることにより得られる。この R における回転角 θ は

$$\theta = \cos^{-1} ((a_{11} + a_{22} + a_{33} - \Sigma) / 2 \Sigma) \quad 2-18$$

回転軸の方位 $\langle hkl \rangle$ は

$$\langle hkl \rangle = \langle a_{32} - a_{23}, a_{13} - a_{31}, a_{21} - a_{12} \rangle \quad 2-19$$

同じ Σ 値をもつ対応粒界は 24個の回転操作で作ることができ、他の解は次式で与えられる。

$$R' = U_i R U_i \quad 2-20$$

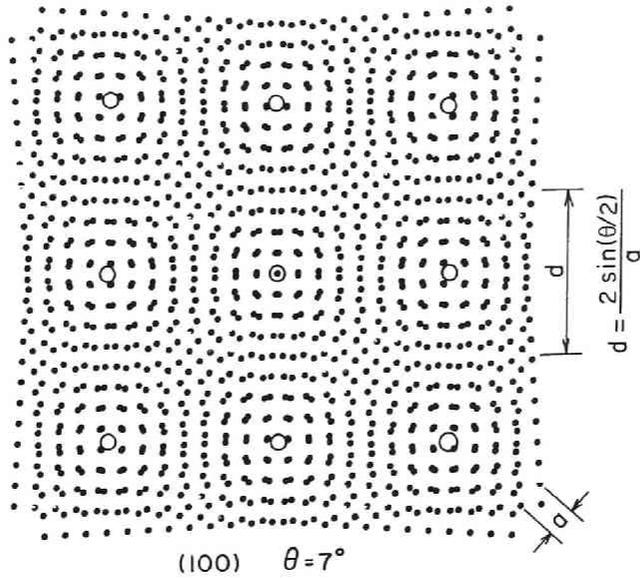


Fig.2-11 Moiré pattern formed by interpenetrating (100)planes of simple cubic lattices rotated with respect to one another by angle $\theta = 7^\circ$ around [100].

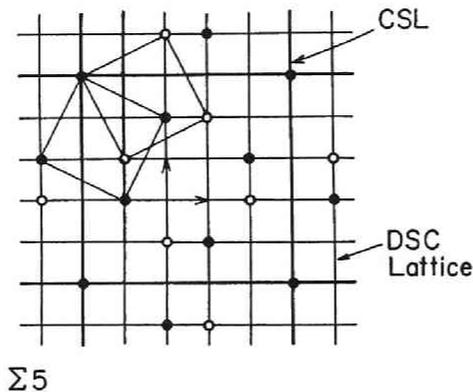


Fig.2-12 DSC-lattice formed by interpenetrating (001)planes of simple cubic lattices rotated with respect to one another by angle $\theta = 36.9^\circ$ ($\Sigma = 5$) around [001]. The base vectors of the DSC-lattice are shown at the center of diagram. Also shown is the csl's. (by Balluffi from Ref. [24]).

ここに、 U_i, U_j は 24 個の対応操作に関する回転マトリックスである。もし解が他の R と異なった方位関係をもつならば、 θ の小さい方から $\Sigma a, \Sigma b, \dots$ と名付けられる。

2. Grimmer による quaternion 法 [4, 5]

Σ は 4 つの整数 (quaternion) a, b, c, d の 2 乗和で与えられる。

$$\Sigma = a^2 + b^2 + c^2 + d^2, \quad a > b > c > d > 0 \quad 2-21$$

ここで a, b, c, d は互いに素である。回転軸は $\{a, b, c, d\}$ に対して次の $\{A, B, C, D\}$ を考え

$$\begin{aligned} \{A, B, C, D\} \equiv & \{a, b, c, d\} \\ & (1/2) \{a+b, a-b, c+d, c-d\} \\ & (1/2) \{a+c, a-c, b+d, b-d\} \\ & (1/2) \{a+d, a-d, b+c, b-c\} \\ & (1/2) \{a+b+c+d, a+b-c-d, a-b+c-d, a-b-c+d\} \\ & (1/2) \{a+b+c-d, a+b-c+d, a-b+c+d, a-b-c-d\} \end{aligned} \quad 2-22$$

θ を次式で

$$\theta = \cos^{-1} (\Sigma^{-1} (2A^2 - \Sigma)) \quad (0 < \theta < \pi) \quad 2-23$$

求めるとき最小の θ が目的とする θ である。そのときの回転軸は $[BCD]$ で与えられる。

以上は全ての回転関係を求めるのに優れているが、 $[100], [110], [111]$ を各々回転軸とするときの対応方位関係は Table 2-2 に示す方法によればよい。得られた対応格子 (csl, coincidence site lattice) の 3次元の図を Table 中に示している。csl からその方位関係における対称傾角粒界の粒界面の指数 (hkl)、バーガース・ベクトルの方向 (hkl)、対応格子点の面密度 (Γ) の値も各々求められる。対応粒界からずれた方位において生じる 2次転位のバーガース・ベクトル bs は Bollmann の DSC格子 (displacement shift-completed lattice) で表わされる。csl と DSCL の間は互いに逆行列の関係にあり

$$[csl] \cdot [DSCL]^T = 1 \quad 2-24$$

より求められる。なお、次の関係がある。

$$[DSCL] = \Sigma^{-1}, \quad [csl] = \Sigma \quad 2-25$$

Fig. 2-12 は $\Sigma 5$ 対応粒界の csl と DSCL を示している [24]。

以上の関係より求められた各回転軸に対する $\theta, hkl, \Sigma, \Gamma, bs$ の値を Table 2-3 に示す。

Table2-2 Formal description of csl boundary for fcc lattice

[100]rotation axis

Tilt boundary: Grain boundary plane (hkl) = (0kl)

Misorientation from [100]s. θ (hkl) = $2\cos^{-1}(1/(k^2+1^2)^{1/2})$

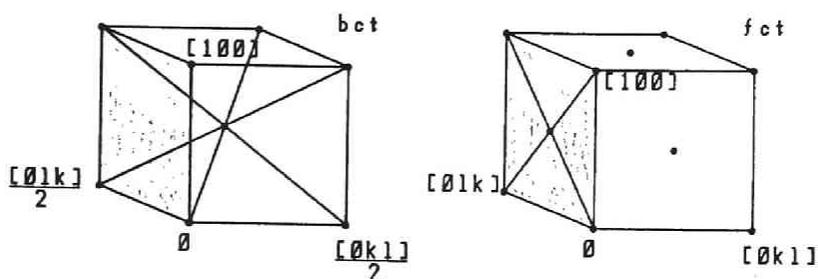
csl

k^2+1^2 : even

k^2+1^2 : odd

$\Sigma = (k^2+1^2)/2$

$\Sigma = k^2+1^2$



$$\Gamma = 2/(k^2+1^2)^{1/2} = 2/(2\Sigma)^{1/2}$$

$$\text{bs} = a/(k^2+1^2) \langle 0kl \rangle$$

$$a/2\Sigma \langle 0kl \rangle$$

$$\Gamma = 2/(k^2+1^2)^{1/2} = 2/\Sigma^{1/2}$$

$$\text{bs} = a/(k^2+1^2) \langle 0kl \rangle$$

$$a/\Sigma \langle 0kl \rangle$$

Twist boundary

Grain boundary plane (hkl) = (100)

Direction of Burger's vector $\langle 0kl \rangle$

Misorientation, θ (0kl) = $2\cos^{-1}(1/(k^2+1^2)^{1/2})$

or $= 180 - 2\cos^{-1}(1/(k^2+1^2)^{1/2})$

k^2+1^2 : only even

$$\Sigma = (k^2+1^2)/2$$

$$\Gamma = 4/(k^2+1^2) = 2/\Sigma$$

$$\text{bs} = a/(k^2+1^2) \langle 0kl \rangle = a/2\Sigma \langle 0kl \rangle$$

Table 2-2 continued

[110]rotation axis

Tilt boundary

Grain boundary plane $(hkl) = (hhl)$

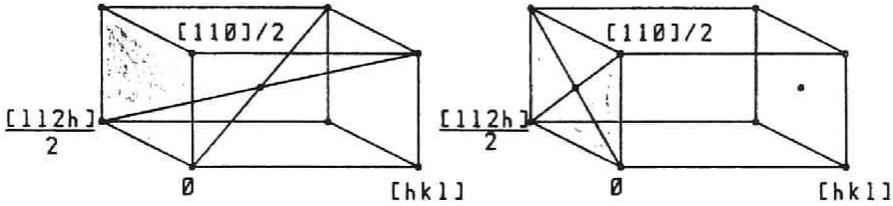
Misorientation from $[100]_s$, $\theta(hkl) = 180^\circ - 2\cos^{-1}(1/\sqrt{h^2+k^2+1^2})$

$\Sigma = (h^2+k^2+1^2)/2$ or $h^2+k^2+1^2$: only odd

csl

$\Sigma = 4n+1 = 9, 17, 33, 41 \dots$

$\Sigma = 4n-1 = 3, 11, 19, 27 \dots$



Γ

Γ

bs

$h^2+k^2+1^2$	$4n+1$	$4n-1$	
even	$(2/\Sigma)^{1/2}$	$(2/\Sigma)^{1/2}$	$a/(2\Sigma)^{1/2}$
odd	$2/\sqrt{\Sigma}$	$4/\sqrt{\Sigma}$	$a/\sqrt{\Sigma}$

Twist boundary

Grain boundary plane (110)

Direction of Burger's vector $\langle hkl \rangle = \langle hhl \rangle, \langle 112h \rangle$

Misorientation, $\theta \langle hkl \rangle = 2\cos^{-1}(1/(h^2+k^2+1^2)^{1/2})$
 or $= 180^\circ - 2\cos^{-1}(1/(h^2+k^2+1^2)^{1/2})$

$\Sigma = (h^2+k^2+1^2)/2$ or $h^2+k^2+1^2$: only odd

$bs = a/2\Sigma \langle hhl \rangle = a/\Sigma \langle 112h \rangle$

$\Gamma = \sqrt{2/\Sigma}$

Table 2-2 continued

[111] rotation axis

Tilt boundary

Grain boundary plane $(hkl) = (h \ k \ h+k)$

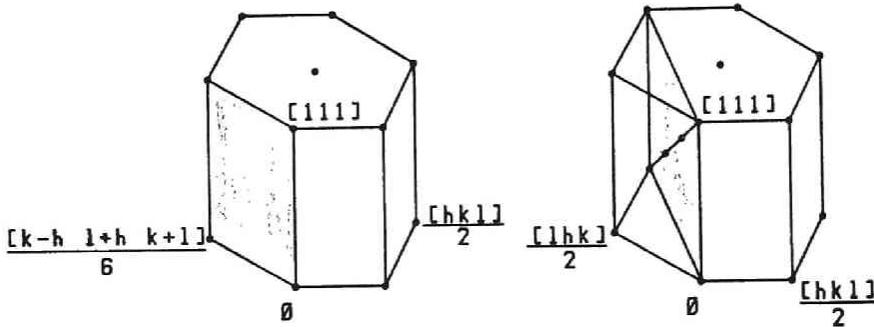
$$\text{Misorientation from } \{112\} \text{ s } \theta(hkl) = 2\cos^{-1} \frac{k+1}{2\sqrt{\Sigma}}$$

$$\Sigma = (h^2 + k^2 + 1^2)/2 \text{ or } h^2 + k^2 + 1^2 : \text{ only odd}$$

cs1

$$\Sigma = 3n = 3, 21, 39, 57 \dots$$

$$\Sigma = 3n+1 = 7, 13, 19, 31, 37 \dots$$



$$bs = \frac{3a}{(h^2 + k^2 + 1^2)} \left\langle \frac{(k-h)}{3}, \frac{(1+k)}{3}, \frac{(k+1)}{3} \right\rangle, \quad bs = \frac{a}{h^2 + k^2 + 1^2} \langle hkl \rangle$$

Twist boundary

Grain boundary plane (111)

Direction of Burger's vector $\langle hkl \rangle$

$$\text{or } [\langle k-h \rangle, \langle 1+h \rangle, \langle k+1 \rangle] / 3$$

$$\text{Misorientation, } \theta \langle hkl \rangle = 2\cos^{-1} \frac{(k+1)}{2\sqrt{\Sigma}}$$

$$\Sigma = (h^2 + k^2 + 1^2)/2 \text{ or } h^2 + k^2 + 1^2 : \text{ only odd}$$

$$\Sigma = 3n$$

$$\Sigma = 3n+1$$

$$bs = \frac{3a}{h^2 + k^2 + 1^2} \left\langle \frac{(k-h)}{3}, \frac{(1+h)}{3}, \frac{(k+1)}{3} \right\rangle, \quad bs = \frac{a}{h^2 + k^2 + 1^2} \langle hkl \rangle$$

立方晶に対するエネルギー係数 K は Foremann により与えられている [21]。Al に関する K の値を次の Table 2-4 に示す。

Table 2-4 Energy factor, K, for grain boundary dislocations in Al
/ 10^8Nm^{-2}

G.B	Dislocation Direction	Plane	b	K		
[100]Tilt{100}s, $\theta=0^\circ$	<100>	{100}	<100>	$K1'$	=0.3464	
	Tilt{110}s, $\theta=90^\circ$	<100>	{110}	<110>	$(K1'+K2')/2=0.3464$	
	Twist{100}	<110>	{100}'	<110>	$K3''$	=0.2226
[110]Tilt{110}s, $\theta=0^\circ$	<011>	{100}	<110>	$K1''$	=0.3604	
	Tilt{100}s, $\theta=180^\circ$	<011>	{110}	<100>	$K2''$	=0.3515
	Twist{110}	<110>	{110}	<110>	$K3''$	=0.2226
		<100>	{110}	<100>	$K3'$	=0.2493

個々の K は下記の Compliance 定数 c_{ij} で表される。

$$K1'=K2'=(c_{11}+c_{12}) \left[\frac{c_{44}(c_{11}-c_{12})}{c_{11}(c_{11}+c_{12}+2c_{44})} \right]^{1/2}$$

$$K3'=c_{44}$$

$$K1''=(\overline{c_{11}'+c_{12}'}) \left[\frac{c_{66}'(\overline{c_{11}'}-c_{12}')}{c_{22}'(\overline{c_{11}'}+c_{12}'+2c_{66}')} \right]^{1/2} \quad 2-26$$

$$K2''=K1''(c_{22}'/c_{11}')^{1/2}$$

$$K3''=[c_{44}(c_{11}-c_{12})/2]^{1/2}$$

$$\begin{aligned} c_{11}' &= (c_{11}+c_{12}+2c_{44})/2, & c_{22}' &= c_{11} \\ c_{12}' &= c_{12}, & c_{44}' &= c_{66}' = c_{44} \\ \overline{c_{11}'} &= (c_{11}'c_{22}')^{1/2} \end{aligned}$$

Al の Compliance 定数は Sutton [22] 並びに Gerlich and Fisher [23] の測定値があり 240°C における値は

	[22]	[23]	([22]+[23])/2
c_{11}	0.9842	0.9826	0.9834
c_{12}	0.5868	0.5851	0.5860
c_{44}	0.2472	0.2513	0.2493

/ 10^8Nm^{-2}

であり、これより求められた K の値を上 Table 2-4 に示す。

なお

$$c_{11}'=1.0340, \quad c_{12}'=0.5860, \quad c_{44}'=0.2493, \quad \overline{c_{11}'}=1.0084$$

Table 2-3 Lists of coincidence boundaries with $\Sigma < 200$ for
 [100],[110], and [111] tilt and twist boundaries

fcc[100] TILT

$\theta(\text{deg.})$	h	k	l	Σ	Γ	bs/a
6.03	0	1	19	181	0.1051	0.053
6.73	0	1	17	145	0.1174	0.059
7.63	0	1	15	113	0.1330	0.067
8.17	0	1	14	197	0.1425	0.071
8.80	0	1	13	85	0.1534	0.077
9.53	0	1	12	145	0.1661	0.083
10.39	0	1	11	61	0.1811	0.091
11.42	0	1	10	101	0.1990	0.100
12.68	0	1	9	41	0.2209	0.110
14.25	0	1	8	65	0.2481	0.124
16.26	0	1	7	25	0.2828	0.141
17.49	0	2	13	173	0.1521	0.076
17.95	0	3	19	185	0.1040	0.052
18.92	0	1	6	37	0.3288	0.164
20.02	0	3	17	149	0.1159	0.058
20.61	0	2	11	125	0.1789	0.089
22.62	0	1	5	13	0.3922	0.196
25.06	0	2	9	85	0.2169	0.108
25.99	0	3	13	89	0.1499	0.075
28.07	0	1	4	17	0.4851	0.243
29.49	0	5	19	193	0.1018	0.051
30.51	0	3	11	65	0.1754	0.088
31.89	0	2	7	53	0.2747	0.137
32.78	0	5	17	157	0.1129	0.056
33.40	0	3	10	109	0.1916	0.096
34.21	0	4	13	185	0.1470	0.074
36.87	0	1	3	5	0.6325	0.316
39.97	0	4	11	137	0.1709	0.085
41.11	0	3	8	73	0.2341	0.117
42.07	0	5	13	97	0.1436	0.072
43.60	0	2	5	29	0.3714	0.186
44.76	0	7	17	169	0.1088	0.054

Table 2-3 continued

fcc[100]	TILT	θ	h	k	l	Σ	Γ	bs/a
45.24		0	5	12	169	0.1538	0.077	
46.40		0	3	7	29	0.2626	0.131	
47.92		0	4	9	97	0.2031	0.102	
48.89		0	5	11	73	0.1655	0.083	
50.03		0	7	15	137	0.1208	0.060	
53.13		0	1	2	5	0.8944	0.447	
55.79		0	9	17	185	0.1040	0.052	
56.60		0	7	13	109	0.1355	0.068	
57.22		0	6	11	157	0.1596	0.080	
58.11		0	5	9	53	0.1943	0.097	
59.49		0	4	7	65	0.2481	0.124	
60.51		0	7	12	193	0.1440	0.072	
61.93		0	3	5	17	0.3430	0.171	
64.01		0	5	8	89	0.2120	0.106	
64.94		0	7	11	85	0.1534	0.077	
67.38		0	2	3	13	0.5547	0.277	
69.39		0	9	13	125	0.1265	0.063	
69.98		0	7	10	149	0.1638	0.082	
71.08		0	5	7	37	0.2325	0.116	
72.05		0	8	11	185	0.1470	0.074	
72.51		0	11	15	173	0.1075	0.054	
73.74		0	3	4	25	0.4000	0.200	
75.75		0	7	9	65	0.1754	0.088	
77.32		0	4	5	41	0.3123	0.156	
78.58		0	9	11	101	0.1407	0.070	
79.61		0	5	6	61	0.2561	0.128	
80.47		0	11	13	145	0.1174	0.059	
81.20		0	6	7	85	0.2169	0.108	
81.83		0	13	15	197	0.1008	0.050	
82.37		0	7	8	113	0.1881	0.094	
83.27		0	8	9	145	0.1661	0.083	
83.97		0	9	10	181	0.1487	0.074	

Table 2-3 continued

fcc[100] TWIST

$\theta(\text{deg.})$	h	k	l	Σ	Γ	bs/a
6.03	0	1	19	181	0.0110	0.053
6.73	0	1	17	145	0.0138	0.059
7.63	0	1	15	113	0.0177	0.067
8.17	0	13	15	197	0.0102	0.050
8.80	0	1	13	85	0.0235	0.077
9.53	0	11	13	145	0.0138	0.059
10.39	0	1	11	61	0.0328	0.091
11.42	0	9	11	101	0.0198	0.070
12.68	0	1	9	41	0.0488	0.110
14.25	0	7	9	65	0.0308	0.088
16.26	0	1	7	25	0.0800	0.141
17.49	0	11	15	173	0.0116	0.054
17.95	0	3	19	185	0.0108	0.052
18.92	0	5	7	37	0.0541	0.116
20.02	0	3	17	149	0.0134	0.058
20.61	0	9	13	125	0.0160	0.063
22.62	0	1	5	13	0.1538	0.196
25.06	0	7	11	85	0.0235	0.077
25.99	0	3	13	89	0.0225	0.075
28.07	0	3	5	17	0.1176	0.171
29.49	0	5	19	193	0.0104	0.051
30.51	0	3	11	65	0.0308	0.088
31.89	0	5	9	53	0.0377	0.097
32.78	0	5	17	157	0.0127	0.056
33.40	0	7	13	109	0.0183	0.068
34.21	0	9	17	185	0.0108	0.052
36.87	0	1	3	5	0.4000	0.316
39.97	0	7	15	137	0.0146	0.060
41.11	0	5	11	73	0.0274	0.083
42.07	0	5	13	97	0.0206	0.072
43.60	0	3	7	29	0.0690	0.131
44.76	0	7	17	169	0.0118	0.054

Table 2-3 continued

fcc[110] TILT

$\theta(\text{deg.})$	h	k	l	Σ	Γ	bs/a
8.98	9	9	1	163	0.3133	0.0783
10.10	8	8	1	129	0.1761	0.0880
11.54	7	7	1	99	0.4020	0.1005
12.42	13	13	2	171	0.1081	0.0541
13.44	6	6	1	73	0.2341	0.1170
14.65	11	11	2	123	0.1275	0.0638
16.10	5	5	1	51	0.5601	0.1400
17.86	9	9	2	83	0.1552	0.0776
20.05	4	4	1	33	0.3482	0.1741
22.84	7	7	2	51	0.1980	0.0990
24.55	13	13	4	177	0.1063	0.0531
26.53	3	3	1	19	0.9177	0.2294
28.84	11	11	4	129	0.1245	0.0623
29.70	8	8	3	137	0.1709	0.0854
31.59	5	5	2	27	0.2722	0.1361
33.72	7	7	3	107	0.3867	0.0967
34.89	9	9	4	89	0.1499	0.0750
36.15	13	13	6	187	0.1034	0.0517
38.94	2	2	1	9	0.6667	0.3333
42.18	11	11	6	139	0.1200	0.0600
42.89	9	9	5	187	0.2925	0.0731
44.00	7	7	4	57	0.1873	0.0937
45.98	5	5	3	59	0.5208	0.1302
47.69	8	8	5	153	0.1617	0.0808
50.48	3	3	2	11	0.4264	0.2132
53.59	7	7	5	123	0.3607	0.0902
54.43	11	11	8	153	0.1143	0.0572
55.88	4	4	3	41	0.3123	0.1562
58.99	5	5	4	33	0.2462	0.1231
61.02	6	6	5	97	0.2031	0.1015
62.44	7	7	6	67	0.1728	0.0864
63.49	8	8	7	177	0.1503	0.0752
64.30	9	9	8	113	0.1330	0.0665
65.47	11	11	10	171	0.1081	0.0541
70.53	1	1	1	3	2.3094	0.5774
75.29	11	11	12	193	0.1018	0.0509
76.31	9	9	10	131	0.1236	0.0618
77.88	7	7	8	81	0.1571	0.0786
79.04	6	6	7	121	0.1818	0.0909
80.63	5	5	6	43	0.2157	0.1078
82.95	4	4	5	57	0.2649	0.1325
84.55	7	7	9	179	0.2990	0.0747
86.63	3	3	4	17	0.3430	0.1715
89.42	5	5	7	99	0.4020	0.1005

Table 2-3 continued

fcc[110]	TILT					
θ	h	k	l	Σ	Γ	bs/a
90.58	7	7	10	99	0.1421	0.0711
93.37	2	2	3	17	0.4851	0.2425
95.45	9	9	14	179	0.1057	0.0529
97.05	5	5	8	57	0.1873	0.0937
99.37	3	3	5	43	0.6100	0.1525
100.96	7	7	12	121	0.1286	0.0643
102.12	4	4	7	81	0.2222	0.1111
103.69	5	5	9	131	0.3495	0.0874
104.71	6	6	11	193	0.1440	0.0720
109.47	1	1	2	3	0.8165	0.4082
114.53	5	5	11	171	0.3059	0.0765
115.70	4	4	9	113	0.1881	0.0941
116.51	7	7	16	177	0.1063	0.0531
117.56	3	3	7	67	0.4887	0.1222
118.98	5	5	12	97	0.1436	0.0718
121.01	2	2	5	33	0.3482	0.1741
124.12	3	3	8	41	0.2209	0.1104
125.57	4	4	11	153	0.1617	0.0808
126.41	5	5	14	123	0.1275	0.0638
129.52	1	1	3	11	1.2060	0.3015
132.31	5	5	16	153	0.1143	0.0572
134.02	3	3	10	59	0.1841	0.0921
136.00	2	2	7	57	0.2649	0.1325
137.11	5	5	18	187	0.1034	0.0517
137.82	3	3	11	139	0.3393	0.0848
141.06	1	1	4	9	0.4714	0.2357
143.85	3	3	13	187	0.2925	0.0731
145.11	2	2	9	89	0.2120	0.1060
146.28	3	3	14	107	0.1367	0.0684
148.41	1	1	5	27	0.7698	0.1925
150.30	3	3	16	137	0.1208	0.0604
151.16	2	2	11	129	0.1761	0.0880
153.47	1	1	6	19	0.3244	0.1622
155.45	2	2	13	177	0.1503	0.0752
157.16	1	1	7	51	0.5601	0.1400
159.95	1	1	8	33	0.2462	0.1231
162.14	1	1	9	83	0.4391	0.1098
163.90	1	1	10	51	0.1980	0.0990
165.35	1	1	11	123	0.3607	0.0902
166.56	1	1	12	73	0.1655	0.0828
167.58	1	1	13	171	0.3059	0.0765
168.46	1	1	14	99	0.1421	0.0711
169.90	1	1	16	129	0.1245	0.0623
171.02	1	1	18	163	0.1108	0.0554

Table 2-3 continued

fcc[110] TWIST

$\theta(\text{deg.})$	h1	k1	l1	h2	k2	l2	Σ	Γ	bs1/a	bs2/a
8.98	9	9	1	1	1	18	163	0.0087	0.0783	0.0554
10.10	8	8	1	1	1	16	129	0.0110	0.0880	0.0623
11.54	7	7	1	1	1	14	99	0.0143	0.1005	0.0711
12.42	1	1	13	13	13	2	171	0.0083	0.0765	0.0541
13.44	6	6	1	1	1	12	73	0.0194	0.1170	0.0828
14.65	1	1	11	11	11	2	123	0.0115	0.0902	0.0638
16.10	5	5	1	1	1	10	51	0.0277	0.1400	0.0990
17.86	1	1	9	9	9	2	83	0.0170	0.1098	0.0776
20.05	4	4	1	1	1	8	33	0.0429	0.1741	0.1231
22.84	1	1	7	7	7	2	51	0.0277	0.1400	0.0990
24.55	2	2	13	13	13	4	177	0.0080	0.0752	0.0531
26.53	3	3	1	1	1	6	19	0.0744	0.2294	0.1622
28.84	2	2	11	11	11	4	129	0.0110	0.0880	0.0623
29.70	8	8	3	3	3	16	137	0.0103	0.0854	0.0604
31.59	1	1	5	5	5	2	27	0.0524	0.1925	0.1361
33.72	7	7	3	3	3	14	107	0.0132	0.0967	0.0684
34.89	2	2	9	9	9	4	89	0.0159	0.1060	0.0750
36.15	3	3	13	13	13	6	187	0.0076	0.0731	0.0517
38.94	2	2	1	1	1	4	9	0.1571	0.3333	0.2357
42.18	3	3	11	11	11	6	139	0.0102	0.0848	0.0600
42.89	9	9	5	5	5	18	187	0.0076	0.0731	0.0517
44.00	2	2	7	7	7	4	57	0.0248	0.1325	0.0937
45.98	5	5	3	3	3	10	59	0.0240	0.1302	0.0921
47.69	8	8	5	5	5	16	153	0.0092	0.0808	0.0572
50.48	1	1	3	3	3	2	11	0.1286	0.3015	0.2132
53.59	7	7	5	5	5	14	123	0.0115	0.0902	0.0638
54.43	4	4	11	11	11	8	153	0.0092	0.0808	0.0572
55.88	4	4	3	3	3	8	41	0.0345	0.1562	0.1104
58.99	2	2	5	5	5	4	33	0.0429	0.1741	0.1231
61.02	6	6	5	5	5	12	97	0.0146	0.1015	0.0718
62.44	3	3	7	7	7	6	67	0.0211	0.1222	0.0864
63.49	8	8	7	7	7	16	177	0.0080	0.0752	0.0531
64.30	4	4	9	9	9	8	113	0.0125	0.0941	0.0665
65.47	5	5	11	11	11	10	171	0.0083	0.0765	0.0541
70.53	1	1	1	1	1	2	3	0.4714	0.5774	0.4082
75.29	6	6	11	11	11	12	193	0.0073	0.0720	0.0509
76.31	5	5	9	9	9	10	131	0.0108	0.0874	0.0618
77.88	4	4	7	7	7	8	81	0.0175	0.1111	0.0786
79.04	6	6	7	7	7	12	121	0.0117	0.0909	0.0643
80.63	3	3	5	5	5	6	43	0.0329	0.1525	0.1078
82.95	4	4	5	5	5	8	57	0.0248	0.1325	0.0937
84.55	7	7	9	9	9	14	179	0.0079	0.0747	0.0529
86.63	2	2	3	3	3	4	17	0.0832	0.2425	0.1715
89.42	5	5	7	7	7	10	99	0.0143	0.1005	0.0711

Table 2-3 continued

fcc[111] TILT

$\theta(\text{deg.})$	h	k	l	Σ	Γ	bs/a
7.34	1	13	14	183	0.1045	0.0905
7.93	1	12	13	157	0.1129	0.0564
8.61	1	11	12	133	0.1226	0.0613
9.43	1	10	11	111	0.1342	0.1162
10.42	1	9	10	91	0.1482	0.0741
11.64	1	8	9	73	0.1655	0.0828
13.17	1	7	8	57	0.1873	0.1622
14.11	2	13	15	199	0.1003	0.0501
15.18	1	6	7	43	0.2157	0.1078
16.43	2	11	13	147	0.1166	0.1010
17.90	1	5	6	31	0.2540	0.1270
19.65	2	9	11	103	0.1393	0.0697
21.79	1	4	5	21	0.3086	0.2673
23.48	3	11	14	163	0.1108	0.0554
24.43	2	7	9	67	0.1728	0.0864
25.46	3	10	13	139	0.1200	0.0600
27.80	1	3	4	13	0.3922	0.1961
29.84	4	11	15	181	0.1051	0.0526
30.59	3	8	11	97	0.1436	0.0718
32.20	2	5	7	39	0.2265	0.1961
33.99	3	7	10	79	0.1591	0.0796
34.96	4	9	13	133	0.1226	0.0613
38.21	1	2	3	7	0.5345	0.2673
41.27	5	9	14	151	0.1151	0.0575
42.10	4	7	11	93	0.1466	0.1270
43.57	3	5	8	49	0.2020	0.1010
44.82	5	8	13	129	0.1245	0.1078
46.83	2	3	5	19	0.3244	0.1622
49.01	5	7	12	109	0.1355	0.0677
50.57	3	4	7	37	0.2325	0.1162
51.74	7	9	16	193	0.1018	0.0509
52.66	4	5	9	61	0.1811	0.0905
53.99	5	6	11	91	0.1482	0.0741
54.91	6	7	13	127	0.1255	0.0627
55.59	7	8	15	169	0.1088	0.0544
60.00	1	1	2	3	0.8165	0.7071

Table 2-3 continued

fcc [111] TWIST

$\theta(\text{deg.})$	h	k	l	Σ	Γ	b_s/a
7.34	4	5	9	183	0.0379	0.0905
7.93	1	12	13	157	0.0147	0.0564
8.61	1	11	12	133	0.0174	0.0613
9.43	3	4	7	111	0.0624	0.1162
10.42	1	9	10	91	0.0254	0.0741
11.64	1	8	9	73	0.0316	0.0828
13.17	2	3	5	57	0.1215	0.1622
14.11	2	13	15	199	0.0116	0.0501
15.18	1	6	7	43	0.0537	0.1078
16.43	3	5	8	147	0.0471	0.1010
17.90	1	5	6	31	0.0745	0.1270
19.65	2	9	11	103	0.0224	0.0697
21.79	1	2	3	21	0.3299	0.2673
23.48	3	11	14	163	0.0142	0.0554
24.43	2	7	9	67	0.0345	0.0864
25.46	3	10	13	139	0.0166	0.0600
27.80	1	3	4	13	0.1776	0.1961
29.84	4	11	15	181	0.0128	0.0526
30.59	3	8	11	97	0.0238	0.0718
32.20	1	3	4	39	0.1776	0.1961
33.99	3	7	10	79	0.0292	0.0796
34.96	4	9	13	133	0.0174	0.0613
38.21	1	2	3	7	0.3299	0.2673
41.27	5	9	14	151	0.0153	0.0575
42.10	1	5	6	93	0.0745	0.1270
43.57	3	5	8	49	0.0471	0.1010
44.82	1	6	7	129	0.0537	0.1078
46.83	2	3	5	19	0.1215	0.1622
49.01	5	7	12	109	0.0212	0.0677
50.57	3	4	7	37	0.0624	0.1162
51.74	7	9	16	193	0.0120	0.0509
52.66	4	5	9	61	0.0379	0.0905
53.99	5	6	11	91	0.0254	0.0741
54.91	6	7	13	127	0.0182	0.0627
55.59	7	8	15	169	0.0137	0.0544
60.00	0	1	1	3	2.3094	0.7071

第2章の参考文献

1. 近藤良夫、舟阪渡、「技術者のための統計的方法」共立出版(19)。
2. 小野 周、「表面張力」、共立出版(1980)。
3. D.H.Warrington and P.Bufalini, *Scripta Met.*5(1971)771.
4. H.Grimmer, *ibid.*,7(1973)1295.
5. H.Grimmer, *Acta Cryst.*A30(1974)685.
6. W.Bollmann, "Crystal Defects and Crystalline Interfaces", Springer-Verlag, N.Y. (1970)。
7. H.Grimmer, W.Bollmann and D.H.Warrington, *Acta Cryst.*A30(1974)197.
8. 石田洋一、「軽金属」、25(1975)108.
9. D.H.Warrington and H.Grimmer, *Phil.Mag.* 30(1974)461.
10. Y.Ishida and D.McLean, *ibid.*, 27(1973)1125.,30(1979)453.
11. T.Schober and R.W.Balluffi, *ibid.*, 21(1970)109.,*phys.stat.sol.* (b)44(1971)115.
12. T.Schober, *Phil.Mag.*, 22(1970)1063.
13. J.P.Hirth and J.Lothe, "Theory of Dislocations", McGraw-Hill, N.Y., (1982)。
14. D.A.Smith and R.C.Pond., *Int.Met.Rev.*,21(1976)61.
15. A.P.Sutton, *Int.Met.Rev.*,29(1984)277.
16. 橋本敏, "日本金属学会報", 22(1983)151.
17. J.W.Christian, "The theory of transformations in metals and alloys", Pergamon, Oxford (1975)。
18. F.C.Frank, Report of the Symposium on the Plastic Deformation of Crystalline Solids", Carnegie Inst. of Tech.Pittsburg, (1950)150.
19. B.Bilby, R.Bullough and E.Smith, *Proc. R.Soc.*, A231(1955)263.
20. M.Hansen and K.Anderko, "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill, N.Y., (1958)。
21. A.J.E.Foreman, *Acta metall.*, 3(1955)322.
22. P.M.Sutton, *Phys.Rev.*, 91(1953)816.
23. D.Gerlich and E.S.Fisher, *J.Phys.Chem.Solids*, 30(1969)1197.
24. R.W.Balluffi, "Interfacial Segregation", ed. by W.C.Johnson and J.M.Blakely, ASM, (1977)193.
25. W.T.Read, "Dislocation in Crystals", *Adv. in Phys.*2(1953)181, McGraw-Hill, NY.
26. 大川章哉、三栗谷信雄、「転位論」、日本金属学会、丸善(1971)、p.203.
27. P.B.Hirsch, A.Howie, P.B.Nicholson, and D.W.Pashley, "Electron Microscopy of Thin Crystals", Butterworth, London(1965), p.357.

第3章 粒界エネルギーの測定に関する準備

第1節 はじめに

本研究における粒界エネルギーの測定には、界面三重点における界面張力の釣り合いによる方法と粒界破壊応力が粒界エネルギーの関数であることを利用する方法とを用いている。

一般に、粒界エネルギーの測定に用いられている方法には次のようなものがある。

直接的な方法

1. 界面三重点における界面張力の釣り合い [1-12, 36]
2. 粒界破壊エネルギーの測定 [21]
3. ゼロクリーブ法
4. 熱量測定 [25]

間接的な方法

5. 微小双結晶の生成頻度 [22-24]
6. 微小単結晶の単結晶板上における優先配向 [26-28]
7. 粒界ファセットの形成 [29]
8. 粒界2次転位の観察 [30]

粒界エネルギーの値を回転角や粒界面方位の関数として定量的に求めるためには、以上の方法の中で現在のところ 1. の方法が最も適している。

3つの界面の全てに粒界を用いる方法は Dunn and Lionetti [1]が Fe-3Si の粒界エネルギーの測定に用いたのを始め、他に Sn [2], Ag [3], Ge [4], NaCl [5], Pb [6, 17], Al [7, 16] など測定が行われた。この方法では、粒界の面方位により粒界エネルギーが変化するため、粒界面にトルク力が働き、第4節で述べるように単純な解析では粒界エネルギーを求めることができない。さらに1つの粒界の回転角を変えると他の2つの粒界の方位関係も当然変化するので、この2つの粒界エネルギーが一定でないかぎり他の粒界に対して独立に求めることはできない。

以上は三重結晶を用いているが、他に双結晶を用いる方法があり、3つの界面のうち粒界以外の他の2つの界面に別の相との界面を用いる。他の相にそれ自身の気相を用いた例として Ag [8], Cu [36], NiO [10] などがある。第2相に酸化物を用いることも可能であり、Ni-ThO [15], Cu-SiO₂ [11] の例がある。第2相に液相を用いた例として、Bi (s)-Bi (l) [12] があり、液相に他の金属を用いることもできる [18, 19]。これらの方法は固相と他の相との間の界面エネルギーに界面方位の異方性がなければ、粒界エネルギーを粒界の回転角や粒界方位の関数として正しく求めることができるので、三重結晶を用いる方法に比べ優れている。

粒界エネルギー測定のための直接的な方法のうち 1., 2. 以外の 3., 4. の方法は特定の方位関係の粒界エネルギーを測定するには適した方法でない。間接的な方法のうち 5., 6. の方法是对应粒界におけるエネルギー・カスプの存在を見いだすために優れた方法であるが Al に対しては表面の酸化皮膜の形成の容易さのため 5. の方法はあまり適切でない。6. の方法は Al の塩化物などの還元や高真空中における Al の蒸着が考えられるが、方法の妥当性に対する深い検討は行われていない。7. の粒界ファセットの形成による方法は、他の方法と異なり粒界面方位とエネルギーの関係を知らることができる。

本研究では、以上の理由より Al の粒界エネルギーを測定するために Al の双結晶を用いる。Al は表面が酸化しやすいため第2相にそれ自身の気相を用いることは容易でない。ここでは、

第2相に Sn あるいは Sn-Zn 系液体金属を用いる。Al と液体 Sn の界面に形成される粒界溝を観察することは固-液界面エネルギーの温度依存性を調べるためにすでに用いられている[20]。本研究で Sn-Zn 系合金液体を用いているのは粒界溝の形成を Sn より容易にするためと、粒界溝の2面角の測定される角度範囲を Sn より大きくして実験精度を高めるためである。

本章では、この方法により Al の粒界エネルギーを測定する場合に生じる次のような問題について述べる。液体金属中の Zn 元素は Al 中へ拡散し、特に粒内拡散に比べ粒界拡散が著しい低温で拡散誘起粒界移動や再結晶を生じる現象を生じ、そのために正しい形状の粒界溝を得ることが出来なくなる。第2節ではこの現象の解明と、その現象の防止法について述べる。第3節では粒界エネルギーの絶対値を界面張力との釣合いから得るために、固-液界面エネルギーの値を求める。Al(s)/Sn(l) 固-液界面エネルギーの値、並びに Al/Sn と Al/Sn-Zn との固-液界面エネルギーの比の値をそれぞれ推定する。第4節では表面エネルギーの異方性が2面角に及ぼす影響を調べるために、同一粒界に対して異なった方位の表面に粒界溝を形成させ、その2面角の違いを検討する。

粒界エネルギーを測定する第2の方法は、粒界における破壊を用いており第1の方法と同じく粒界エネルギーを回転角などの変化に対して定量的に求めることができ、KCl 双結晶について初めて行われた[21]。この方法は、破壊における表面エネルギー γ^* が粒界エネルギー γ_{gb} だけ小さくなる($\gamma^* = \gamma_s - \gamma_{gb}/2$)ことを基本にしている[31]。ここで γ_s は表面エネルギーである。ところで金属材料の破壊は KCl などと違って一般に完全な脆性破壊でなく、転位や原子空孔の形成あるいは熱などの不可逆な仕事を伴う。この不可逆仕事は表面エネルギーの100-1000倍も大きいと言われている[32]にもかかわらず破壊応力あるいは応力拡大係数が表面エネルギーに顕著に依存することから[33]、不可逆仕事も表面エネルギーの関数と考えられている[34]。この関数関係を知るために、これまで多くの努力がなされてきているが、不可逆仕事のうち熱がその9割以上を占めることから[34]理論的にも実験的にも解明されているとは言えない。第5節では Al 粒界が液体金属により容易に破壊することを利用し[35]、粒界エネルギーと破壊応力の定量的な関係を実験的に明らかにする。

第2節 拡散誘起粒界移動・再結晶現象の防止

2.1 緒言

比較的低温($\sim 0.3T_m$)において、2種類以上の物質間に拡散が生じると、Fig.3-1に見られるように元素Bが拡散した固体Aの界面において粒界移動が生じたり(拡散誘起粒界移動(Diffusion Induced Grain Boundary Migration, DIGM)) [37]、粒界がない界面に新たな粒界が生じる(拡散誘起再結晶(Diffusion Induced Recrystallization, DIR[38]))ことが知られている。

固体Alと液体Sn-Znの固-液界面に粒界溝を形成させるためには、例えば 240°C ($0.55T_m$)で2日間の熱処理が必要である。Al中へのZnの拡散においてもDIGMが生じることが見いだされており[39]、この熱処理中に新たな粒界が発生したり粒界が移動すると2面角を測定することが無意味になり、正しい2面角の値が得られなくなる。

本節では固体AlにおいてSn-Zn液体中のZn元素の拡散によって生じるDIGM、あるいはDIR現象を観察し、この現象を生じない熱処理条件について述べる。

2.2 実験方法

純度5NAのAl素材より[100]対称傾角粒界を有する双結晶を作製する。用いる回転角は $\theta=47^\circ\sim 83^\circ$ ($90^\circ-\theta=43^\circ\sim 7^\circ$)である。液体金属には0~20%Zn濃度のSn-Zn合金を用いる。Alに液体金属を接触させ、 $240^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ の温度で1日間の熱処理を行う。粒界の移動は必ずしも粒界面の全てに生じるわけではないので、ここでは粒界長さ当りのDIGMが発生している割合を求める。実際には10ヶ所以上の粒界の切断面を観察し、DIGMが生じている頻度を求める。

2.3 実験結果

Fig.3-2にSn-Zn液体金属によりAlの粒界に生じた典型的なDIGMの例を示す。元々固-液界面に垂直に在った粒界が移動し、粒界溝は粒界に引きずられて左右対称に出来ていない。液体金属にSnを用いたときは、Fig.3-3aに示すようにDIGMを生じない。SnはAl中にほとんど固溶されず、Sn-Zn液体金属の場合にDIGMが生じるのはZn元素のAl中への拡散によることを示している。Fig.3-4は、低温ほどDIGMが生じやすく高温では生じなくなり、液体金属中のZn濃度が高い程、高温までDIGMが生じることを示している。これまで比較的低温($0.33\sim 0.57T_m$)でのみDIGMが生じることが知られているが[37,40~42]、高温において明確な遷移現象が存在することが明かとなった。液体金属中のZn濃度の減少はAl中へ拡散する単位時間当りのZn量の減少を生じ、DIGMの発生にZnの拡散量が関係していることを示している。一方、遷移温度は粒界の性質にも関連しFig.3-5に示すように、大角粒界($\theta=43^\circ$)は小角粒界($\theta=83^\circ$ 、 $90^\circ-\theta=7^\circ$)に比べて遷移温度は高く、DIGMが生じ易い(なお図中()で示した角度は $90^\circ-\theta$ を示している)。この現象はAu-Cu拡散対の[111]傾角粒界において見いだされた傾向と一致している[120]。以上のように遷移温度が拡散時の溶質の濃度勾配や粒界の性格に依存することが明かとなった。液体金属にSn-20Znを用いるとき、どのような回転角の粒界も少なくとも 360°C 以上ではDIGMは生じない。したがって 360°C 以上でかなり十分にAl中にZnを拡散させることにより、 360°C 以下においてはもはや拡散は徐々にしか生じないと考えられる。Fig.3-3bは 400°C ,1hrの熱処理の後に 240°C 2日間の熱処理を行った試料の固-液界面の組織写真を示している。粒界が移動していないため粒界溝が左右対称に形成されていることが分かる。

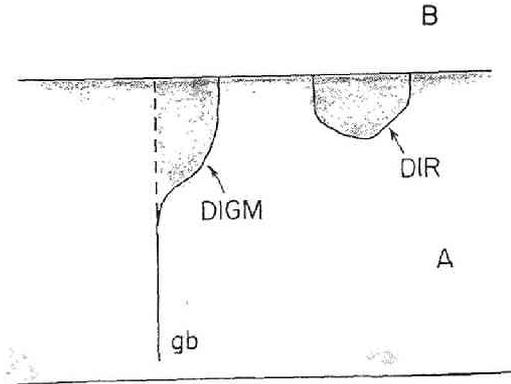


Fig.3-1 Schematic drawing of DIGM and DIR occurred in A/B interface.

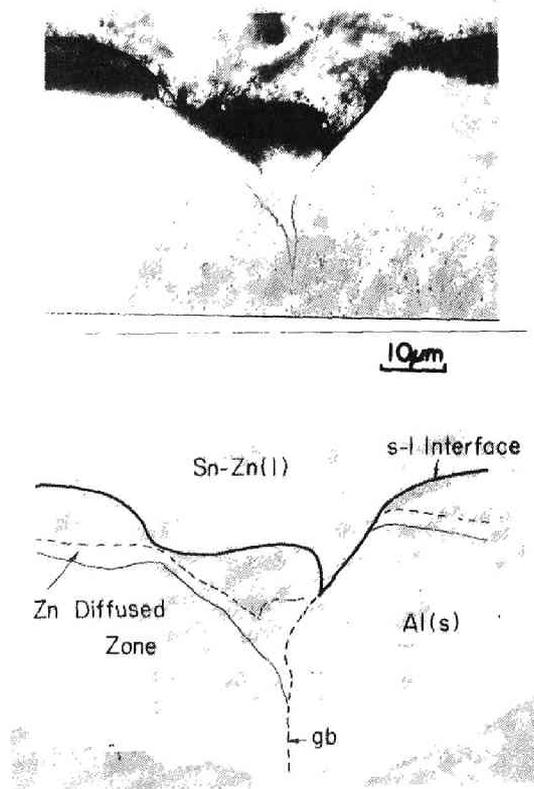


Fig.3-2 Typical micrograph of DIGM occurred in the grain boundary near Al(s)/SnZn(l) interface.

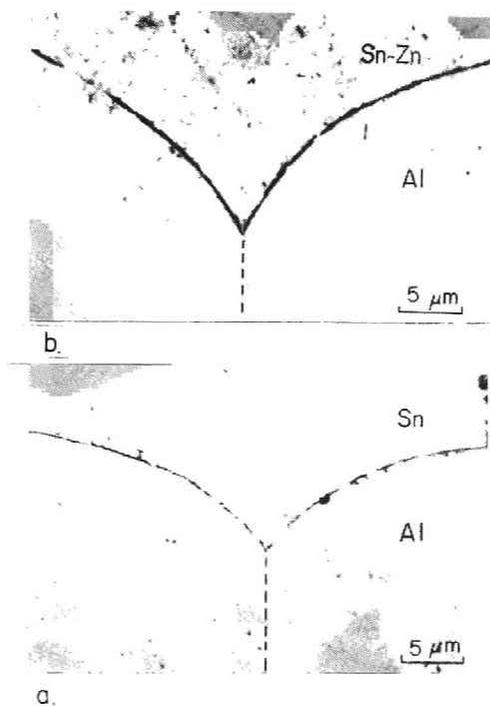


Fig.3-3 Micrographs of grain boundary groove formed without occurring DIGM, a. for Al/Sn interface, and b. for Al/Sn-Zn interface.

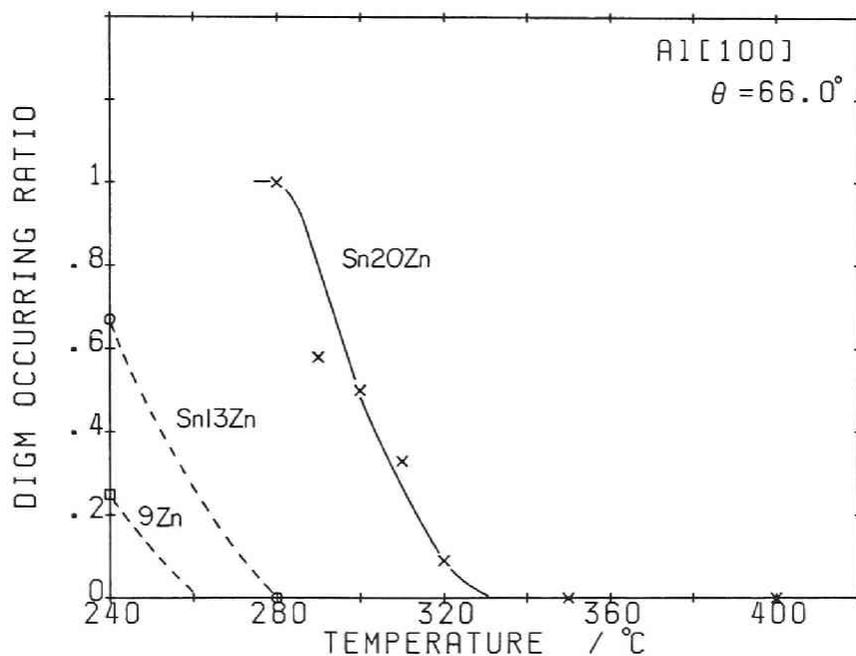


Fig.3-4 Occurrence of DIGM as a function of temperature for Sn-9,13, and -20Zn liquid metals.

2.4 考察

これまで見いだされた DIGM (あるいは DIR) の発生現象は Balluffi and Cahn により次のように整理されている [43]。

1. 合金化ならびに脱合金化を生じる多くの拡散対で生じており、固溶体の混合の自由エネルギーの理想状態からのずれが正負のどちらの場合でも生じる。
2. 粒界の拡散が関係しており、拡散が生じない系では生じない。
3. DIGM を生じた合金化層の合金濃度は生じていない部分と不連続である。
4. 比較的低温で生じる。すなわち、この温度域において粒界拡散に比べ格子拡散の大きさは小さい。
5. 大角粒界にのみ見いだされ、 $\theta=15^\circ$ 以下の小角粒界では生じない。対称、非対称傾角粒にかかわらず生じる。
6. 粒界の移動は、最初粒界の一部の張り出しにより生じる。張り出しは粒界の両側に生じその移動の方向は結晶学的にランダムである。
7. DIGM の生じている界面からの中は数 μm である。
8. 移動の見かけの平均速度は不規則に大きく変動する。
9. この現象は粒界面に垂直な領域に圧縮あるいは引張の効果を生じる。

以上のように DIGM が粒界拡散により生じることは明らかであるが、その拡散と粒界の移動の間関係は十分明らかでない。この現象を説明する機構として、これまでに次のような説が挙げられている。

- 1) 溶質と溶媒元素の拡散速度の違い (den Broeder and Nakahara[38]) により生ずる空孔移動に伴う粒界転位の上昇運動 (Balluffi and Cahn[43])
- 2) 溶質と溶媒元素の整合歪 (Hillert[44])
- 3) 粒界に隣あう結晶間の自由エネルギーの違い (Li and Rath[45])
- 4) 粒界エネルギーの合金化による変化 (Louat, Pande and Rath[46])
- 5) 合金化による粒界構造の変化 (Kasen[47])

DIGM を生じた領域には、元々、粒界があった部分に多数の転位が発生しているのが観察されている [41, 48]。これは上の機構の中で、2) の整合歪説の直接的証拠になっている。

この機構は定性的に次のように考えることができる。低温において粒界拡散の速度は格子拡散のそれに比べて大きい [49]。従って粒界部分の溶質濃度は周りの結晶部分に比べて高いため整合歪により粒界とその周りの結晶との間に大きな歪を生じる。その歪は粒界近傍に転位を発生したり、ついには粒界を動かす力を生じると考えることができる。

表面から粒界に沿う溶質元素の等濃度分布を Fig. 3-6 に示す [50]。今図に示す a, b 2 つの溶質分布が在るとき、a. の粒界近傍の溶質濃度の勾配は b. より大きいので、a. の粒界近傍の歪の方が大きいと考えられる。本実験では次のような時に DIGM が生じなくなった。

1. 溶質元素の濃度が低いとき
2. 高温で熱処理するとき
3. 粒界が小角粒界のとき

つまり、この 1.~3. は Fig. 3-6 に示す溶質分布が a. より b. の型になるとき起こることが分かる。

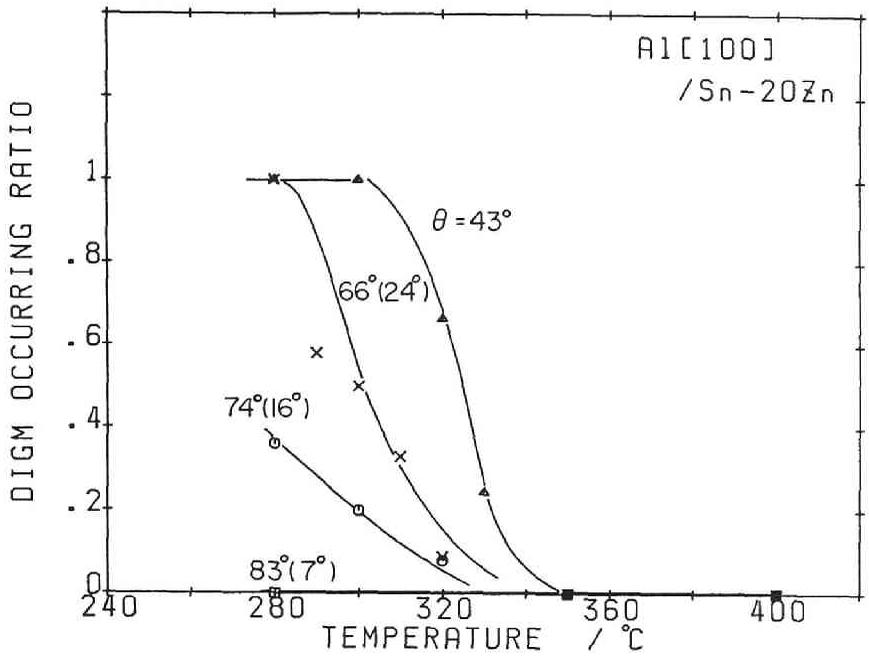


Fig.3-5 Occurrence of DIGM as a function of temperature for $\theta=43^\circ \sim 83^\circ$ misorientations in Al[100] tilt boundary.

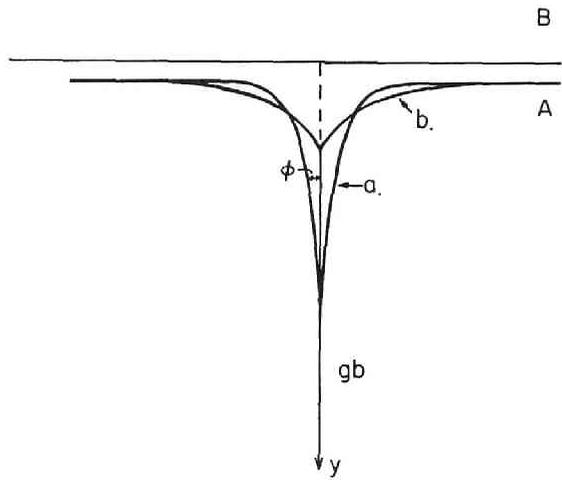


Fig.3-6 Solute concentration profiles near grain boundary and denoting ϕ . a. and b. show the case of small and large values of ϕ .

以上のことを定量的に説明するためには、以下の項について考えなければならない。

1) 粒界近傍の溶質濃度分布

表面濃度が一定のときの表面から粒界近傍の溶質の濃度分布は Fisher [50] や Whipple [51] により導かれており、その等濃度分布は Fig. 3-6 で示される。図中 ϕ は次式で与えられる [52]。

$$\cot \phi = \left(\frac{\eta \beta}{4} \right)^{1/3} - \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2 \eta \beta} \right)^{1/3} \quad 3-1$$

$$\eta \beta = \frac{y \delta D'}{2D^2 t} \quad 3-2$$

ここに D' は粒界における拡散係数、 δ は粒界の厚さ、 D は粒内の拡散係数、 t は時間。

2) 駆動力、 ΔG_m (整合歪エネルギー)

Hillert [44] は、合金化に伴う原子半径などの違いによる整合歪を η として、次式を示している。

$$\Delta G_m = \frac{E}{1-\nu} V \eta^2 (C_b - C_l)^2 \quad 3-3$$

V は原子体積、 E は Young 率、 ν はポアソン比、 C_b, C_l は粒界と格子における溶質濃度。

3) 粒界の移動度、 M

粒界の移動速度、 v は、駆動力 ΔG_m により与えられる [53]。

$$v = M \Delta G_m^n, \quad M = DV / r k T \quad 3-4$$

$$D = D_0 \exp(-Q_l / k T) \quad 3-5$$

r はジャンプ距離、 n は定数である。従って駆動力が一定であれば、粒界は高温ほど動きやすい。

4) 溶質濃度差 $C_b - C_l$

Fig. 3-6 の ϕ の値が小さい ($\cot \phi$ は大きい) ほど粒界と格子部分の溶質濃度の差 $C_b - C_l$ は大きくなると考えられる。

そこで以下に $\cot \phi$ が回転角 θ と温度によりどのように変化するか調べてみる。粒界が転位の配列で構成されているとすると、粒界における拡散係数 D' を転位の拡散に類似させて [56]、

$$\delta D' = D_p A_p / d \quad 3-6$$

$$d \sim b / \theta, \quad D_p = D_0 \cdot p \cdot \exp(-Q(\theta) / k T) \quad 3-7$$

ここで A_p は転位の占める断面積、 d は転位の間隔である。活性化エネルギー $Q(\theta)$ は、格子拡散

の Q_1 の δ ($=0.4\sim 0.5$) 倍とされているので[55]

$$Q(\theta) = (1 - (1 - \delta) \sin^2 \theta) Q_1 \quad 3-8$$

とおくと D_p は D_0 の α ($=0.5\sim 0.1$) 倍なので[49] $A_p \sim a^2$, $b \sim a$ として

$$\delta D' = \alpha D_0 \theta a \cdot \exp(-Q_1 (1 - (1 - \delta) \sin^2 \theta) / kT) \quad 3-9$$

従って、 $\cot \phi$ を示す式の $\eta \beta$ の値は

$$\eta \beta = (\alpha a y / 2t D) \theta \exp(Q_1 (1 + (1 - \delta) \sin^2 \theta) / kT) \quad 3-10$$

Fig.3-7 は、 $y=3\mu\text{m}$, $t=36000\text{s}$. における $\cot \phi$ の対数を温度に対してプロットしたものである。 $\cot \phi$ は温度が高くなると減少する。回転角が大きいかほど $\cot \phi$ の値は高温まで大きく、式(3-4)と合わせて考えると DIGM が生じやすいことを示している。この結果は、Figs.3-4,5 の結果を定性的に示していると考えられる。

溶液中の溶質濃度が変わっても、溶質濃度分布の形状は変わらないが、 $(C_b - C_1)$ の値は、溶質濃度の低下とともに小さくなり、駆動力は小さくなる。この考え方は、Fig.3-4 に示すように DIGM は溶質濃度が小さくなるとともに生じにくくなることを説明している。温度の上昇は以上のように駆動力は減少するが式3-4 より分かるように粒界は高温ほど動きやすいので以上の説明では、ある温度以上で DIGM は遷移をして発生しなくなることを説明していない。

5) 整合歪の緩和

整合歪は歪を緩和させるために転位の発生・迂り運動・上昇運動を生じる。これらの過程は全て熱活性化過程であり、一般に材料の変形速度 $\dot{\epsilon}$ と応力 σ の関係は現象論的には次の関係で示される[59]。

$$\dot{\epsilon} = A (\sigma/E)^n \exp(\Delta Q/RT) \quad 3-11$$

ここに、 E は Young 率、 A, n は定数、 ΔQ はクリープを支配する活性化エネルギーである。この式は E の温度依存性を考えると、式3-4 と全く等価であり各係数のもつ意味のみが異なっている。従って粒界が移動するかどうかは、整合歪により粒界が移動するか、あるいは転位の発生・移動により歪が緩和されるかの兼ね合いにより決まることになる。いま、粒界を動かすに必要な臨界の駆動力 ΔG_{mc} が有ると仮定する。この量は定量化されていないが Fig.3-7 ならびに式3-3 は ΔG_{mc} が温度の上昇により減少することを意味している。従って粒界移動に必要な臨界の応力 σ_c も

$$\sigma_c = \Delta G_{mc} / \eta (C_b - C_1) = (E / (1 - \nu)) V \eta (C_b - C_1) \quad 3-12$$

温度の上昇により減少する。変形に必要な応力 σ と σ_c が Fig.3-8 に示すように T_c において交わっているとすると T_c 以下では粒界移動に必要な応力 σ_c の方が小さく、粒界が移動し、 T_c 以上では塑性変形に必要な応力 σ の方が小さく転位が発生・移動し歪は緩和されて粒界は動けなくなる。

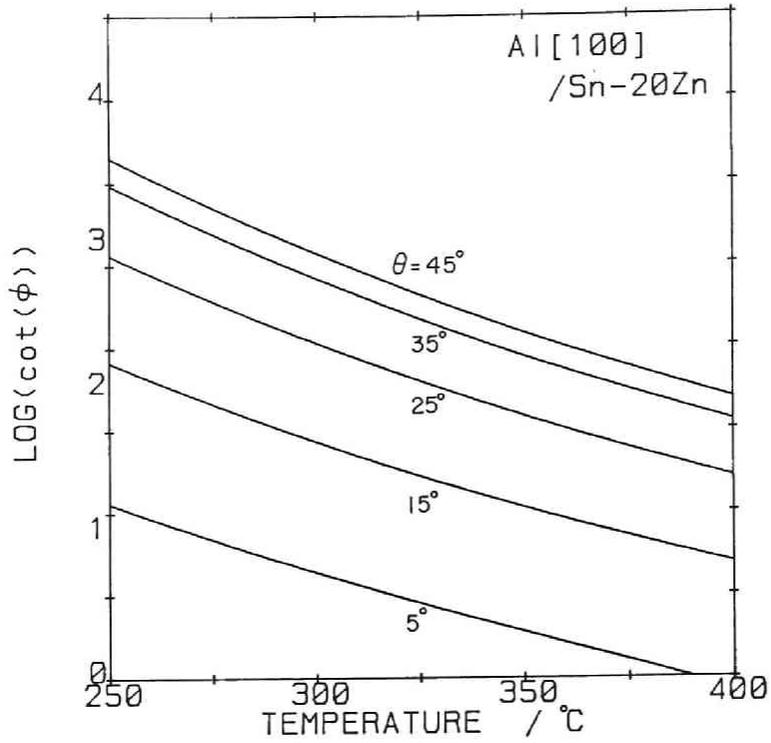


Fig.3-7 $\cot \phi$ as a function of temperature for various misorientations.

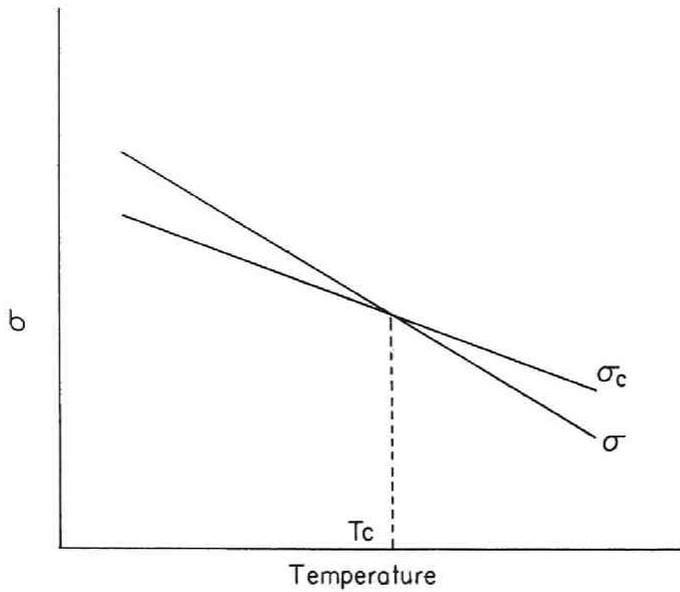


Fig.3-8 Relationship between flow stress, σ , and critical driving force in DIGM, σ_c , as a function of temperature.

以上のように定性的ではあるが実験結果 Figs.3-4,5 は σ と σ_c が Fig.3-8 に示すように交叉していることを示唆している。以上のことを定量化するためにはさらに速度論的に考える必要があり、転位の発生・移動による歪の緩和を生じると同時に拡散も進んでおりさらに歪の緩和が生じていることを考慮しなければならない。

一方、Ag-0,Ni-0 系などの interstitial 原子の拡散においても DIGM が生じることが知られており [57,58]、これらの系で整合歪が生じないとすると以上の考え方と異なった機構によっても DIGM が起きている可能性もあり今後の検討を待たねばならない。

2.5 結論

DIGM が高温では生じにくくなることを実験事実で初めて明確に示した。粒界の回転角が大きいほど、あるいは溶質源の濃度が高いほど高温まで DIGM が生じた。これらの結果は、DIGM の発生機構が溶質と溶媒元素の整合歪による粒界移動と考えることができる。

高温の熱処理により、あらかじめ ϕ の大きな、つまり (Cb-C1) の小さな溶質濃度分布を作ることにより、その後の低温の熱処理において DIGM を生じることなく粒界溝を作ることができ、DIGM や DIR が通常は生じるような温度でも、2 面角の測定が可能となる。

第3節 固-液界面エネルギーの推定

3.1 緒言

粒界エネルギーの絶対値を知ることは、粒界に関する材料の種々の物性、例えば、再結晶、粒界拡散あるいは粒界破壊エネルギーの評価に重要である。

これまで、多結晶材料の平均の粒界エネルギーは概算的に固体の表面エネルギーの 1/3 と言うことが知られており ($\gamma_s = \mu b/25$, $\gamma_{gb} = \mu b/8$) [60]、Al では融点近傍で $\gamma_{gb} = \gamma_s/3 = 1080/3 = 360 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ の値の程度とされている。Åstrom は、Al 多結晶材料の再結晶による粒界面積の減少に伴う発熱量より粒界エンタルピーの大きさを $625 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ と求めた [61]。この大きさは、粒界エネルギーの温度係数 ($\sim 0.2 \text{ mJm}^{-2} \text{K}^{-1}$ 、第7章参照) からみて大きすぎると思われる。Al は表面に酸化皮膜を形成し易いため、自由表面における粒界2面角による方法やゼロクリーブ法が使用できない。このため Al の粒界エネルギーの絶対値の測定はほとんど行われていない。本研究で用いた方法では固-液界面エネルギーを知ることにより固-液界面に形成される2面角から粒界エネルギーの絶対値を求めることが出来る。

3.2 計算方法ならびに結果

固体 Al と液体 Sn の間の固-液界面エネルギーの計算方法はかなり確立されている。本研究で用いる液体 Sn-Zn 合金と固体 Al との界面エネルギーの値を知るために、液体 Sn と液体 Sn-Zn との Al に対する各々の固-液界面エネルギーの比を求め、Al/Sn 固-液界面エネルギーの値より、Al/Sn-Zn 固-液界面エネルギーの値を推定する。実験には回転角 $\theta = 45^\circ \sim 90^\circ$ の [100] 傾角粒界を有する双結晶を用いる。

(1) 液体 Sn ならびに Sn-Zn 合金と Al との界面エネルギーの比の推定

Al [100] 傾角粒界を有する双結晶に形成された粒界2面角、 α の値を Zn 濃度に対して Fig. 3-9 に示す。液体 Sn による α の値は液体 Sn に Zn が含まれると、Zn の少ないときは急激に、さらに Zn が増えることにより緩やかに減少する。次式より Zn 濃度の増加による α の減少は粒界エネルギーが変化しないとすると固-液界面エネルギーの減少を示している。

$$\gamma_{sl} = \gamma_{gb} / 2 \cos(\alpha/2) \quad 3-13$$

前章ですでに述べたように、 240°C において、Al に接触している液相の Zn 濃度は 12.5% である。したがって、この濃度以上の Zn を含む液体合金では、常にこの Zn 濃度の液相が Al に接触していることになる。

Fig. 3-10 は、回転角の変化による2面角 α の変化を示す。液体 Sn ならびに Sn-20Zn 共に大角粒界ほど α は大きくなり Sn の方が α は大きい。Sn ならびに Sn-20Zn 液体により得られた2面角の値を各々 α_1, α_2 とする。液体 Sn-12.5%Zn ならびに Sn と Al の固-液界面エネルギーの比 ρ は次式で与えられる。

$$\rho = \gamma_{sl}(\text{Sn-Zn}) / \gamma_{sl}(\text{Sn}) = \cos(\alpha_1/2) / \cos(\alpha_2/2) \quad 3-14$$

この値は Fig. 3-11 に示すように回転角によらずほぼ一定であり、 0.87 ± 0.01 である。

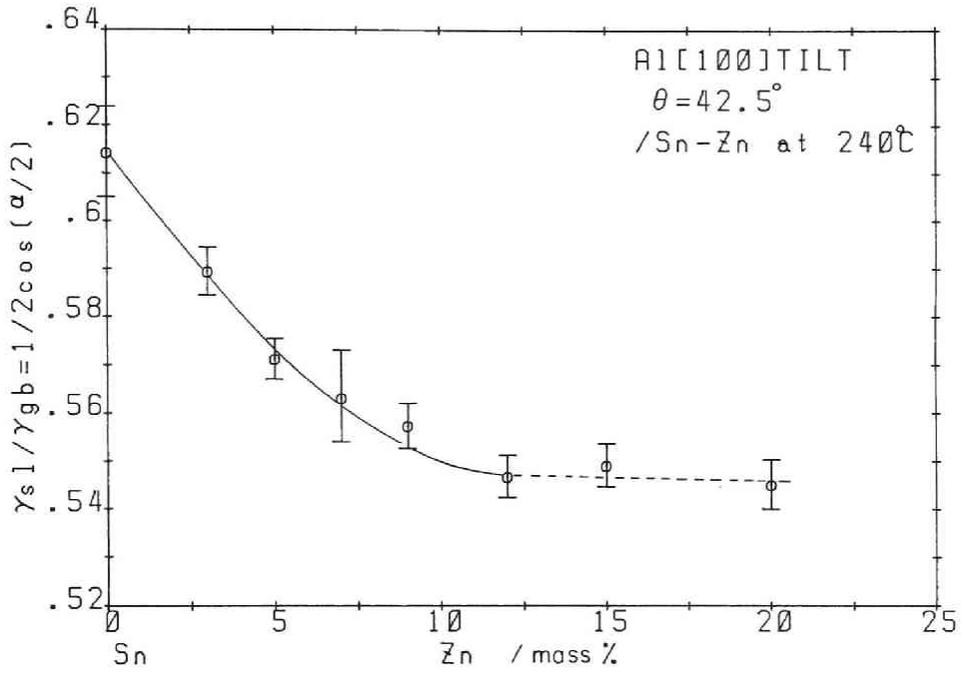


Fig.3-9 Relative solid/liquid interfacial energy as a function of Zn concentration in Sn-Zn liquid metal.

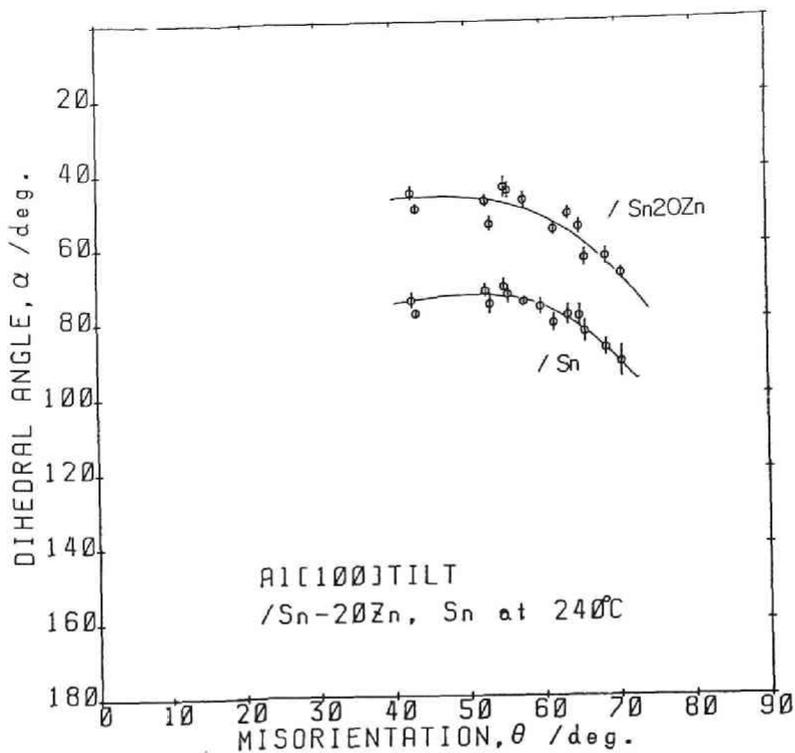


Fig.3-10 Dihedral angle as a function of misorientation, θ , in Al [100] tilt boundary for Sn and Sn20Zn liquid metals.

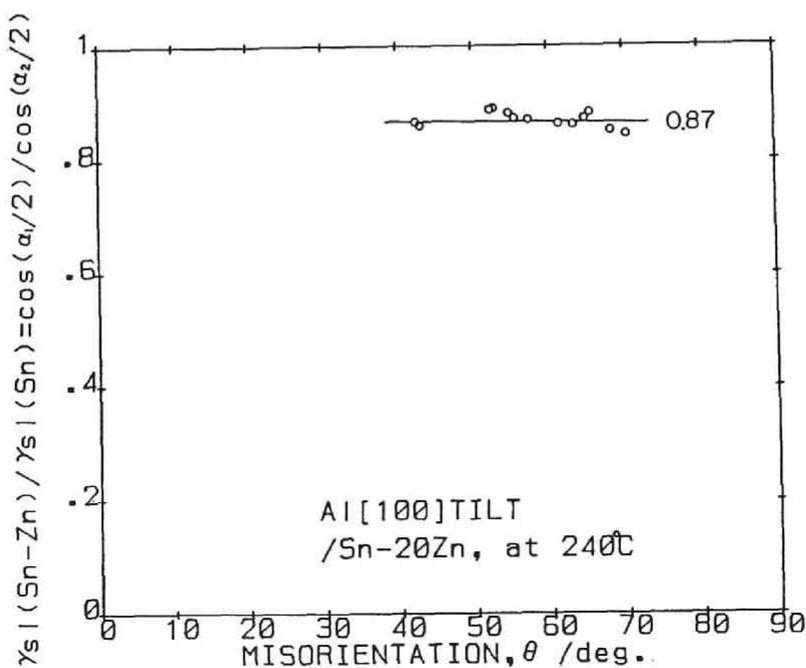


Fig.3-11 Ratio of relative solid/liquid interfacial energy for Al(s)/Sn(l) and Al(s)/Sn20Zn(l) interfaces as a function of θ for Al[100]tilt boundary.

(2) A-B 2元合金の固-液界面エネルギー

Eustathopoulos は統計熱力学を基礎として A(s)/B(l) 2 元系合金の固-液界面エネルギーを monolayer、最近接相互作用モデル、ならびに原子的に粗い界面モデルに基づき次式を導いた [62]。

$$\gamma_{sl} = \gamma^{\circ}_{sl} + \frac{RT}{\Omega_A} \ln \frac{a_A^s}{(a_A^s a_A^l)^{1/2}} \quad 3-15$$

ここで γ°_{sl} は、純金属 A の融点におけるそれ自身の液体との固-液界面エネルギー、 Ω_A は、1 モルの A 元素を一原子層に並べた面積、R はガス定数、T は絶対温度、 a_A^s 、 a_A^l は各々固体 (S)、液体 (L) の液相を基準にしたときの A 元素の活量を示している。 a_A^s は界面における A 元素の活量である。固相 A に B の溶解度がなく、界面の monolayer 濃度を液相と等しいとし、溶体を正則溶体と考えると式 (3-15) は次式のようなになる [61]。

$$\gamma_{sl} = \gamma^{\circ}_{sl} - \frac{1}{4\Omega_A} [RT \ln X_A^l + L_f^A \left(\frac{T}{T_m^A} - 1 \right)] \quad 3-16$$

ここで X_A は、液相中の A のモル分率、 L_f^A は A 元素の溶融潜熱、 T_m^A は A の融点である。

(3) 純 Al の固-液界面エネルギー γ°_{sl}

純金属の固-液界面エネルギーは、過冷された液体の均質核生成による凝固時のエントロピー変化より求められ [63]、これまで Table 3-1 に示すように 93 ないし $132 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ の値が得られている [63, 64]。

Table 3-1 Solid/liquid interfacial energy at melting point of Al

		/mJ·m ⁻²		
γ°_{sl} (exp.)	method	Ref.	γ_{sl} (cal.)	Ref.
93	UC	63	97	81
121 (132)	UC	64 (70)	121 (128) 141, 132	68 (76) 69
149 (Al-Cu)	DA (calc)	65	113	83
159 (Al-Si)	DA (calc)	65	154	71
121 (Al-Mg)	DA (calc)	80	146	82 (73)
158 ± 30 (Al-Sn)	DA (calc)	66		
157 ± 18 (Al-Sn)	DA (calc)	67		

UC : maximum under cooling, DA : dihedral angle.

Gunduz and Hunt は、温度勾配を有する固-液界面の形状より Al-Cu、ならびに Al-Si 2元合金の固-液界面エネルギーを求め、各々、 $163.40 \pm 21.24 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $168.95 \pm 11.41 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ の値をえ

ている[65]。この合金系は、固相 Al に Cu ならびに Si を幾分固溶するが、このことを無視して式(3-16)を用いると、純 Al の固-液界面エネルギーは各々、 $149.4\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ と $159.3\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ となる。以上の実験結果は、どの値も直接的な測定結果でない。

Camelら、ならびに Eustathopoulos らは、Al-Sn 合金多結晶の粒界 2 面角の値を解析して、 $157\sim 158\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ の値を推定している[66, 67]。

Ewing は、固-液界面エネルギーを溶融潜熱に関する項と結晶近傍における液相のエントロピーの低下の項の 2 つの項の和で示した[68]。その結果は Al において $121\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ であり、Waseda and Miller[69]は Ewing の方法に修正を加えて、Al ならびに $132\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ の値を、同様に Miedema らは $154\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ を得ている[71]。以上のように計算値はほぼ実験値に近いが確定的でない。

一方、経験式としては、Turnbull[77] ならびに Spaepen[78] らの提出した関係式(3-17)がある。

$$\gamma_{sl} = \left(\frac{3}{8} \sim \frac{1}{2}\right) n \frac{L_f}{N_A} = \beta \frac{L_f}{V_s^{2/3}} \quad 3-17$$

ここに、 n は結晶表面における原子数密度、 N_A はアボガドロ数、 V_s は固体 1 モルの体積、fcc 結晶では β は 0.066 である[73]。この式より得られる Al にたいする値は $146\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ である。

Al の固-液界面エネルギーの値は以上より、実験値の中から妥当な値として過冷実験より得られた値の平均値 $121\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ を採用する。

4) Al-Sn, 2 元合金の固-液界面エネルギー

前項で求められた γ_{sl} の値と式(3-16)を用いて求めた Al-Sn 系の固-液界面エネルギーの値を Fig.3-12 に示す。計算に用いた Al-Sn 系の状態図を Fig.3-13 に示す[79]。 Ω の値は $46000\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ [74]、 L_f は $10720\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ を用いた。240°C における固-液界面エネルギーの値は $\gamma_{sl}(\text{Al}/\text{Sn}) = 232\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ である。したがって Al と Sn-20Zn との固-液界面エネルギーは、前項(1)で求めた $\rho = 0.87$ を掛けて $\gamma_{sl}(\text{Al}/\text{Sn}20\text{Zn}) = 201\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ が得られる。

3.3 考察

Camel らは式(3-15)に正則溶体の条件をつけず擬正則溶体として既に得られている熱力学的な量から γ_{sl} を推定した[72]。式(3-16)による計算結果に比べ γ_{sl} は 240°C で約 10% 小さい。一方、1モルの A 元素を 1原子層に並べた面積 Ω は次式で示される。

$$\Omega = fN (V_s/N)^{2/3} \quad 3-18$$

ここで f は結晶表面の方位と形状によって定まる常数で、(111)面の値 $f = 1.091$ を用いると $\Omega = 36500\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ となりこれまでの計算に用いた経験値 46000 に比べて約 10% 小さい。従って 240°C に於ける固-液界面エネルギーの値 $\gamma_{sl}(\text{Al}/\text{Sn}20\text{Zn}) 201\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ の値は $\pm 25\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ の間にあると思われる。

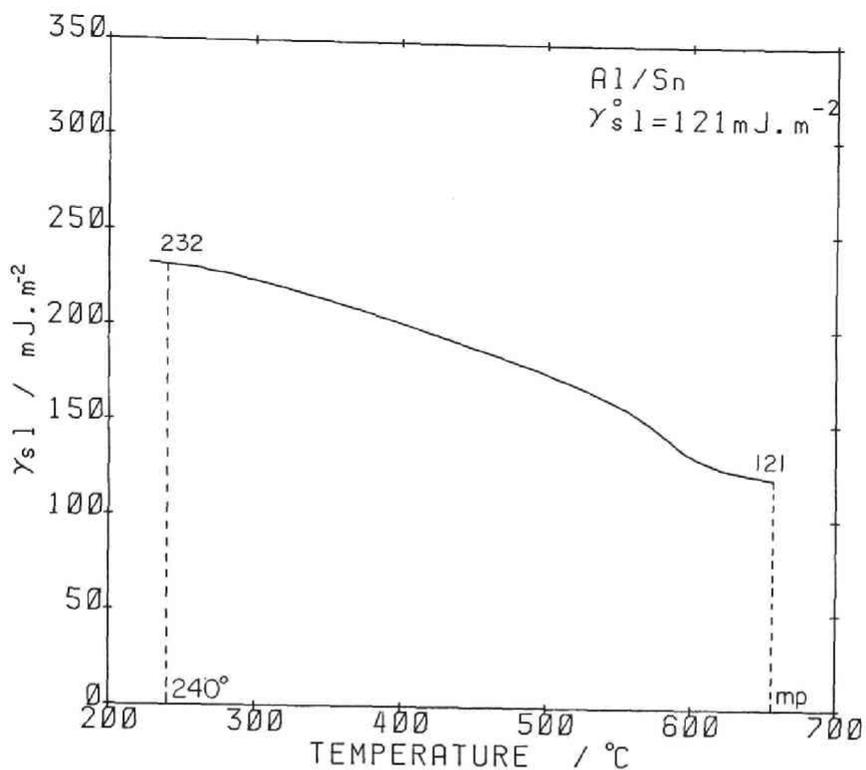
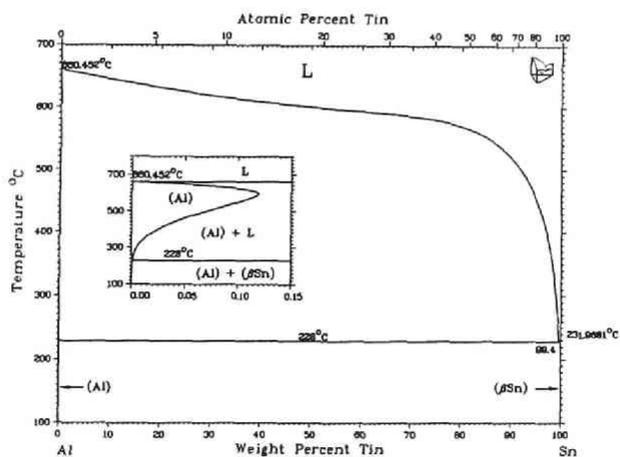


Fig.3-12 Al(s)/Sn(l) interfacial energy as a function of temperature.



A.J. McAlister and D.J. Rahn, 1983.

Fig.3-13 Phase diagram in Al-Sn system.

－ Al 中へ拡散した Zn が表面ならびに粒界エネルギーへ及ぼす影響－

溶質元素が表面ならびに界面に固溶したとすると表面ならびに粒界エネルギーの合金化による変化 $\Delta\gamma$ は純粋状態に γ^* をつけて

$$\gamma = \gamma^* + \Delta\gamma = \gamma^* (1 + \Delta\gamma / \gamma^*) \quad 3-19$$

2面角 α と γ_{sl} , γ_{gb} の間の関係を示す式3-13 は Al 中へ Zn が拡散していないときの Sn20Zn 液体金属に接した Al の2面角を α^* とすると

$$\cos(\alpha^*/2) = \gamma_{gb}^* / 2\gamma_{sl}^* \quad 3-20$$

従って、Al 中へ Zn が拡散したときの α は

$$\cos(\alpha/2) = \gamma_{gb} / 2\gamma_{sl} = \frac{\gamma_{gb}^* (1 + \Delta\gamma_{gb} / \gamma_{gb}^*)}{2\gamma_{sl}^* (1 + \Delta\gamma_{sl} / \gamma_{sl}^*)} \quad 3-21$$

ところで $\Delta\gamma$ の大きさは、混合の自由エネルギーに比例する[72]。表面と粒界における混合の自由エネルギーの違いは分かっていないが、溶質元素、表面あるいは界面において特に偏析せず固溶すれば $\Delta\gamma_{gb} / \gamma_{gb}^*$ と $\Delta\gamma_{sl} / \gamma_{sl}^*$ の変化の割合は結晶の値の変化と異ならないと考えられるので式3-21の α は α^* と等しくなる。従って本実験では Zn を固溶した Al の2面角を測定しているけれども、以上の考察により求められた α は純 Al の粒界エネルギーを反映していると思なすことができる。

3.4 結論

固体 Al に対して液体金属に Sn-Zn と Sn を用いて粒界2面角から求められた固-液界面エネルギー γ_{sl} (Al/Sn-Zn) と γ_{sl} (Al/Sn) の比は 240°C において 0.87±0.01 である。Al-Sn 系状態図における液相線より熱力学的に推定された 240°C における γ_{sl} (Al-Sn) の値 232mJ·m⁻²を用いると γ_{sl} (Al/Sn-Zn) の値は 201mJ·m⁻²となる。この値を用いると 240°C において Al/Sn20 Zn 界面の2面角の測定から得られる粒界エネルギーは、次式で求められる。

$$\gamma_{gb} = 402 (\pm 50) \cos(\alpha/2) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2} \quad 3-22$$

第4節 表面エネルギーの異方性

4.1 緒言

粒界エネルギー γ_{gb} を、粒界2面角 α より式3-13を用いて求めるためには、固-液界面エネルギー γ_{sl} は、固体表面の結晶方位によらず一定であることが必要である。もし γ_{gb} 、 γ_{sl} が、その面方位に対して一定でなければ、式(3-13)はHerring[84]により与えられた次式に置き換えられ、界面にはトルク力が働き、 α は上で示した式3-13で与えられる角度 α からずれた値をとる。

$$\sum_{i=1}^3 (\gamma_i t_i + \frac{\delta \gamma_i}{\delta t_i}) = 0 \quad 3-23$$

ここで γ_i は3つの界面のエネルギー、 t_i は3つの界面の交線からの界面張力のベクトルの方向を示す(Fig.3-14)。

Alの表面エネルギーは最稠密面である(111)面が一番低いことはよく知られており、Nelsonらによると[85]、

$$\gamma(100)/\gamma(110)=0.98, \quad \gamma(100)/\gamma(111)=1.03 \quad 3-24 \\ \text{at } 550^\circ\text{C}$$

であることから、その表面方位による界面エネルギーの違いは5%以下である。Al-Inの固-液界面エネルギーの異方性は、佐々木と坂により求められており[90]、その値が $\gamma(111)/\gamma(\text{random})=0.964$ (at 160°C)であることから、Al(111)面のエネルギーは他の界面に比べ約4%小さい。この値は表面エネルギーの異方性と同等であり、あまり大きくない。

一方、固体Al中の液体金属粒子の形状は、Al(111)面でファセットをとることがAl-Pb(at 610°C , 400°C) [86, 87]、Al-In、Al-Sn(at $200-400^\circ\text{C}$) [88, 89]で知られている。このようにファセットは、界面エネルギーの異方性が小さくても形成される傾向があるので、もし形成されると、2面角の測定を正しく行うことが困難になる。本節では、異なった結晶方位の界面に形成された粒界溝の2面角 α の大きさを比較し、 α に及ぼす表面の方位の影響について検討する。

4.2 実験方法

Fig.3-15に[110]傾角粒界を有する双結晶試片を模式的に示した。a,b両面は結晶学的に異なった面をなしており、この面に形成される粒界溝のなす界面もa,b両面で異なる。a,b両面において測定された2面角 α_a , α_b を比較することにより表面エネルギーの異方性の及ぼす α への影響を検討する。

4.3 実験結果

Al[110]傾角粒界を有する双結晶において測定された2面角 α をFig.3-16に示す。白丸は α_a を黒丸は α_b を示している。いずれの回転角においても α_a と α_b の間に大きな違いはなく、界面エネルギーの異方性は小さい。粒界溝における固-液界面にはFig.3-3に示したように顕著なファセットの形成も見られない。なお、この実験において粒界は常に界面に垂直にあり粒界面方位

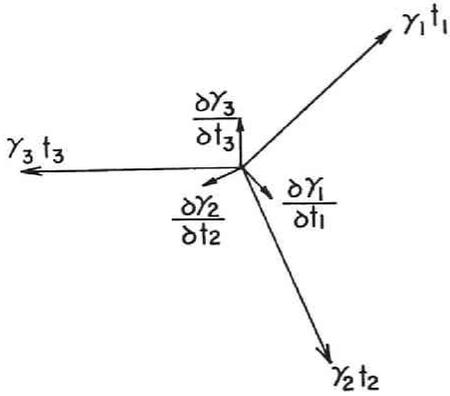


Fig.3-14 Forces acting in a intersection of three interfaces. t is the direction of surface tension acting in interface and $\delta\gamma/\delta t$ torque force.

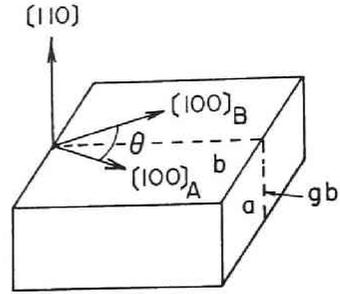


Fig.3-15 Schematic view of bicrystal specimen using the measurement of dihedral angle. a. and b. show the planes with different orientation.

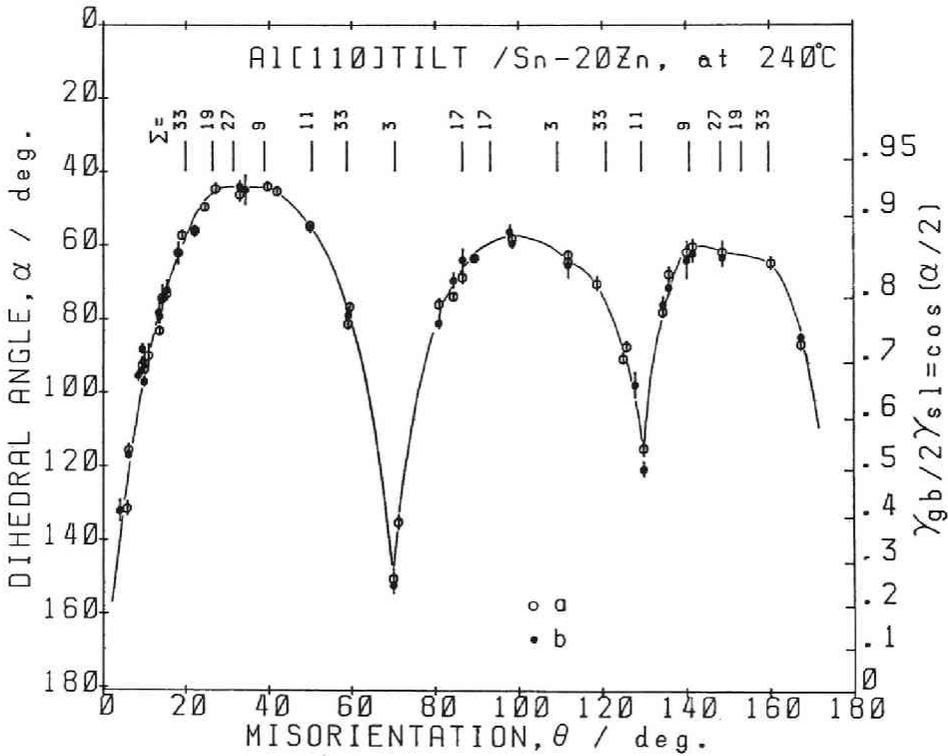


Fig.3-16 Dihedral angle, α , as a function of θ for Al[110] tilt boundary. a. and b. are defined in Fig. 3-15.

の移動はない。

4.4 結論

固-液界面エネルギーの界面方位による異方性は小さい。測定された2面角の回転角による変化は固-液界面エネルギーの面方位による変化でなく、粒界エネルギーの変化を示していると考えられる。従って粒界エネルギーを推定するための式として式(3-23)でなく式(3-13)を用いることができる。なお以後の実験における2面角の測定は a,b 面の区別を行っていない。

第5節 液体金属による粒界破壊応力と粒界エネルギーの関係

5.1 緒言

本節では、Al の粒界エネルギーと粒界破壊応力との関係を実験的に求める。Griffith [91]によると、完全に脆性な材料においてクラックの可逆的な長さの変化による表面エネルギーの変化は、固体に蓄えられている弾性エネルギーの変化に等しい。この考え方は、低温におけるイオン結晶やセラミックスにおいて認められている[102]。Westwood and Kamdar [94] は塑性変形により鈍化したクラック(半径, a_p)を進展させるのに要するエネルギー γ^* は、次式で与えられることを Hg に濡れた Zn 単結晶の劈開で示した。

$$\gamma^* = \gamma_s \rho \quad 3-25$$

ここに γ_s は固体表面エネルギー (あるいは固-液界面エネルギー)、 ρ は a_p と格子定数の比 a_p/a を意味しクラックの鈍化の程度を示す。一方金属材料は、完全な脆性破壊を起こさず、破壊に塑性変形を伴う [93, 117]。Inglis の定義によるクラック進展力 $G_c (=2\gamma^*)$ の値は完全弾性体の劈開破壊では $2\gamma_s$ に等しいが、塑性変形を伴う軟鋼の破壊では -150°C においては $2000\gamma_s$ 、 0°C では $24000\gamma_s$ と γ_s と比べかなり大きくなる [119]。このことを説明するために Orowan は γ^* が γ_s と塑性仕事 γ_p の和で与えられるという考えを提唱した [96]。

$$\gamma^* = \gamma_s + \gamma_p \quad 3-26$$

この式によれば上記の軟鋼の破壊における破壊エネルギーはその大部分を塑性仕事によって占められていることになる。この式が成り立つことは理論的に、又実験的にも証明された訳ではなく、式 (3-26) が成立しないという考え方もあるが [101] 一般に広く受け入れられている。 γ_p は、 γ_s の関数であると考えられており [96]、もし γ_p が γ_s の倍数であれば式 (3-26) は式 (3-25) に等しくなる。Maugis and Barquis [95] はセラミックや金属に接着したプラスチック材料を引きはがすに要するエネルギーが式 (3-25) により与えられることを示した。

一方、塑性変形を伴う金属材料では破壊エネルギー γ^* と γ_s の関係は十分分かっていない。 γ_p と γ_s の関係を理論的に求める試みは古くから行われており、Gilman [97] と Rice [98] は式 (3-25) のタイプの式を導いた。最近、Thomson はクラックのまわりの転位がクラックにかかる応力を遮閉するという考えのもとに、 γ_p を γ_s の関数で示した [99]。 γ_p は γ_s のべき乗で与えられ、べき乗の係数は加工硬工指数の関数である。その後、Jokl らは Thomson とは局所的な応力拡大係数に対する異なった考え方に基ずき、クラックの進展とクラック先端からの転位の放出が共に生じるとして γ_p と γ_s の関係を導いた [100]。 γ_p は γ_s のべき乗に近い形で与えられるが、数値計算によって求められなければならない。

塑性変形を伴う金属材料においても γ_p に比べてかなり小さい γ_s の低下が材料の脆化をもたらすことは、水素雰囲気における材料の脆化 [103] や液体金属環境下における破壊エネルギーの減少 [94] などの現象によって知られている。

破壊が劈開でなく粒界で生じるとき、 γ_s は次式で置き換えられる [104]。

$$2\gamma_s \rightarrow 2\gamma_s - \gamma_{gb} \quad 3-27$$

ここに γ_{gb} は粒界エネルギーを示す。この式は粒界エネルギーが大きくなると表面エネルギー項が小さくなることを示している。この式が成立することは KCl 双結晶の [100] ねじり粒界の破壊において示され回転角の変化による粒界エネルギーの測定に利用された [21]。クラックの進展に塑性変形を伴う金属材料においても、 γ_p と比べて圧倒的に小さい γ_{gb} の変化によって破壊応力が変化することが Cu 粒界への Bi の偏析 [105, 108] や Zn 双結晶の Ga による破壊応力の回転角による変化 [106] や W 双結晶の破壊エネルギーの回転角による変化 [107] などの実験事実により裏付けられている。以上のように破壊エネルギーの大部分を占める γ_p が γ_s の関数であることは実験的にも明らかであるが、その関数関係は式 (3-25) の関係を示した Zn の例 [4] を除き明らかでない。

本節では Al 双結晶の液体金属下での破壊応力を回転角に対して求め、粒界エネルギーとの関係を明らかにする。

粒界エネルギーは不純物の偏析により低下することが Cu-Bi [105] や Pb-Cu [110] において知られているが合金化しても偏析しなければ大きく変化しない (Cu-Au [111])。一方、破壊応力も不純物の偏析の影響を大きく受け、Cu 中の Bi は脆化を促進し [105]、Fe 中の C はその濃度により Fe の粒界の強さを大きく変化する [112]。Ni₃Al 中の B は粒界の脆化を著しく改善する [113]。本説では、Al の純度が 5NA と 5NB の場合のについて破壊応力を比較する。

5.2 実験方法

双結晶を作製するために用いた Al の純度は 5NA と 5NB である。Al [100] 傾角ならびにねじり粒界を有する双結晶について引張試験を行う。液体金属には Sn20%Zn を使用する。

5.3 実験結果

1. 破壊応力と表面エネルギーの関係

1) Al [100] 対称傾角粒界

粒界エネルギーは Fig. 3-17 に示すように、 $\theta = 0^\circ - 45^\circ$ の方が $\theta = 45^\circ - 90^\circ$ に比べて幾分小さいがほぼ $\theta = 45^\circ$ に対して対称である。なお傾角 θ は両結晶の [001] 方位のなす角で示す。 $\Sigma 13$ の回転角において小さなエネルギー・カスプが見られるが回転角に対してほぼ滑らかに変化している。

引張試験の結果を Fig. 3-18 に示す。 $\theta < 10^\circ$ と $\theta > 80^\circ$ の小角粒界では液体金属下の破壊応力は濡れていないときの最大応力に等しく脆化を示さない。大角粒界においては、粒界エネルギーが大きくなるにつれて、破壊応力は減少する。破壊伸びで見ると $\theta = 20^\circ - 70^\circ$ (Fig. 18b) において顕著に粒界が脆化していることが分かる。破壊応力は粒界エネルギーとほぼ反対の動きを示しているが、 $\Sigma = 13$ の小さなエネルギー・カスプを反映していない。 $\theta = 20^\circ - 30^\circ$ 付近に破壊応力の小さな山が見られるが、この山は、 $\Sigma 13$ のエネルギー・カスプの広がりよりも広い回転角の範囲に渡っている。

式 (3-27) の表面エネルギー項は、粒界エネルギーと固-液界面エネルギー γ_{sl} と 2 面角 α との関係式 (3-13) を用いると、次式で示される。

$$2\gamma_{sl} - \gamma_{gb} = 2\gamma_{sl}(1 - \cos \alpha/2) \quad 3-28$$

ここで式 (3-27) の γ_s は γ_{sl} に置き換えられている。破壊応力 σ_F と表面エネルギーの関係を検討するために、 σ_F と $1 - \cos(\alpha/2)$ の関係を示したものが Fig. 3-19 である。両者の対数の間にはほ

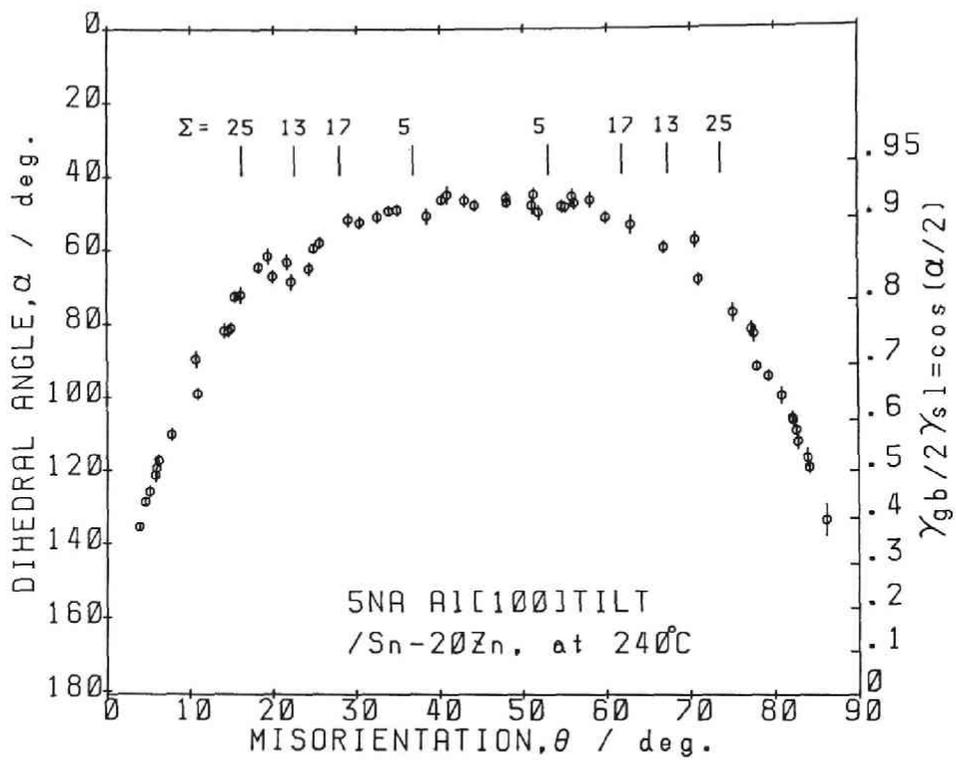


Fig.3-17 α as a function of θ for Al[100] tilt boundary.

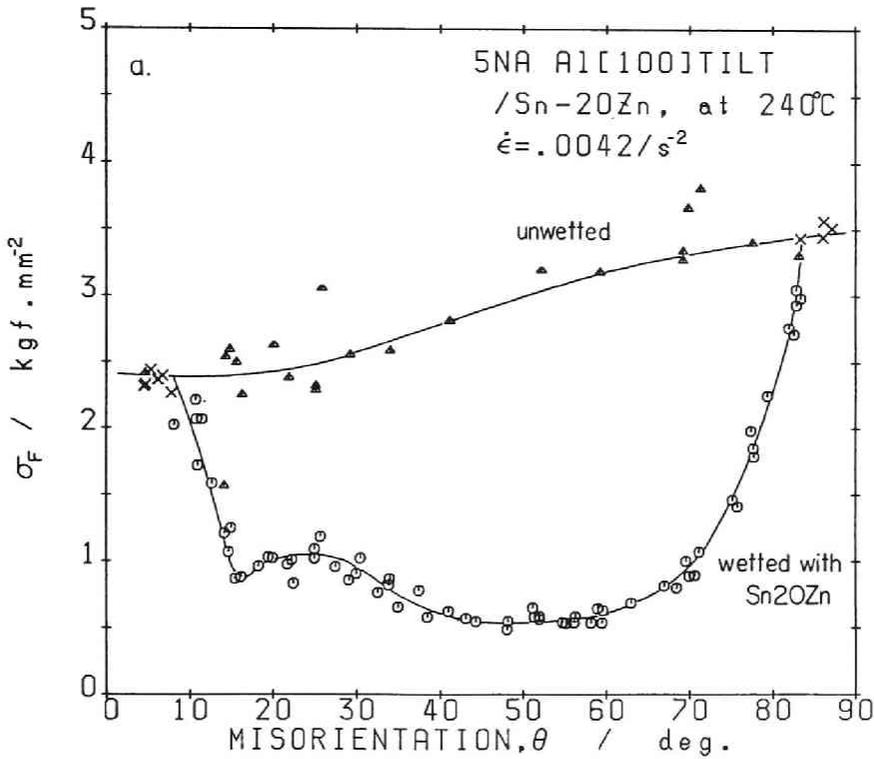
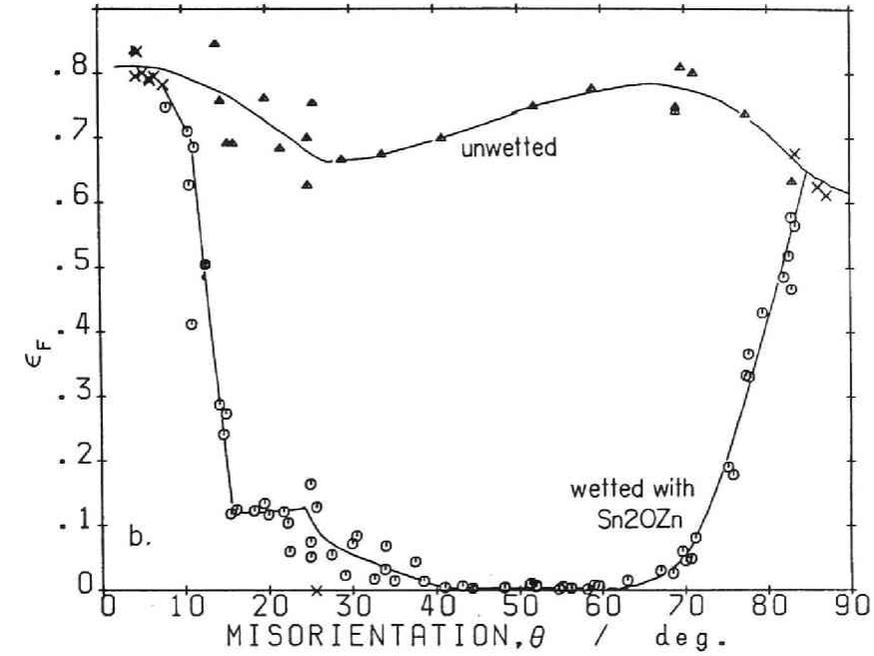


Fig.3-18 Fracture stress, σ_F , and strain, ϵ_F , as a function of θ for Al[100] tilt boundary unwettered and wettered with Sn20Zn liquid metal.

ば直線関係が成立していることが分かる。ただし、 $\theta=13^\circ\sim 77^\circ$ の範囲は一本の直線でなく、 $\theta=13^\circ\sim 17^\circ$ の破壊応力が小さくなる領域、 $\theta=23^\circ\sim 37^\circ$ の大きくなる領域ならびにその他の領域の 3つに分けられる。 $\theta=17^\circ\sim 23^\circ$ と $37^\circ\sim 77^\circ$ の領域の直線は $\log \sigma_F = (1.67 \pm 0.20) + (0.90 \pm 0.09) \log(1 - \cos(\alpha/2))$ で示される。 $\theta=23^\circ\sim 37^\circ$ で破壊応力が高くなることを検討するため応力歪曲線の形を調べてみる。Fig. 3-20 は $\theta=71.1^\circ$ と $\theta=4.4^\circ$ の回転角における応力-歪曲線の一例を示している。降伏応力はほぼ等しいが、加工硬化の大きさと変形応力は回転角により大きく変化する。破壊応力の変化を検討するためには Fig. 3-18b で示すような破壊時の小さな歪で変形応力を比較する必要があるが、この小さな歪では比較は容易でないので、便宜上、 $\epsilon=0.2$ における変形応力 σ_f と加工硬化係数 $n=d\sigma_f/d\epsilon$ を比較する。これらの値は Fig. 3-21 に示すように回転角が大きくなると大きくなるが $\theta=20^\circ\sim 35^\circ$ では小さな山が見られる。この回転角領域における破壊応力が大きいのは、変形応力自体が大きいことに対応しており、したがって粒界エネルギーを反映しているのではないことが分かる。

2) [100]ねじり粒界

Fig. 3-22 に粒界エネルギーを示す白丸と黒丸は各々 5NA と 5NB の純度の Al の結果でありほとんど差がない。Fig. 3-23 に破壊応力を示す。なお、Fig. 3-18 とは歪速度が異なっている。 $\theta < 10^\circ$ ではほとんど脆化を示さない。 $\theta > 10^\circ$ において、粒界エネルギーが大きくなると破壊応力は減少する。白丸と黒丸は Fig. 3-22 と同じ意味であり 5NA は 5NB に比べて幾分破壊応力が大きい。これは 5NA に含まれている主な不純物 Si, Cu, Fe などによって粒界の結合力が大きくなり、その結果破壊応力が大きくなることを示している。粒界エネルギーは回転角に対して $\Sigma 5$ や $\Sigma 13$ などの回転角以外にも数多くのエネルギー・カスプが見られるが、破壊応力のバラツキが大きい。これは破壊応力が各双結晶の純度が個々に幾分異なっていることを反映して粒界エネルギーの小さな変化よりも不純物の影響を強く受けることを示している。このことは破壊応力と表面エネルギーの関係を示す Fig. 3-24 (5NA, $\epsilon=0.0042s^{-1}$ の場合についてのみを示している) に見られるように右上がりの傾向はあるが、バラツキが大きいことによって示されている。

5.4 考察

粒界破壊応力は材料学的には粒界エネルギー、不純物、迂り系の数などにより影響される。一方、力学的には変形応力、粒界における応力集中、破壊様式 (Mode I, II, III [119]) の違い、変形速度、変形温度、試料形状などの多くの因子により影響されることが知られている。例えば、Zn は低温において迂り系は限られており、通常、破壊は粒界で起きず劈開破壊する。すなわち Zn における粒界は塑性変形を妨げる応力集中 site として働いている [114]。一方、本実験で用いた Al では迂り系は 12 通りあり、そのうちの少なくとも 4 つの迂り系を活動させれば粒界における塑性変形の連続性を保つことができる [115]。どの迂り系をどれだけ迂らせたらよいかを計算することは容易でなく、現在では粒界における応力集中の大きさや応力-歪曲線の形を説明するための十分な知識は得られていない [115]。クラックの伝播については応力拡大係数の概念 [116] により理解が深められつつあるが、クラックの形成については十分分かっていない。迂り変形を生じる材料については集積した転位をクラックとみなす考え方が Petch により導入され [117]、Griffith と同様の式が導かれている。一般にノッチのない試片の破壊応力は、クラックの長さが迂り線の長さ、 L に置き換えられ次のように表わされる。

$$\sigma_F = (a' \mu (\gamma_s + \gamma_p) / (1 - \nu) L)^{1/2} \quad 3-29$$

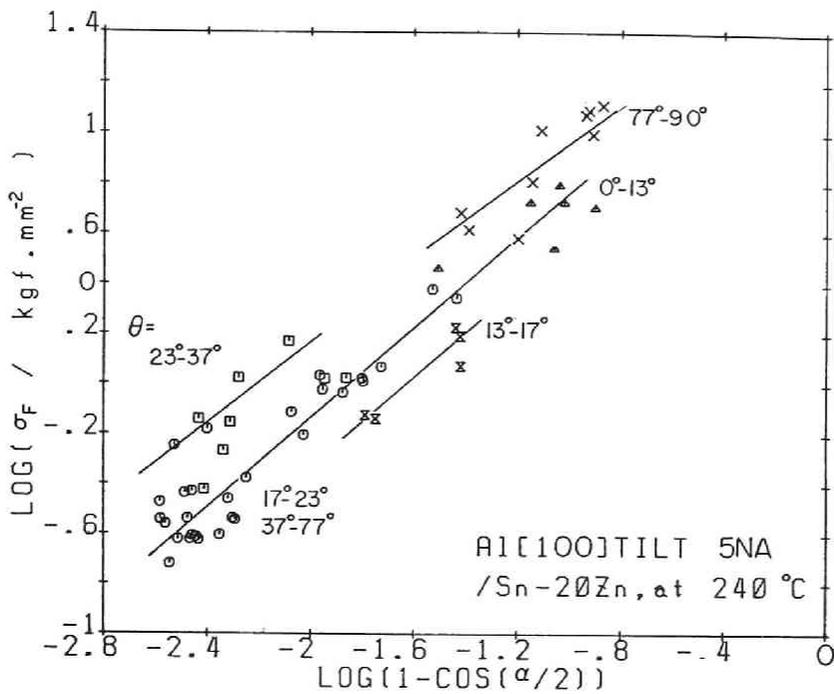


Fig.3-19 Relationship between σ_F and $1 - \cos(\alpha/2)$ for Al[100] tilt boundary.

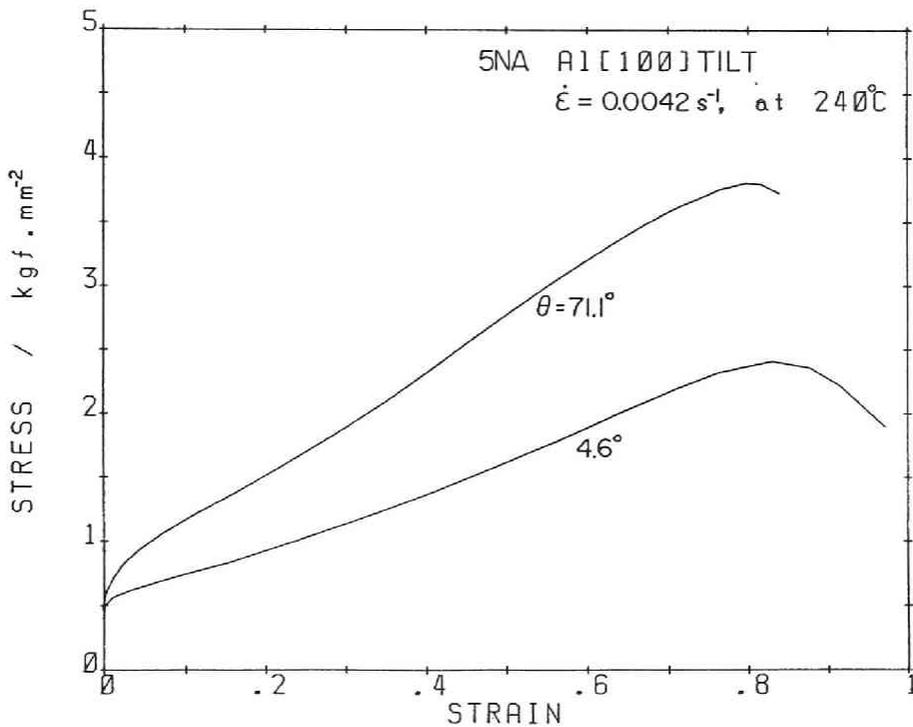


Fig.3-20 Stress-strain curve for misorientations $\theta = 4.6^\circ$ and 71.1° in Al[100] tilt boundary.

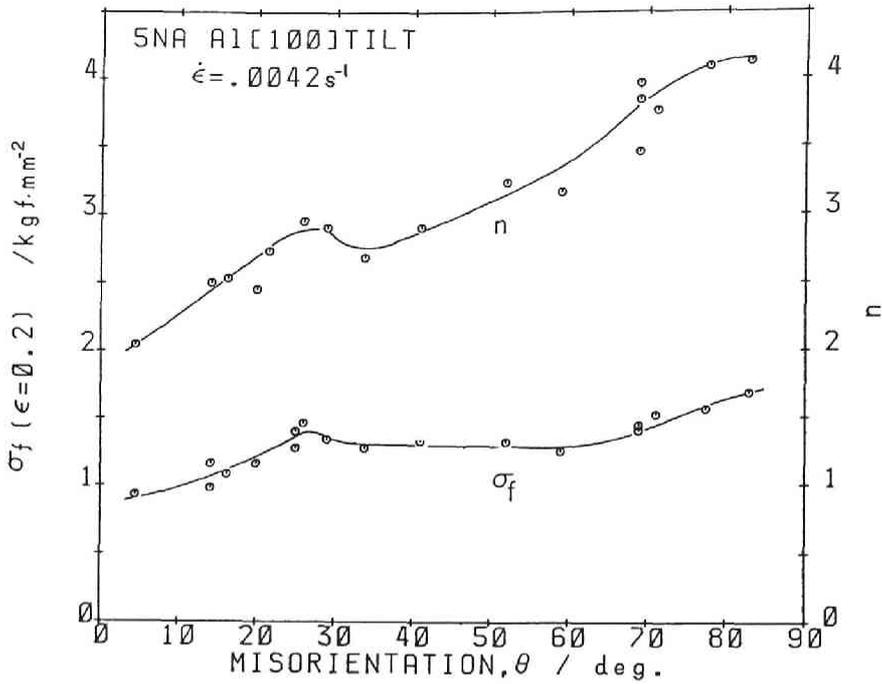


Fig.3-21 Flow stress, σ_f , and work-hardening coefficient, n , as a function of θ for Al[100] tilt boundary.

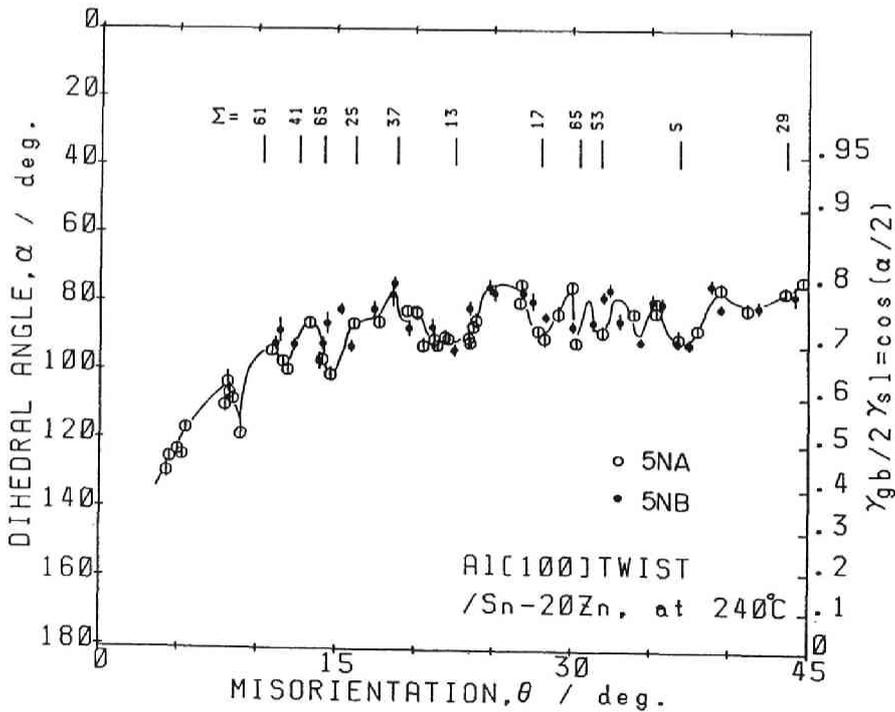


Fig.3-22 Dihedral angle, α , as a function of θ for Al[100] twist boundary.

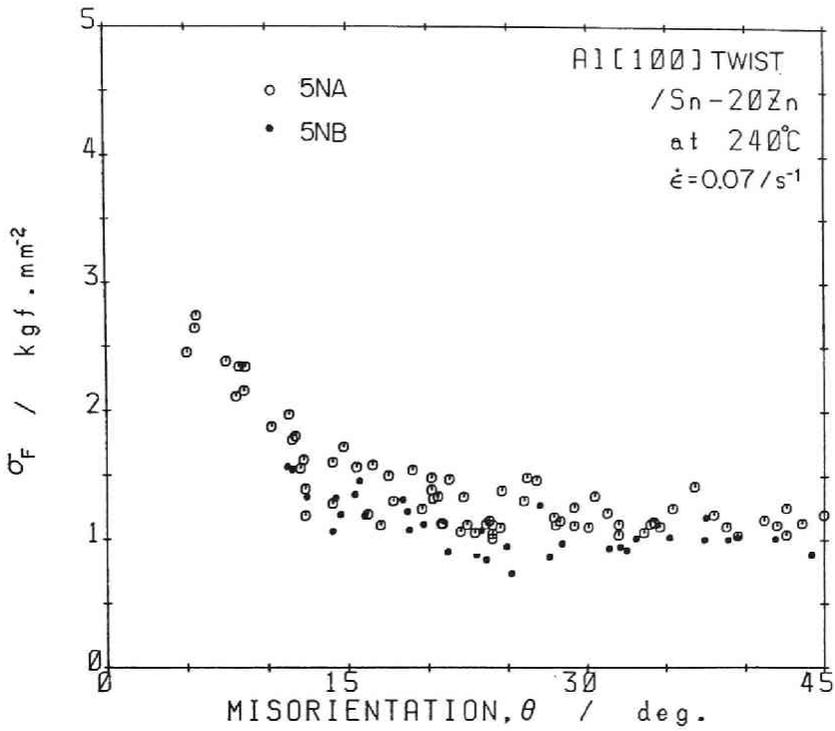


Fig.3-23 σ_F as a function of θ for Al[100] twist boundary in different impurity levels of Al.

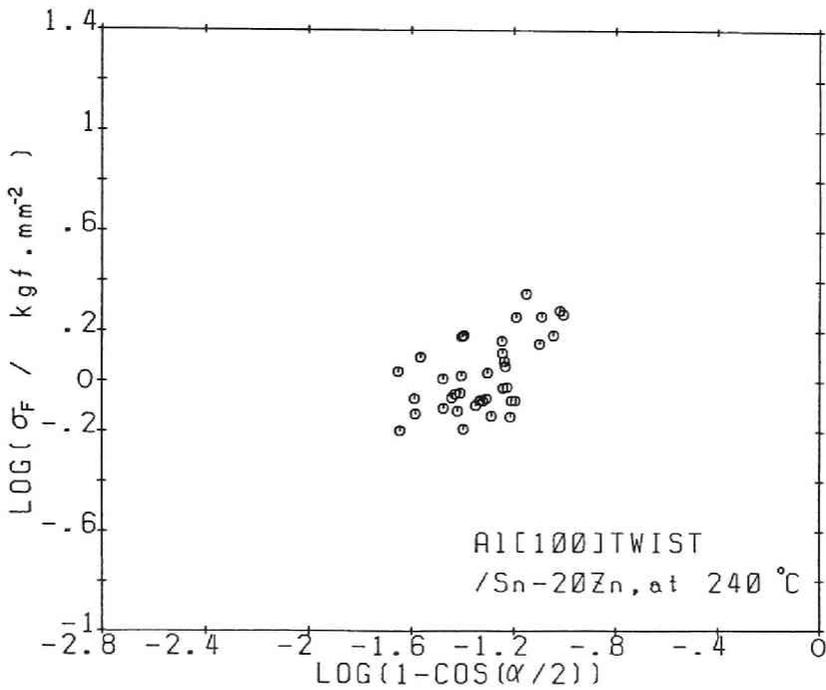


Fig.3-24 Relationship between σ_F and $1-\cos(\alpha/2)$ for Al[100] twist boundary.

ここに μ は剛性率、 ν はポアソン比を示す。 a' は上で述べた迂り系の数や、力学的な因子により変化する定数である。

前節で述べたように破壊応力と表面エネルギー項 γ_s との間には次式の関係が成立することが分かった。

$$\sigma_F = a \gamma_s^k = (a^2 \gamma_s^{2k})^{1/2} \quad 3-30$$

$$\gamma_s = 2 \gamma_{sl} (1 - \cos \alpha / 2) \quad 3-31$$

式(3-29)と(3-30)を比較することにより、式(3-29)の γ_s の項は γ_p に比べて無視できることが分かる。式(3-29)の γ_p は γ_s^{2k} で示される。

γ_s の値は2面角 α より式(3-31)を用いて求められ、[100]傾角ならびにねじり粒界について Fig. 3-25a, b に示す。計算に用いた γ_{sl} の値は、前節で求めた $201 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ を用いている。 γ_s は高傾角の $15 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ から小傾角の $201 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ までの範囲に渡っている。脆化は $\theta = 20^\circ - 70^\circ$ で著しいことから、 $15 - 30 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ の γ_s の小さい値の場合に限られている。固体 Al の表面エネルギーは、約 $1100 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ [118] であるので通常空气中で粒界破壊しない Al が Sn-20Zn 液体金属に濡れることにより表面エネルギー項を約 1/5 に低下し、さらに粒界が存在することによりさらに γ_s は小さくなり容易に粒界破壊を生じることが分かる。一方、[100]ねじり粒界のエネルギー項 γ_s は Fig. 3-25b に示すように [100]傾角粒界に比べ粒界エネルギーが小さいことから、大きい。

Fig. 3-26 は破壊応力と表面エネルギー項の関係を示す Figs. 3-19, 24 の主な直線を集めたものである。[110]粒界についても付け加えられている。[100]ねじり粒界の破壊応力は同じ γ_s の [100]傾角粒界に比べて小さい。従って、[100]ねじり粒界は傾角粒界に比べて大きな応力集中が発生していると思われる。両者の変形応力はねじり粒界の方が小さい (Figs. 3-18, 23) ことから、変形応力の大きさから粒界の塑性変形に対する抵抗と粒界に発生する応力集中を直接結びつけることはできない。従って大きく異なった方位の応力軸を有する粒界の間の破壊応力の大きさから粒界エネルギーを比較する場合には注意が必要である。

塑性仕事 γ_p は k の値が双結晶により異なるため Fig. 3-27 に示すように、 k によって大きく異なっている。 k の値が小さいほど同じ γ_s でも γ_p が小さく、大きく脆化していることを示している。このことは、 k が双結晶の引張軸の方位の変化による粒界近傍の変形抵抗や応力集中の変化の影響を受けていることを意味している。

本実験において、例えば [100]傾角粒界の引張破壊歪の大きさは (Fig. 3-18b) $\theta = 40^\circ \sim 60^\circ$ ではほぼ 0 であるが、それ以外の回転角では歪は比較的大きく、引張試験片は全面降伏を生じている。Fig. 3-26 の結果は γ_p が γ_s のべき乗になることを示しているが、計算に用いた破壊応力は、試料全体を塑性変形させる応力も含んでいる。従って、クラックの進展とそれに必要な塑性仕事のための本来の破壊応力が見かけの破壊応力から分離されなければならないので、緒言で述べた式(3-25)と式(3-26)のどちらが成立しているかを結論することは慎重でなければならない。

以上、切欠きのない平滑引張試験片の場合について述べてきた。平滑試験片で生じた全面降伏を避けるために一般にあらかじめ切欠きを付けた試験片が用いられる。しかしながら純 Al のように軟らかい材料についてはクラック先端における塑性域が大きいため応力拡大係数 K_c を直接求めることは難しい。クラック先端に、ある程度の塑性変形を伴うとき Rice により提案された J 積分法を用いることができる [92]。実験方法については詳しく述べないが、本節と同様に [111]傾角

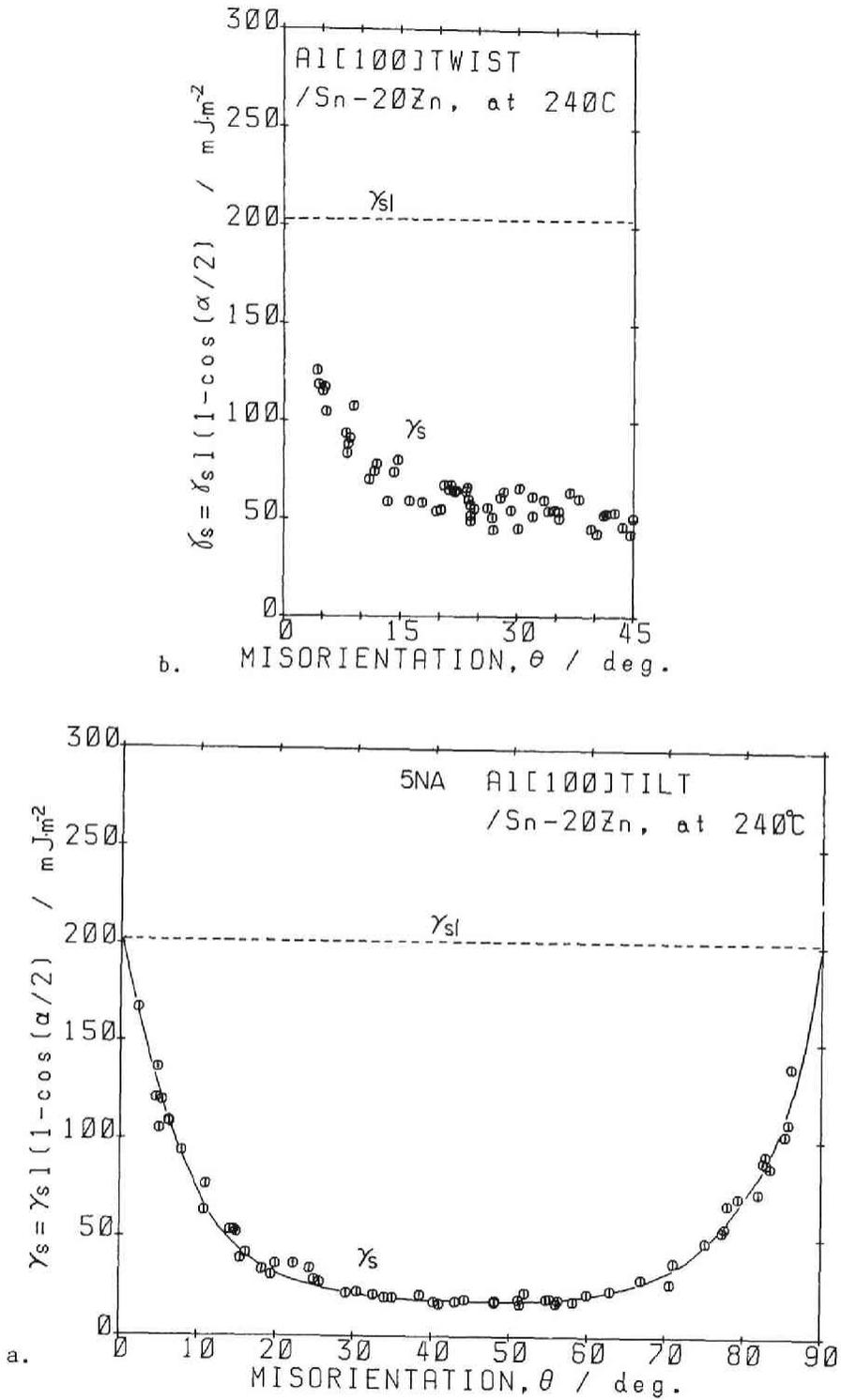


Fig.3-25 Surface energy term, γ_s , in grain boundary fracture for Al, a. [100] tilt, and b. [100] twist boundaries.

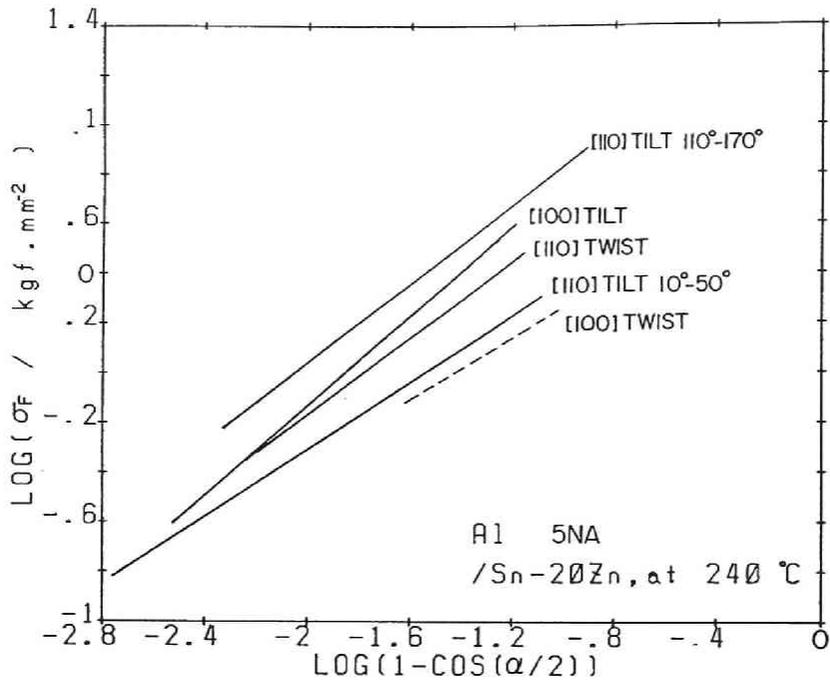


Fig.3-26 Relationship between σ_F and $1 - \cos(\alpha/2)$ for various Al boundaries.

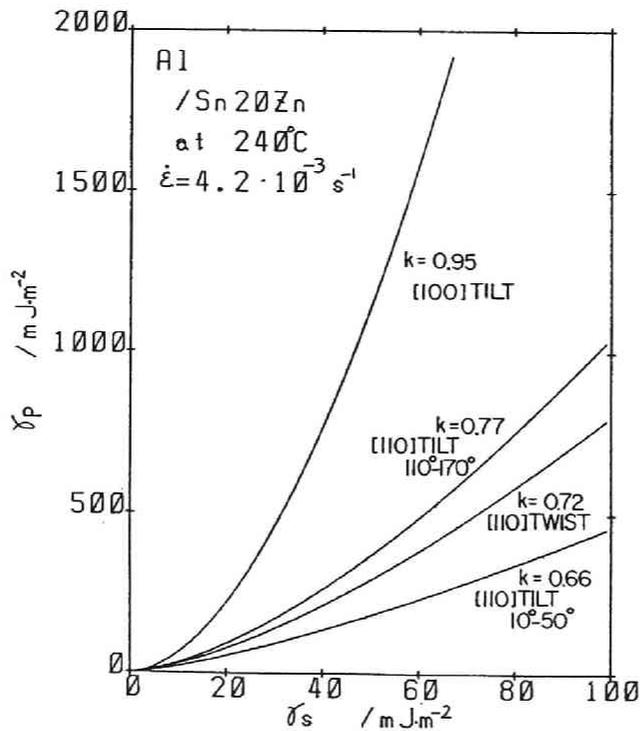


Fig.3-27 Plastic energy term, γ_p , as a function of γ_s for various Al boundaries.

粒界の粒界エネルギーを変えることにより γ_s を変化させた。一方、双結晶素材より作成した ASTM 基準によるコンパクト試験片より J_c を求め γ_s との関係求めた。
 J_c と γ_s の間には Fig.3-27 に示すように式(3-30)と同様に次式の成り立つことが分かった[109]。

$$J = (1 - \nu) (2\gamma_s + \gamma_p) = a' (1 - \cos(\alpha/2))^k \quad 3-32$$

$$= a\gamma_s^k, \quad k=2.15$$

上に述べた平滑試験片の結果と同様に塑性仕事は表面エネルギー項のべき乗で表わされる。

緒言で述べた J_{okl} らの塑性仕事 w_p と表面エネルギーとの関係はクラックの進展に対し系の有するエネルギー E が次の条件を満たすように w_p を定めることにより求められる[100]。

$$E = k_0^2 (1 - \nu^2) / 2\mu + 2\gamma_s + w_p(\gamma_s, k_0) < 0 \quad 3-33$$

ここに k_0 はクラック先端の局所的な応力拡大係数、 w_p は破壊時には γ_p に等しい。クラックの進展とクラックの先端で転位が発生する現象が同時に生じることを仮定しており、クラック先端での原子の変位に対する運動方程式と時間当りの塑性変形量との両者を連立させ数値計算により w_p を求めている。この結果と本実験の結果を比較するためには塑性仕事の計算における転位間隔や転位速度を決める応力に対するべき乗の値など計算に必要な未知の量を明かにしなければならない。さらに塑性変形がクラックの進む面上に限られているため実際の A1 の場合と異なっており、ただちに比較することはできない。 J_{okl} らの結果は w_p が γ_s のべき乗に近い形になることを示している点については本実験と定性的に一致しているが、べき乗の値を検討することは容易でない。

一方、Thomson によると [99]、クラックの進展に対して必要な巨視的な応力拡大係数 K_c は、クラックの回りに存在する転位のクラックに及ぼす反発力のため遮蔽され正味のクラックにかかる割合を減少する。この関係は次のように表わされる。

$$K_c = (2B\mu\sigma_f + k_0^2)^{1/2} = (2B\mu\sigma_f + 4\mu\gamma_s)^{1/2} \quad 3-34$$

ここで、 $k_0^2 = 4\mu\gamma_s$ で表わされる。 B はクラック開口変位あるいはクラックを転位と考えたときの巨視的なバーガース・ベクトルの大きさ、 σ_f は変形応力の中の転位の運動に対する摩擦力、 μ は剛性率を示す。塑性変形量は B に比例するので応力硬化指数 m によって σ_f と B は次の関係式で示される。

$$\sigma_f = \sigma_0 (B/b)^m \quad 3-35$$

以上の式とクラック先端における転位の分布を計算することにより K_c と γ_s の関係は次式で与えられる。

$$K_c^2 = 2\pi (2\gamma_s / \pi)^{(1+m)/2m} / (c\sigma_y^2)^{(1-m)/2m} \quad 3-36$$

σ_y は降伏応力、 c はクラック先端における転位の存在しない領域の大きさ K_c は

$2\mu(1+\nu)(2\gamma_s+\gamma_p)$ で表わされるので $\gamma_s < \gamma_p$ において γ_p は $\gamma_s^{(1-m)/2m}$ で表わされる。 m は A1 では応力-歪曲線の歪の大きさより変化し変形初期では 1~0.5、変形が進むとより 0 に近くなる [121]。従って、粒界近傍は粒界における拘束のため変形初期より複雑な変形をするため粒界近傍の m の値は小さいと思われるが具体的に定めることは容易でない。なお本実験と比較すると $(1+m)/2m$ が約 2 となるときの m の値は $m=0.3$ である。この式に含まれる c は γ_s が小さいと大きくなり γ_s の関数と考えられるが現在のところ、これ以上のことは分かっていない。

5.5 結論

A1 双結晶の粒界破壊応力は粒界エネルギーが大きくなるにつれ減少し、破壊応力 σ_F と破壊の表面エネルギー項 γ_s との間には $\sigma_F = a \gamma_s^k$ の関係式が成立することが明らかとなった。 a と k の値は双結晶の引張軸により大きく変化し、異なった方位の双結晶間の破壊応力から粒界エネルギーを比較する場合には注意が必要である。純度 5N レベルの不純物元素は破壊応力に影響を与えるため、異なった双結晶間の破壊応力の小さな変化を粒界エネルギーの変化によって結びつける際にも同様に注意が必要である。従って、同一双結晶において、例えば温度が変化したときの破壊応力の変化は粒界エネルギーの変化と見ることができる。

第3章の参考文献

1. C.G.Dunn and F.Lionetti, Trans.AIME.,185(1949)125.
2. K.T.Aust and B.Chalmers, Proc.R.Soc.,A201(1950)210.
3. K.T.Aust, J.Metals,8(1956)1026.
4. R.S.Wagner and B.Chalmers, J.Appl.Phys.,31(1960)581.
5. D.M.Martin,G.F.Fehr, and T.D.McGee, "The Role of Grain Boundaries and Surfaces in Ceramics", ed.W.W.Kriegel and H.Palmour,Plenum,NY,(1966)243.
6. J.W.Rutter and K.T.Aust,Acta metall.,13(1965)181.,G.Dimou and K.T.Aust, Acta metall.,22(1974)27., K.T.Aust and B.Chalmers,Proc.R.Soc., A204(1951)359.
7. G.Hasson and C.Goux, Scripta Met.,5(1971)889.
8. A.P.Greenough and R.King, J.Inst.Metals, 79(1951)415.
9. M.McLean, J.Mat.Sci.,8(1973)571.
10. G.Dhalenne,A.Revocolovschi and A.Gervais, phys.stat.sol.(a),56,(1979)267.
11. T.Mori,H.Miura,T.Tokita,J.Haji and M.Kato, Phil.Mag.Let.,58(1988)11.
12. M.E.Glicksmann and C.L.Vold, Acta metall.,17(1969)1.
13. W.L.Winterbottom, Acta metall.,15(1967)303.
14. L.E.Murr, J.Mater.Sci.,9(1974)1309.
15. L.E.Murr, Acta metall.,21(1973)791.
16. G.F.Bolling and W.C.Winegard, J.Inst.Metals,86(1958)492.
17. W.A.Miller and G.A.Chadwick, Acta metall.,15(1967)607.
18. J.E.Hilliard and J.W.Cahn, Acta metall.,6(1958)772.
19. K.K.Ikeuye and C.S.Smith, Trans.AIME.,185(1949)762.

21. W.H.Class and E.S.Macklin, *J. Am.Ceram. Soc.*, 49 (1966) 306.
22. I.Mayer, *J. Appl. Phys.*, 30 (1959) 1101.
23. P.Chaudhari and J.W.Matthews, *Appl. Phys. Lett.*, 17 (1970) 115.
24. Y.Ishida and T.Yamamoto, *Trans. JIM.*, 18 (1977) 2210.
25. H.U.Astrom, *Arkiv. f. Fysik.* 8 (1954) 495. 10 (1956) 197., *Acta metall.*, 4 (1956) 562.
26. G.Herrmann, H.Gleiter and G.Baro, *Acta metall.*, 24 (1976) 353.
27. H.Sautter, H.Gleiter and G.Baro, *Acta metall.*, 25 (1977) 467.
28. S.-W.Chan and R.W.Balluffi, *Acta metall.*, 33 (1985) 1113.
29. P.J.Goodhew, T.Y.Tan, and R.W.Balluffi, *Acta metall.*, 26 (1978) 557.
30. T.Schober and R.W.Balluffi, *Phil. Mag.*, 21 (1970) 109.
31. M.Polanyi, *Z. Phys.*, 7 (1921) 323.
32. A.S.Tetelman and A.J.McEvily, Jr., "Fracture of Structural Materials", John Wiley and Sons, (1970).
33. J.R.Rice, *Proc. 1st Int. Conf. Fracture, Sendai*, ed. Yokobori, T.Kawasaki and J.L.Swedlow, (1966) 309.
34. P.J.Loos and F.R.Brotzen, *Met. Trans.*, 14A (1983) 1409.
35. M.Ichinose and C.Oouchi, *Trans. JIM.*, 9 (1968) 41.
36. N.A.Gjostein and F.N.Rhines, *Acta metall.*, 7 (1959) 319.
37. F.J.A.den Broeder, *Acta metall.*, 20 (1972) 319.
38. F.J.A.den Broeder and S.Nakahara, *Scripta Met.*, 17 (1983) 399.
39. K.Tashiro and G.R.Purdy, *Scripta Met.*, 17 (1983) 455.
40. K.N.Tu, *J. Appl. Phys.*, 48 (1977) 3400.
41. M.Hillert and G.R.Purdy, *Acta metall.*, 26 (1978) 333.
42. J.W.Cahn, J.D.Pan and R.W.Balluffi, *Scripta Met.*, 13 (1978) 503.
43. R.W.Balluffi and J.W.Cahn, *Acta metall.*, 29 (1981) 493.
44. M.Hillert, *Scripta Met.*, 17 (1983) 237.
45. J.C.M.Li and B.B.Rath, *Scripta Met.*, 19 (1985) 689.
46. N.Louat, C.S.Pande and B.B.Rath, *Phil. Mag.*, A51 (1985) L73.
47. M.B.Kasen, *Phil. Mag.*, A54 (1986) L31.
48. D.Liu, W.A.Miller and K.T.Aust, *J. de Physique*, 49 (1988) C5-635.
49. P.G.Shewmon, "Diffusion in Solids", McGraw-Hill, (1963) 164.
50. J.C.Fisher, *J. Appl. Phys.*, 22 (1951) 74.
51. R.T.Whipple, *Phil. Mag.*, 45 (1954) 1225.
52. A.D.Le Claire, *Brit. J. Appl. Phys.*, 14 (1963) 351.
53. H.P.Stuwe., "Recrystallization of Metallic Material", ed D.Haessner, Reidever Verlag GMBH, Stuttgart, (1978) 11.
54. L.Chongmo and M.Hillert, *Acta metall.*, 29 (1981) 1949.
55. S.Yukawa and M.J.Sinnott, *Trans. AIME.*, 203 (1955) 996.
56. N.L.Peterson, *Grain-Boundary Structure and Kinetics*, ed R.W.Balluffi, ASM, (1979) 209.
57. P.G.Shewman, G.Meyrick, S.Mishra, and T.A.Parthasarathy, *Scripta Met.*, 17 (1983) 1231.

58. T.A.Parthasarathy and P.G.Shewman, *Acta metall.*,32(1984)29.
59. F.Garofalo,"Fundamentals of Creep and Creep-rupture in Metals", Macmillian Series in Materials Science, (1965).
60. 前田正雄 "表面物性工学" 朝倉書店 (1974)53.
61. H.U.Astrom, *Arkiv. f. Fysik*,13(1957)69.
62. N. Eustathopoulos, J.C.Joud and P.Desre, *J.Chim.Phys.*,69(1972)1599.,71(1974)777.
63. D.Turnbull and R.E.Cech, *J.Appl.Phys.*,21(1950)804.
64. G.Falkenhagen and W.Hoffmann, *Z.Metallkde.*,43(1952)69.
65. M.Gunduz and J.D.Hunt, *Acta metall.*,9(1985)1651.
66. N.Eustathopoulos, L.Couclurier, J.C.Joud ,and P.Desre, *J.Cryst.Growth*,33(1976)105.
67. D.Camel, N.Eustathopoulos and P.Desre, *Acta metall.*,28(1980)239.
68. R.H.Ewing, *J.Crystal Growth*,11(1971)221.
69. Y.Waseda and W.A.Miller, *Trans.JIM.*,9(1978)546.
70. 拜田 治、江見俊彦、鉄と鋼、63(1977)1564.
71. R.Miedema and F.J.A.den Broeder:*Z.Metallkde.*,70(1979)14.
72. R.A.Swallin, *Thermodynamics of Solids*, John Wiley and Sons, N.Y., (1962).
73. N.Eustathopoulos, *Int.Met.Rev.*,28(1983)189.
74. D.Camel, G.Lesoult and N.Eustathopoulos, *J.Cryst.Growth*,53(1981)327.
75. J.W.Taylor, *J.Inst.Metals*,86(1957-58)456.
77. D.Turnbull, "Structure, Properties, Solid Interactions", ed.T.J.Hughel, Elsevier Publishing Comp., (1965)14.
78. F.Spaepan, *Acta metall.*,23(1975)729.
79. Ed.M.B.Masalski, "Binary Alloy Phase Diagram", ASM, (1986).
80. M.Gunduz and J.D.Hunt, *Acta metall.*,37(1989)1839.
81. S.N.Zadumkin, *Fiz.Met.Metalloved*,13(1962)24.
82. A.S.Skapsi, *Acta metall.*,4(1965)576.
83. I.A.Kotze and D.Kuhlmann-Wilsdorf, *Appl.Phys.Let.*,9(1966)96.
84. C.Herring, "The Physics of Powder Metallurgy", ed.W.E.Kingston, McGraw-Hill, N.Y., (1951)143.
85. R.S.Nelson, D.J.Mazey and R.S.Barnes, *Phil.Mag.*, (1965)91.
86. M.A.McCormick, E.B.Evans and U.Erb, *Phil.Mag.*,A53(1986)L27.
87. D.A.Thackery and R.S.Nelson, *Phil.Mag.*,A19(1969)169.
88. D.Camel, J.P.Simon and N.Eustathopoulos, *Scripta Met.*,14(1980)1101.
89. D.Camel, G.Lesoult and N.Eustathopoulos, *J. Cryst. Growth*,53(1981)327.
90. 佐々木勝寛、坂公恭、日本金属学会講演概要集、(1989)春期。
91. A.A.Griffith, *Phil.Trans.*,A221(1920-1)163.
92. J.R.Rice, *J.Appl.Mech. (Trans.ASME)*,35(1968)379.
93. C.Zener, "Fracturing of Metals", Amer.Soc.Metals,Cleveland, (1948)3.
94. A.R.C.Westwood and M.H.Kamdar, *Phil.Mag.*,8(1963)787.
95. D.Maugis and M.Barquins, *J.Phys.D. Appl.Phys.*,11(1978)1989.

96. E.Orowan, Trans. Int. Eng. Shipbuild., (Scotland) 89 (1945) 165.
97. J.J.Gilman, "Fracture", ed by B.L.Averbach, D.K.Felbeck, G.T.Hahn and D.A.Thomas, MIT (1959) 193.
98. J.R.Rice, Proc. 1st Int. Cong on Fracture, Vol.1, ed. by T.Yokobori, T.Kawasaki and J.L.Swedlow, (1965) P. 2065.
99. R.Thomson, J. Mater. Sci., 15 (1980) 1014.
100. M.L.Jokl, V.Vitek and C.J.McMahon, Jr., Acta metall., 28 (1980) 1479.
101. N.P.Laout and B.B.Rath, Acta metall., 35 (1987) 2921.
102. J.J.Gilman, J. Appl. Phys., 31 (1956) 2208.
103. R.Oriani and P.Josiphic, Acta metall., 22 (1974) 1065.
104. M.Polanyi, Z. Phys., 7 (1921) 323.
105. E.D.Hondros and D.McLean, Phil. Mag., 29 (1974) 771.
106. T.Watanabe, S.Shima and S.Karasima, "Embrittlement by Liquid and Solid Metals", ed by M.H.Kamdan, AIME., (1982) 161.
107. J.M.Liu and B.W.Shen, Met. Trans., 15A (1984) 1289.
108. A.Roy, U.Erb and H.Gleiter, Acta metall., 30 (1982) 1847.
109. 瀬村康一郎、京都大学修士論文(1987)。
110. H.Gleiter, Acta metall., 18 (1970) 117.
111. J.E.Hilliard, M.Cohen and B.L.Averbach, Acta metall., 8 (1960) 26.
112. K.Abiko, S.Suzuki and H.Kimura, Trans. JIM., 23 (1982) 43.
113. 青木 清、和泉 修、日本金属学会誌、43 (1979) 1190.
114. M.H.Kamdar and A.R.C.Westwood, "Environment Sensitive Mechanical Behaviour", ed. A.R.C.Westwood and N.S.Stoloff, Gordon and Breach, N.Y., (1966) 81.
115. J.D.Livingston and B.Chalmers, Acta metall., 5 (1957) 322.
116. G.R.Irwin, Trans. ASME, J. Appl. Mech., 24 (1957) 361.
117. N.J.Petch, J. Iron Steel Inst. (London), 173 (1953) 25.
118. H.H.Wawra, Aluminium, 48 (1972) 533.
119. A.S.Tetelman and A.J.McEvily Jr., "Fracture of Structural Materials", John Wiley & Sons, N.Y., (1967).
120. J.D.Pan and R.W.Balluffi, Acta metall., 30 (1982) 861.
121. B.Jaoul, "Etude de la Plasticite et Application aux Metaux", Dumond, Paris (1964).

第4章 対応粒界における浅いエネルギー・カスプの形成に対する簡単なモデル

第1節 緒言

対応格子点モデル [1, 3] は fcc の $\Sigma 3$ (111) や $\Sigma 11$ (113) 対応粒界における深いエネルギー・カスプの存在 [2] により一応支持されている。このモデルによると、これらの粒界のカスプの深さは対応格子点の面密度 Γ ($/a^2$; a は格子定数) が各々 2.31, 1.21 と大きいことと、対応格子点が両格子により共有されている [4] ことによっていると考えられている。一方、他の対応粒界のエネルギー・カスプの深さは浅く、 Γ について第3の大きさをもつ $\Sigma 19$ (331) 対応粒界 ($\Gamma=0.92$) のカスプの深さは浅くほとんど見いだされていない [2, 5]。 $\Sigma 5$ (012) や $\Sigma 3$ (112) 対応粒界も大きい Γ ($=0.89, 0.82$) を有するにもかかわらずカスプの深さは浅い。むしろ $\Sigma 5$ や $\Sigma 7$ に比べて $\Sigma 25$ や $\Sigma 33$ など対応度の低い粒界の方がカスプの深さは深く [6, 7]、これらの実験事実をうまく説明するモデルが望まれている。本章では浅いエネルギー・カスプの深さと形に対する簡単なモデルを提出する。ここで $\Sigma 3$ (111)、 $\Sigma 11$ (113) の深いカスプを生じる対応粒界を type1、その他の浅いカスプを生じる対応粒界を type2 と云うことにする。

type1 と 2 の対応粒界の間の大きな違いは、type1 について上で述べたことと異なり type2 の対応粒界の格子点が両結晶の剛性的な並進移動を示しており、もはや対応格子点は共有されていない [8]、あるいは並進していない場合にも粒界面に垂直な方向へ大きく歪んでいることである [9]。もう一つの特徴は、type2 の対応粒界では、例えば Au [100] 傾角粒界の $\Sigma 5$ 対応粒界において格子転位のバーガス・ベクトルを有する 1 次転位の存在が電子顕微鏡により観察されていることである [10]。これらの事実にもかかわらず type2 の対応粒界においてエネルギー・カスプが見いだされることに注目しなければならない。エネルギー・カスプが生じる理由として小さな周期構造を持つ粒界単位構造の存在 [11, 12] や粒界が存在するために生じる過剰体積の小ささ [14, 15] などが考えられ、上記の Σ 値や Γ 値に加えて粒界面に平行な格子面間隔 [16] などのモデルが提出されているが、上記の実験事実を十分に説明しえない。

対応粒界に近い回転角において 2 次転位網の存在が観察されることから、対応粒界からの方位のずれによる歪エネルギーは 2 次転位に蓄えられていると考えられている [18]。このときの 2 次転位が有しているエネルギーは次式の Read-Shockley タイプの式 (式 1-2) [17-19] において回転角 θ を対応方位からのずれの大きさ $\Delta \theta$ に置き換えて示される。

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_0 + E_c \Delta \theta (A - \ln \Delta \theta) & 4-1 \\ E_c &= \mu bs / 4\pi (1 - \nu) \\ A &= 1 + \log (bs / 2\pi r_0) + \{4\pi (1 - \nu) / \mu bs^2\} \cdot E(0, r_0) \end{aligned}$$

ここに γ_0 は対応粒界のエネルギー、 bs は 2 次転位のバーガス・ベクトル、 r_0 は転位芯の径、 $E(0, r_0)$ は転位芯 1 個当りのエネルギー、 μ 、 ν は剛性率とポアソン比を示す。粒界エネルギーの最大値 γ_{max} は $E_c \exp(A-1)$ で与えられることから、2 次転位による γ_{max} が大きい対応粒界は、一般粒界 (対応粒界でない) のレベルを最大値とすると逆に、 γ_{max} が大きい対応粒界ほどエネルギー・カスプの深さは深くなるという考え方がある [18]。従ってカスプの深さは式 4-1 より $bs, bs/r_0, E(0, r_0)$ の大きさにより決まるので、2 次転位のバーガスベクトルが大きい、小さな Σ 値の粒界ほどエネルギー・カスプの深さは深くなるはずであり、上で述べた実験事実をうまく説明できない。こ

の考え方は回転角が丁度対応方位の粒界では2次転位は存在しないので元々無理があると云わざるを得ない。

粒界エネルギーを求めるもう一つの方法に原子間に2体間ポテンシャルを仮定し、電子計算機により粒界構造をシュミレーションすると共に粒界エネルギーを求める方法がある[2, 20, 21]。これらの計算結果の間的一致は良いとは言えないし実験事実を十分に説明しえない。これらの結果の中で、Bristowe と Crocker は Au[100]ねじり粒界のエネルギーは粒界面を構成する際に粒界面の原子が元の格子位置から緩和できる自由度に大きく影響されることを見いだした[22]。求められたエネルギー・カスプは $\Sigma=5, 17, 13, 25$ の順に深くなっており実験事実に近い。この自由度は転位の間隔が広い程大きいため、大角粒界より小角粒界に近いほど、原子の持つ歪が十分緩和され、粒界エネルギーが低くなることを示している。Hasson らは2体間ポテンシャルを用いた計算において[100]傾角粒界の粒界エネルギーを粒界面における原子とその最近接原子間のエネルギーならびに、その回りの第2隣接以上の原子間とのエネルギーの2つに分けて考えた[23]。彼らの計算結果は、対応粒界におけるエネルギーの減少が粒界面における最近接原子間には現われず、その回りの原子との間のエネルギーにのみ見られた(第5章 Fig. 5-50)。この結果は定性的ではあるが最近接原子間に働く力を転位芯のエネルギーとすると type2 の対応粒界において弾性エネルギーのみにエネルギーの減少が見られることを意味している。

以上の結果は、既に述べた対応粒界においても1次転位が見いだされることから、エネルギー・カスプの成因は1次転位の芯のエネルギーの減少でなく、主に弾性エネルギーのみが減少したものと考えられる。

本章では、type2 対応粒界の浅いエネルギー・カスプに対する簡単なモデルを提唱する。このモデルはエネルギー・カスプの形成を対応粒界における1次転位の弾性エネルギーの緩和と対応粒界からずれた粒界における2次転位の形成に伴う1次転位の弾性エネルギーの回復によって生じると考える。このモデルに基づき bcc-Fe[100]傾角粒界のエネルギーについて検討する。

第2節 浅いエネルギー・カスプについてのモデル

2.1 モデルの概念

粒界の構造は、粒界が転位の配列で成り立っているとするとする粒界転位モデル [19] ならびに粒界構造が構造単位の組合せで構成されているとするとする粒界構造単位モデルで考えられている [12]。粒界転位モデルによると対応粒界の近傍の回転角における粒界は粒界の構造を基本的に構成している1次転位と、対応粒界のDSC格子 (Displacement Shift Completed Lattice) [24] の大きさのバーガース・ベクトルを有する2次転位によって構成されている [19]。粒界エネルギーを転位モデルで考えるためには、まず1次転位を構成している転位のバーガース・ベクトルを明確にしなければならない。深いエネルギー・カスプを生じない Au [100] 傾角粒界の電子顕微鏡観察によると [10]、小角粒界から大角粒界まで、しかも $\Sigma 5$ の対応度の高い対応粒界においても1次転位のバーガース・ベクトルの大きさはその格子転位のそれに等しい。一方2次転位が対応粒界の回りの回転角にみられるが、対応度の低い対応粒界 (例えば $\Sigma 17$) の近傍では、それ自身の2次転位に加えて隣接した対応度の高い対応粒界 (例えば $\Sigma 5$) の2次転位が見いだされる。ここで述べるモデルでは簡単化のために浅いエネルギー・カスプを有する粒界に対して、小角から大角まで格子転位のバーガース・ベクトルをもつ粒界1次転位によって構成されているとする。2次転位はその対応粒界近傍にのみ1次転位と共に存在し、隣接した対応粒界の2次転位との重畳は考慮しない。

粒界エネルギーは粒界転位モデルによると、一般に粒界転位の芯のエネルギー γ_c と芯の回りの弾性エネルギー γ_e との和によって表わされる [19]。fcc における $\Sigma 3$ (111) や $\Sigma 11$ (113) などの深いエネルギー・カスプを生じる対応粒界を除いた浅いエネルギー・カスプを生じる対応粒界のエネルギーを本モデルでは次のように考える (Fig. 4-1)。

- 1) 対応粒界において1次転位の γ_c は一般粒界 (対応粒界でない粒界) のそれに比べて大きく変化しない。
- 2) 1次転位の γ_e のみが対応粒界における原子の規則的な配列により緩和され減少する (γ_{cu})。
- 3) 対応方位から少しずれた方位では、2次転位が生成し2次転位の有する弾性エネルギー (γ_{es}) が発生する。
- 4) 2次転位の生成は1次転位の配列の再配列により生じるために緩和していた1次転位の弾性エネルギーが回復する (γ_{ep})。
- 5) 2次転位が生成しても、粒界の正味のバーガース・ベクトルは Frank の式 2-5 [26] により変わらないため、転位芯のエネルギーの和は変わらない ($\gamma_c = \Delta \gamma_{cp} + \Delta \gamma_{cs}$)。
- 6) 弾性エネルギーは本来有していた弾性エネルギー以上に緩和しない。

従って、対応粒界の弾性エネルギーを緩和する能力の大きさによりカスプの形状は Fig. 4-2 のように変化する。もし、その能力が非常に大きければ同図 c のようにカスプの形が皿状になり、もはやカスプと言えなくなる。

2.2. エネルギー・カスプの深さ

エネルギー・カスプの深さを知る方法にはこれまで、粒界エネルギーを原子間に2体間ポテンシャルを与えた粒界構造の計算機シミュレーションより求める方法 [2] や、双結晶と単結晶の体積差すなわち粒界過剰体積の大きさから間接的に推定する方法 [14, 15, 39] がある。これらの方法は

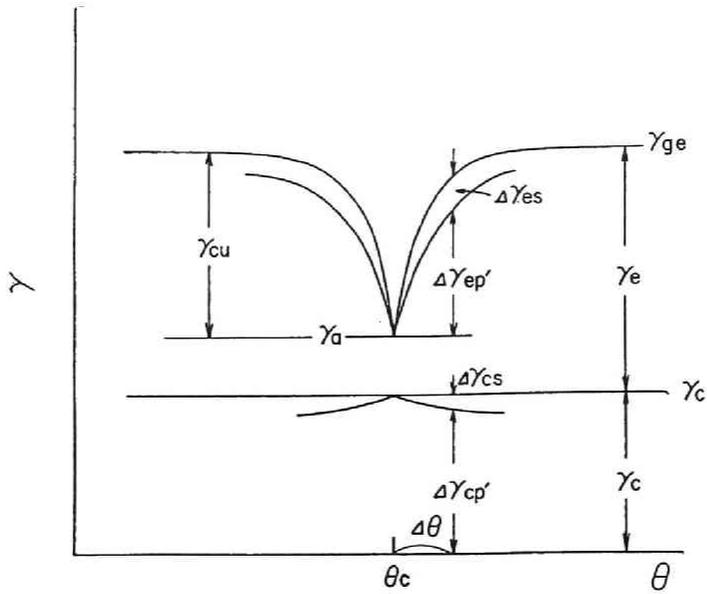


Fig.4-1 Schematic presentation of shallow energy cusp near csl-misorientation, θ_c . γ_c is the core energy, γ_e the elastic energy. γ_{cu} the cusp depth. γ_a the boundary energy in csl-misorientation, θ_c . $\Delta\gamma_{es}$ the elastic energy of secondary dislocations, $\Delta\gamma_{ep'}$ the recovered elastic energy of primary dislocations, and $\Delta\gamma_{cs}$ and $\Delta\gamma_{cp'}$ the core energies of secondary and primary dislocations in a deviation, $\Delta\theta$, from θ_c .

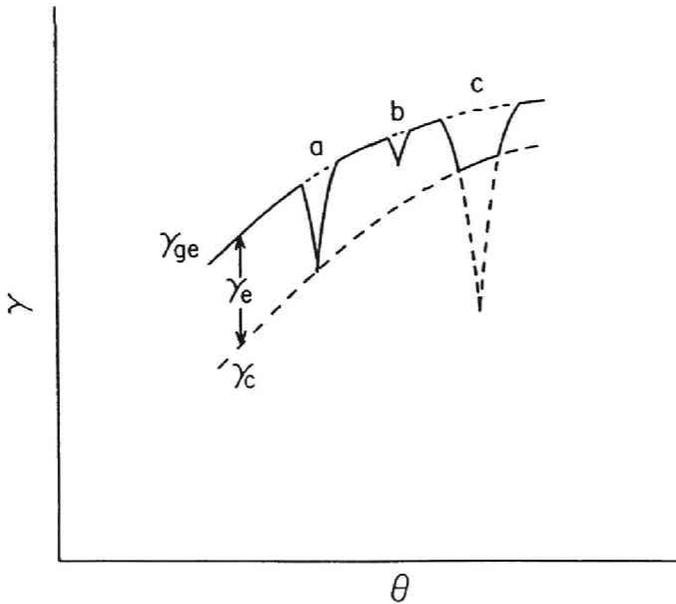


Fig.4-2 Schematic presentation of relationship between cusp depths and elastic energy, γ_e . Ability which form energy cusp increases in order of b, a, c csl-misorientations.

計算が複雑であり、浅いエネルギー・カスプとの実験事実との一致も良くない。

一方、エネルギー・カスプは対応粒界に見いだされ、その粒界面が低い面指数をもつことからエネルギー・カスプの深さを説明するために多くの幾何学モデルが提唱され Sutton and Balluffi により次のように整理されている [27]、

1. 粒界構造単位の大きさ [11]
2. 対応格子点体積密度、 Σ [1]
3. 対応格子点面密度、 Γ [3]
4. 格子面間隔、 $d(hkl)$ [16]
5. 3と4の組合せ [16]
6. 粒界面を通過する低指数の原子面の一致 (locked-in row of atoms) [28]
(面一致粒界の考え方に等しい)

上記のうち 2. の Σ 値は実際の粒界面では幾何学的意味を持たないことは明らかである。4. の格子面間隔は 3. の Γ と次の関係がある。例えば bcc[100] 回転軸の傾角粒界では、

$$\Gamma(hkl) = c \cdot d(hkl) \quad 4-2$$

c は $h^2+k^2+l^2$ が奇数なら 1、偶数なら 2 であるので基本的には 3. と等価である。1. も対応格子点が周期の間隔を与えるので Γ に等しい。6. は CSL モデルと関係がない。したがって最も妥当なモデルはこの Γ 値ということになる。既に述べたように、対応格子点は両格子の剛性的並進移動 [8] あるいは粒界面の膨張 [9] により、厳密には両結晶格子に共有されているわけではない。それにもかかわらず対応粒界にカスプが生じ、対応粒界の回りの回転角で 2 次転位が観察されることから、 Γ 値がカスプの深さの尺度と考えられている [27]。このモデルを支持するものとして、 Γ 値の大きさと粒界過剰体積や、構造単位の大きさととの間に大体の傾向としてよい一致が見られる [15]。

ここに示すモデルでも Γ 値が大きいかほど対応粒界において 1 次転位の弾性エネルギーが大きく緩和され、エネルギー・カスプが深くなると考える。対応格子点 1 個が弾性エネルギーを緩和する能力を β とすると Γ の値を持つ対応粒界におけるカスプの深さは次式で与えられる。

$$\gamma_{cu} = a^2 \beta \Gamma \gamma_e \quad 4-3$$

ここに a は格子定数である。カスプの最大深さは弾性エネルギーの大きさ γ_e に比例しかつ γ_e を越えない。

2.3 エネルギー・カスプの形

対応粒界から回転角がずれると、対応粒界において存在した規則的な粒界構造に歪が生じる。この歪の一部は 2 次転位を生じて緩和する。2 次転位はすでに述べたように 1 次転位の配列の一部が変化したものに過ぎない (Fig. 4-3)。今、 m 個の 1 次転位の再配列により 1 個の 2 次転位が生じるものとする。粒界における正味のバーガス・ベクトルの大きさは変わらないので、このときのバーガス・ベクトル反応は次式で示される。

$$m\mathbf{b}p = m\mathbf{b}p' + \mathbf{b}s \quad 4-4$$

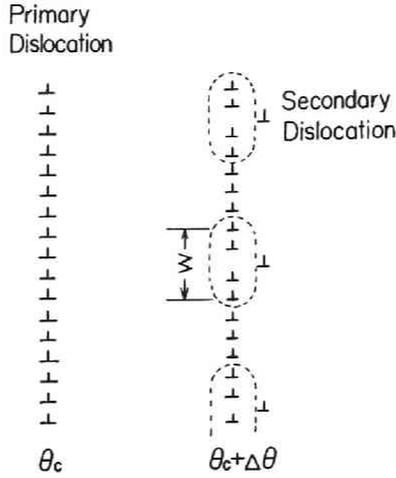


Fig.4-3 a. Primary dislocation array in csl-misorientation, θ_c . b. Primary and secondary dislocation arrays in a deviation, $\Delta\theta$, from θ_c . w is the width of region which elastic energy of primary dislocations is recovered.

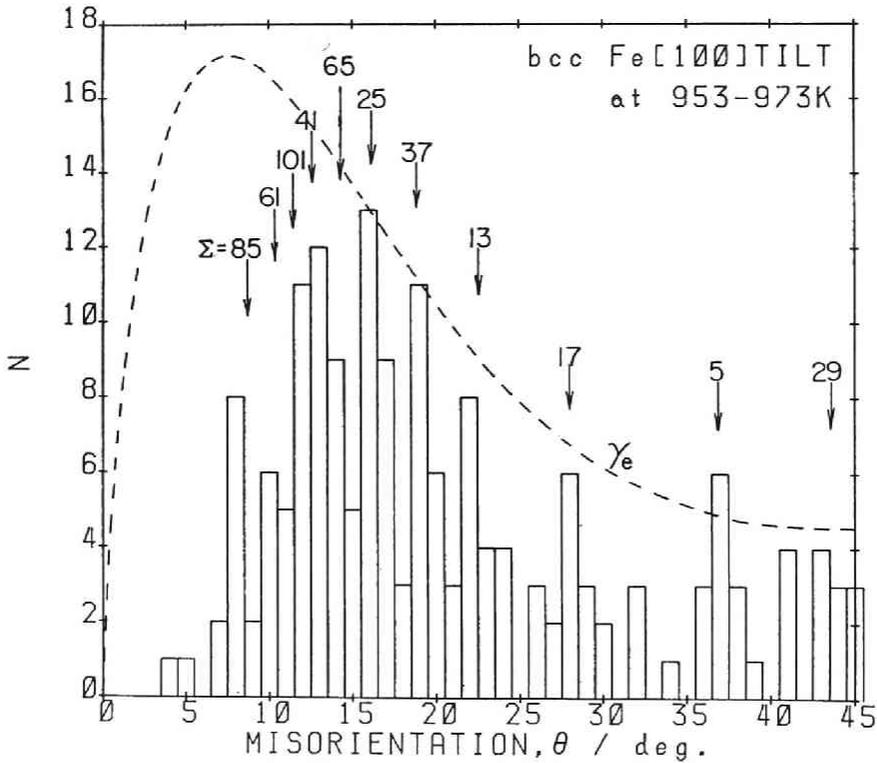


Fig.4-4 Histogram of vapor deposited bcc-Fe[100] tilt boundary by Ishida and Yamamoto from Ref.[7] and elastic energy, γ_e .

$$b_p' = b_p - b_s / m_e$$

ここに b_p' は再配列後のバーガス・ベクトル、 b_s は2次転位のそれである。1次転位の再配列は対応粒界において緩和していた弾性エネルギーを回復する。今1個の2次転位の生成に伴い1次転位において緩和していたエネルギーのうち m_e 個分の弾性エネルギーが回復するとすると、これに伴う弾性エネルギーの回復の大きさは

$$m_e E_p' + E_s \quad 4-5$$

で示される。ここに E_p' と E_s は各々 b_p' と b_s をバーガス・ベクトルにもつ転位の弾性エネルギーである。

対応粒界において n_p 個の1次転位があり、その1個当りの緩和された弾性エネルギーを E_p とするとカスプの深さは

$$\gamma_{cu} = a^2 \beta \Gamma \gamma_e = n_p E_p \quad 4-6$$

m_e 個の1次転位の弾性エネルギーが回復すると $m_e E_p'$ は式4-6を用いて

$$m_e E_p' = a^2 \beta \Gamma \gamma_e \frac{m_e E_p'}{n_p E_p} \quad 4-7$$

今、対応粒界から $\Delta\theta$ 離れた粒界において n_s 個の2次転位が生じるとすると回復した弾性エネルギーの大きさは式 4-5 と 4-7 を用いて

$$\Delta \gamma_e = \Delta \gamma_{ep'} + \Delta \gamma_{es} = a^2 \beta \Gamma \gamma_e \frac{n_s (m_e E_p' + E_s)}{n_p E_p} \quad 4-8$$

但し、ここで $\Delta\theta$ においても β, Γ に意味があり、その値は変わらないと仮定している。又、 $\Delta\theta$ が小さい範囲では n_p, m_e も変わらないと仮定している。

回転角 θ における粒界転位の数 n は、Frank の式 2-9 より与えられる。

$$\frac{1}{d} = n = \frac{2 \sin \theta / 2}{b} \simeq \frac{\theta}{b} \quad 4-9$$

ここに d は転位の間隔である。 E_s は、Read-Shockley の式4-1の第2項で与えられる。

今、 $m_e \gg 1$ のときは、 $E_p' \simeq E_p$ とみなせる。又、 $\Delta\theta$ と b_s が小さければ $n_p \gg n_s, n_p E_p \gg E_s$ なので、

$$\Delta \gamma_e = a^2 \beta \Gamma \gamma_e \cdot n_s \frac{m_e}{n_p} \quad 4-10$$

m_e / n_p は2次転位が形成されるときに再配列する1次転位の領域の大きさ " w " とも言えるので

$$w = \frac{me}{np} \frac{mebp}{2\sin((\theta c + \Delta\theta)/2)} \simeq \frac{mebp}{2\sin((\theta c)/2)} \quad 4-11$$

ns は式4-9 より $\Delta\theta$ が小さければ $\Delta\theta/b_s$ と近似できる。従って、式4-10 は

$$\Delta\gamma_e = a^2 \beta \Gamma \gamma_e \frac{w}{b_s} \Delta\theta \quad 4-12$$

となる。従って、対応粒界近傍のカスの深さは次式で与えられる。

$$\gamma_{cu} = a^2 \beta \Gamma \gamma_e (1 - w \Delta\theta / b_s) \quad 4-13$$

2.4 粒界エネルギーの計算

転位モデルによる弾性エネルギー γ_e は等方弾性体に線形弾性論を適応して次のように求められている。

対称傾角粒界に対して [26]

$$\begin{aligned} \gamma_e &= (\mu b^2 / 4\pi d (1-\nu)) [\eta \coth \eta - \ln(2 \sinh \eta)] \quad 4-14 \\ \eta &= \pi b / \alpha_0 d, \quad \alpha_0 = b / r_0 \end{aligned}$$

ねじり粒界に対して [29]

$$\begin{aligned} \gamma_e &= (\mu b^2 / 2\pi d) \{ \ln[\cosh 2\eta + (\cosh^2 2\eta - 1)^{1/2}] \\ &\quad - \ln(\cosh 2\eta - 1) - \ln 2 \} \quad 4-15 \\ \eta &= 2\pi b / \alpha_0 d, \quad \alpha_0 = b / r_0 \end{aligned}$$

ここで r_0 は転位芯の径、 μ, ν は弾性常数とポアソン比である。この式は、高角粒界において転位間の間隔が小さくなったときにも転位芯同志の相互作用は弾性エネルギーに影響を及ぼさないことを仮定している。Li は転位芯の相互作用による弾性エネルギーへの影響を示す第3項を式4-14の []の中につけ加えた [30]。ところで、この項は式4-14, 15 の α_0 を適当に選ぶことにより式4-14, 15 によって表わすことができる。なお、小角粒界では式4-14は式4-1のRead-Shockleyの式に等しい。芯のエネルギー γ_c をこのような簡単な式で求める方法はないが、芯のエネルギーを含めた全粒界エネルギー、 γ_{ge} (Fig. 4-1) は上記と同じく α_0 の値を適当に選ぶことにより式4-14, 15 で示すことができる。芯のエネルギーは得られた γ_{ge} より γ_e を差し引くことにより求めることができる。

第3節 モデルの適応

Ishida と Yamamoto は、塩化第一鉄の気相から成長した bcc-Fe 双結晶の粒界回転角に対する頻度分布について研究した[7]。その頻度は回転角に対してランダムでなく Fig.4-4 に示すように対応粒界に相当する回転角において、優先的に粒界が形成される傾向を示している (Fig.5-12 参照)。さらに大きな特徴は、その頻度が回転角 θ の 15° 付近で最大値を示すことである。従って、対応粒界の形成頻度は、 $\Sigma=5, 13, 37, 25$ の順に大きくなっている。ここで双結晶の生成頻度はエネルギー・カスプの深さに比例すると考える。そこでこれらの対応粒界においてエネルギー・カスプを形成する能力が十分大きく、生じたカスプの深さが同図の最大深さに到達していると仮定すると、図に見られる頻度の最大値は γ_e の曲線に沿っていると見なすことができる。図の破線はこの γ_e を仮定したものである。

ところで、bcc[100]対称傾角粒界の0.05以上の Γ 値について Fig.4-5a,b に示す。 Γ 値は bcc の cs1 より明かなように、 $\Gamma=c/(k^2+1^2)^{1/2}$ より求められる(式 4-2 参照) [38]。ここで c は (k^2+1^2) が奇数のとき1、偶数のとき2である。回転角は両結晶の[110]方位のなす角を θ としている。プロットされた最大の Σ 値は797である。Fig.4-6は、式4-13をもとに Fig.4-5a,b から求めたカスプの深さを示している。

β の値は本モデルでは与えられていない。しかしながら丁度弾性エネルギー γ_{em} に達しているカスプがあれば、そのカスプより β が与えられる。ここでは β の値は、 $\Sigma 25(017) \theta=73.74$ ($\Gamma=0.28$) 対応粒界のエネルギー・カスプの深さが丁度 γ_e になるように、すなわち $a^2 \beta \Gamma=1$ になるように選ばれている ($\beta=3.54$)。ここで γ_{cu} の値は0.015以上のものを示している。 β の値はもちろん全ての対応粒界に対して同じである。カスプの形はFig.4-4のデータをほぼ満たす値として $w=13a$ として式4-13を用いて計算した。なお m_e が θ_c や b_s に対して一定かどうかは今のところ明かでないのでここでは w を常数とした。式中 b_s の値は、 $b_s=1/\Sigma \langle 0k1 \rangle$ により求めた。

Fig.4-6の結果は、たとえ Γ の値が比較的小さくても γ_e の値が大きければエネルギー・カスプの深さは深くなることを示している。逆に $\theta > 15^\circ$ では γ_e は θ が大きくなるほど小さくなるため、高傾角に存在する $\Sigma 5$ は高い Γ 値を有するにもかかわらず浅くならざるを得ない。その結果、 Γ の値が大きく $a^2 \beta \Gamma$ の値が1を越える場合にはカスプの頭は γ_e のレベルで切れ、カスプの形はもはや見られなくなり単に浅い皿状になる。

たとえ対応粒界が同じ Σ 値を有していても、 Γ 値がお互いに異なれば Fig.4-6a,b に見られるように特に $\Sigma=17, 37, 65$ においてカスプの深さは異なる。同図は対称傾角粒界について示しているが、一方、Fig.4-4の粒界形成頻度は粒界面の方位を考慮していないため、対称-非対称傾角粒界の全てを含んでいる。Fig.4-6a,bの大きい方のエネルギー・カスプの深さと Fig.4-4の頻度は良い一致を示していると思われる。Fig.4-6a,bの計算により求められたカスプは、 $\Sigma 61, 101, 65$ の高 Σ 値のエネルギー・カスプの存在を示している。一方、Fig.4-4に示されている頻度では、このような高 Σ 値の対応粒界の存在は十分に分離されていない。これらのカスプの存在を実験的に分離するためには、少なくとも 0.3° 以上の精度が必要である。実験の精度を考えると $\Sigma 61 \sim 41$ などの高い Σ 値の対応粒界のエネルギー・カスプもカスプの中は狭いが、深さの深いカスプが存在することを示している。

一般粒界のエネルギー γ_{ge} の値はすでにDunnらによって測定されている。Fig.4-7はFe-3%Siのデータ[37]に一致させるために $\alpha' = 3.3$ ($r = 0.3b$)の値を用い式(4-14)より計算して求めた。 α' の値は α と同じく θ の増加に対して大きくなると思われるが、高角における α' に対する知識

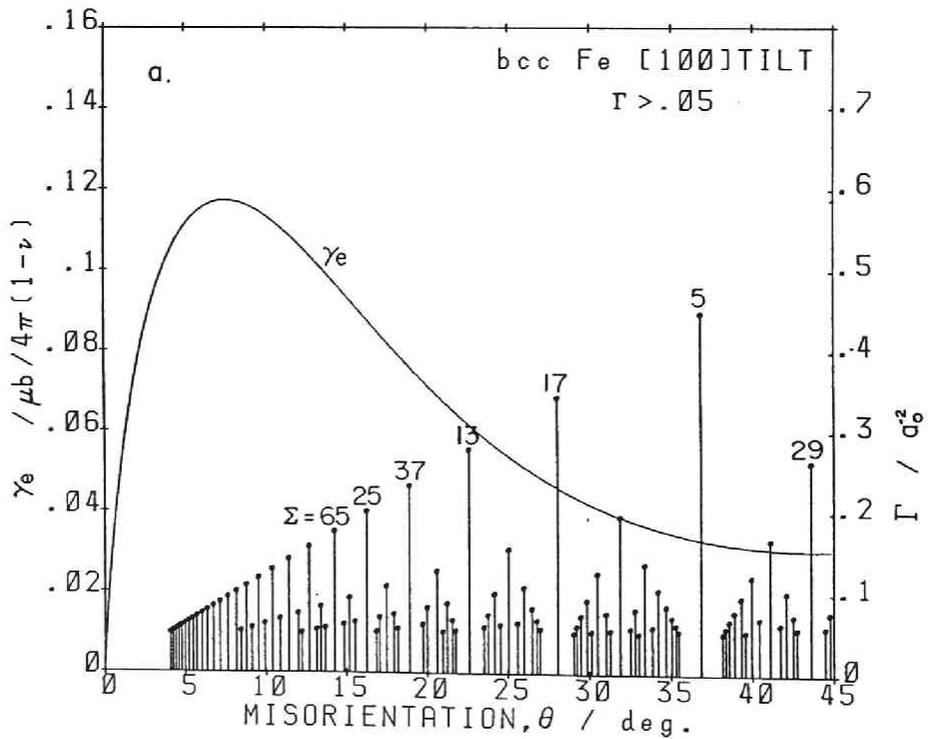
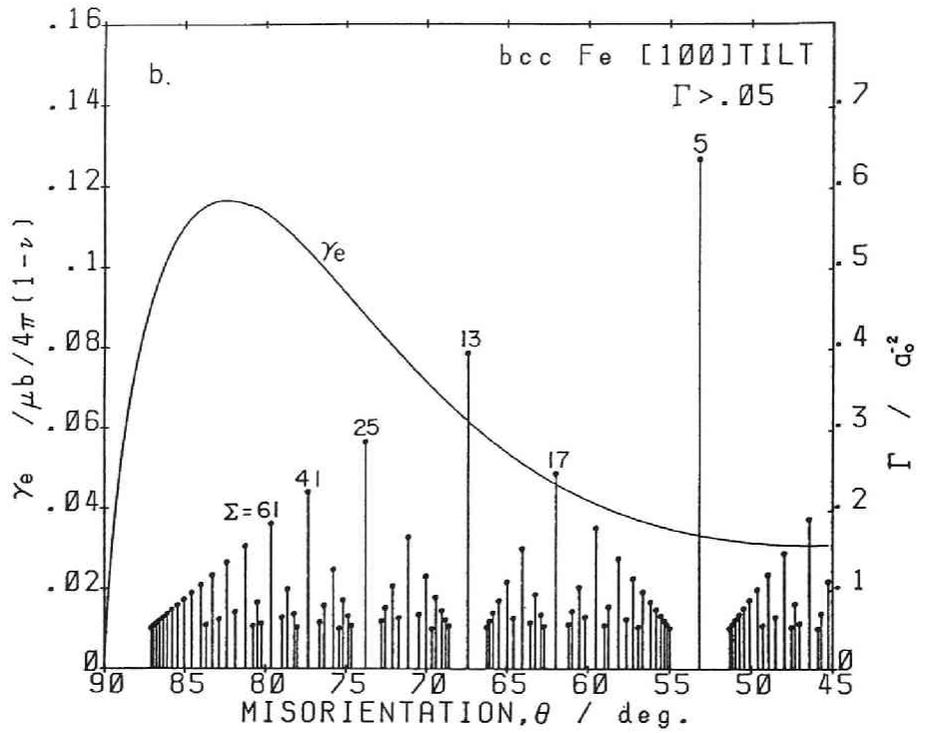


Fig.4-5 Plane density of coincidence site, Γ , and elastic energy, γ_e , in bcc-Fe[100] tilt boundary, a. for $\theta=0^\circ \sim 45^\circ$, and b. for $\theta=45^\circ \sim 90^\circ$.

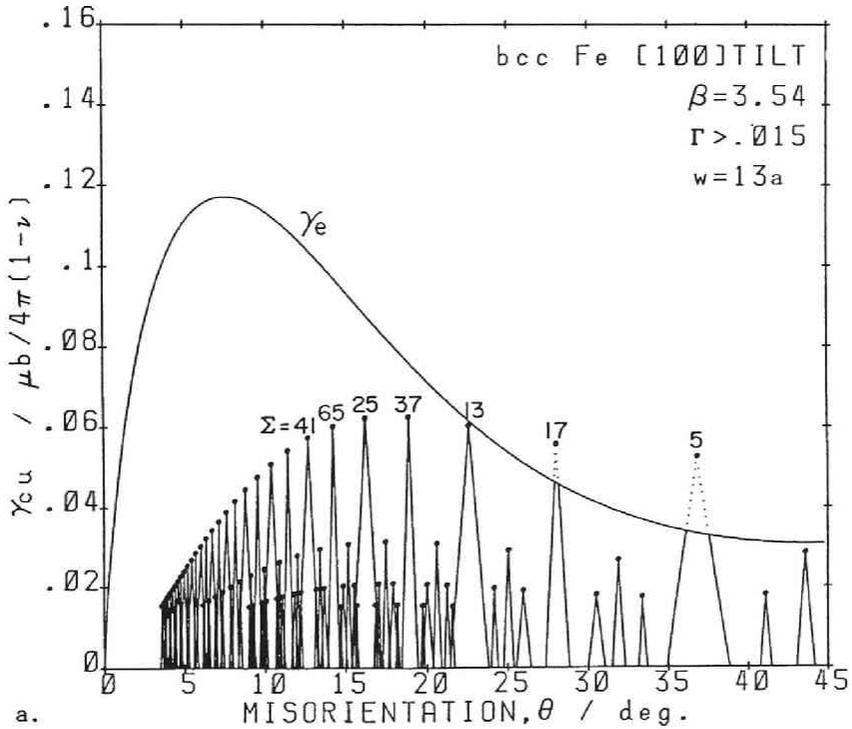
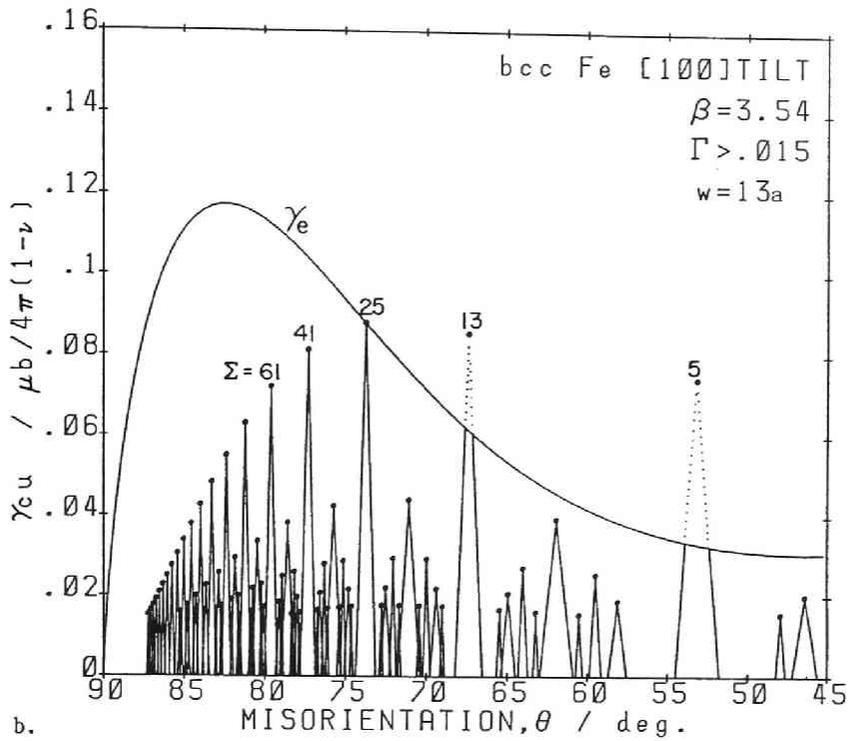


Fig.4-6 Calculated cusp depths, γ_{cu} , and elastic energy, γ_e , in bcc-Fe [100]tilt boundary, a. for $\theta=0^\circ \sim 45^\circ$, and b. for $\theta=45^\circ \sim 90^\circ$.

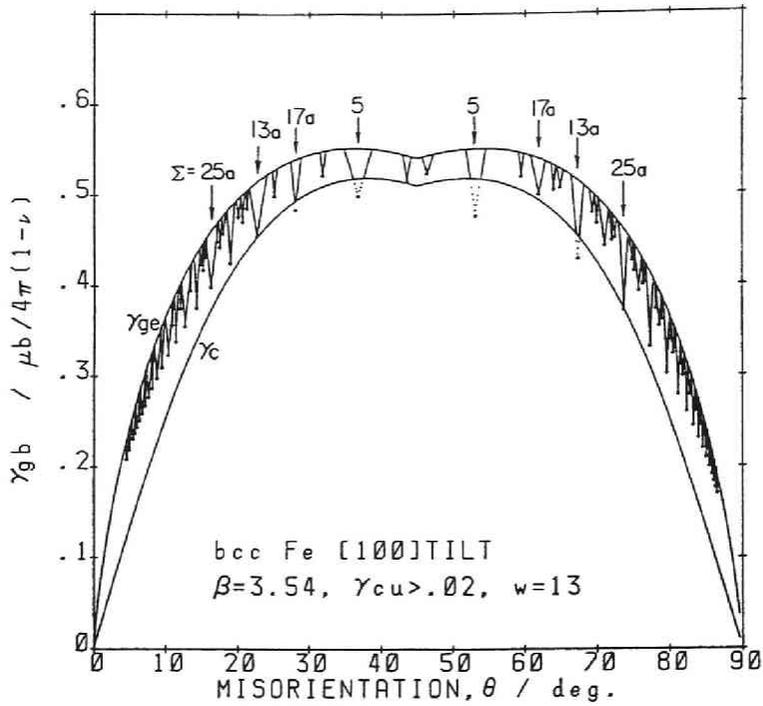


Fig.4-7 Calculated grain boundary energy, γ_{gb} , and core energy, γ_c , in bcc-Fe[100] tilt boundary.

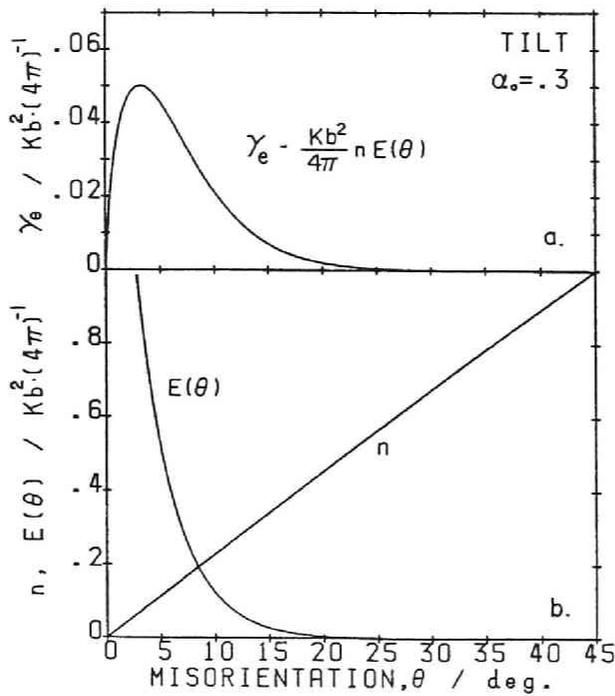


Fig.4-8 a. Elastic energy of grain boundary, γ_e . b. The number of grain boundary dislocations, n , and elastic energy per dislocation, $E(\theta)$, as a function of θ , calculated by using eq. 4-14.

は得られていない。Fig.4-7には $\gamma_{ge}-\gamma_e$ で計算した γ_c の値も同時に示している。エネルギー・カスプの深さはFig.4-6と同じであり、その値が0.02以上のものを示している。高角粒界において、 γ_{ge} の大部分は γ_c で占められ逆に γ_e は相対的に小さくなる。

第4節 考察

対応粒界の構造： すでに述べたように type2 対応粒界において電子顕微鏡による観察は、明らかに1次転位の存在を示している[9,10,33]。構造単位モデルに基づき、Sutton and Vitek の粒界構造の計算結果は、1次転位に相当した構造単位の芯の構造が対応粒界の近傍の回転角において顕著に変化しないことを示している[12]。

[100]ねじり粒界構造の計算機シミュレーションによって Bristowe and Balluffi は $\Sigma 5$ 対応粒界に隣接した方位の粒界構造からのx線回折パターンが、丁度 $\Sigma 5$ の粒界のそれとほとんど変わらないことを見だし、 $\Sigma 5$ の回転角の近傍で転位芯の構造がほとんど変化しないという情報を得た[32]。

Hagege らは、1次転位の歪み場の大きさを電子線回折により調べ、Au[100]傾角粒界の $\Sigma 13$ 対応粒界の歪み場の大きさが時により（おそらく正しい $\Sigma 13$ 対応粒界に近いとき）半減することを見だした[33]。これは、対応粒界において弾性エネルギーが減少するという最も直接的な証拠である。

以上の種々の実験結果はtype2のエネルギー・カスプが転位芯のエネルギーの減少でなく弾性エネルギーの減少により形成されることを支持していると思われる。このモデルの妥当性を検討するためには、さらに対応粒界近傍の回転角における弾性エネルギーの大きさを対応粒界からの方角のずれの関数としてx線あるいは電子線回折などの方法でより直接的に検討することが切望される。

弾性エネルギー： Frank の式[2-5]で示されるように、粒界転位は長範囲の歪み場を持たず、その歪み場の広がり大きさは転位間隔程度の大きさに等しい[33]。従って、転位1個当りの弾性エネルギーの大きさ $E(\theta)$ は、式4-14の[]の中の式で示されるように、回転角が大きくなるにつれて急激に減少する(Fig.4-8)。単位面積当りの転位の数 n は式4-9で示されるように近似的に回転角 θ に比例して増加する。 $E(\theta)$ と n の積で表わされる粒界の弾性エネルギー γ_e は最初増加するが最大値を示したのち減少する。一方、粒界エネルギー γ_{ge} は回転角の増大に対して $\theta > 20^\circ$ 以上ではほぼ一定になり大きく減少することはない(Fig.4-7)。従って、粒界エネルギーから弾性エネルギーを差し引いた転位芯のエネルギーが大角粒界では大きな割合を占め、相対的に弾性エネルギーの割合は小さくなる。同様の結果を van der Merwe や Wolf も得ている[40,41]。すでに前節で述べたようにエネルギー・カスプの深さが弾性エネルギーの大きさに比例し、その深さが低 Σ 値の対応粒界において緩和できる最大値(γ_e)まで弾性エネルギーを緩和しているとすると、対応粒界のエネルギーの深さを回転角に対して示していると考えられる Fig.4-4 の対応粒界における双結晶の形成頻度は弾性エネルギーの大きさを表わしていることになる。Fig.4-4 のヒストグラムの形は Fig.4-8 に示した弾性エネルギーを示す曲線の形と良く一致している。この結果は type2 の対応粒界のエネルギー・カスプが主に弾性エネルギーの緩和により生じる考え方を支持している。

この結果を[100]傾角粒界以外の粒界に対して一般的に考えると、高角より中角粒界の弾性

エネルギーが大きいため中角においてエネルギー・カスプは深くなる。従って、あまりエネルギーが高い粒界より中位のエネルギーを持つ粒界の弾性エネルギーが大きいかを示している。fcc 結晶では面密度の高い(111)や(100)ねじり粒界のエネルギーのレベルは高角においても低いいため、弾性エネルギーの大きさが大きく、これらのねじり粒界のエネルギー・カスプが深くなることを示している。Gleiter らの一連の研究によると、単結晶板上にランダムに並べられた微小単結晶粒が熱処理により再配列した優先方位の出現は、 $\Sigma=5$ や 7 より $\Sigma=9$ や 33 などの高 Σ 値粒界のエネルギー・カスプの深さが深いことを示している。ここに提出したモデルによると、 $\Sigma 5,7$ は高角にあるのに対し、 $\Sigma=9,33$ は中角にあるためエネルギー・カスプの深さが深くなるのがうまく説明することができる。

カスプの最大深さ γ_{em} : 対応粒界において、その弾性エネルギーの全てが緩和されるかどうかは分かっていない。今、緩和できる弾性エネルギーの最大値が存在するとして、それを γ_{em} とする (Fig.4-9)。カスプの最大深さ γ_{em} の大きさは分かっていないが、上で述べた Hagege らの結果はすくなくとも γ_e の半分以上であることを示している。同様に弾性エネルギーの存在を示す耳たぶ状のフリッジ像は対応粒界においても観察されている [9,10]。Sutton and Vitek による粒界構造と静水圧についての計算機シミュレーションによると [42]、深いカスプを作る $\Sigma 11$ (113) 対応粒界でも転位芯の回りに静水圧が個々の原子に働いており、弾性歪すなわち弾性エネルギーの存在が認められる (Fig.5-42 参照)。これは浅いカスプを生じる $\Sigma 9$ (114) や $\Sigma 27$ (115) でももちろん存在している。これらの結果は 1 次転位の弾性エネルギーが対応粒界において完全に緩和されるのではなく、ある値以上には緩和され得ないことを示していると思われる。現在のところ理論的にも実験的にもこの限界深さ γ_{em} は求められていないが定性的には次のように考えられる。対応格子点がない一般粒界では弾性エネルギーの減少(緩和)はないので、対応粒界と一般粒界の違いは、幾何学的には 0-格子点に対応格子点と一致しているかどうかによる。Fig.4-10 は 単純立方格子の粒界の 0-格子点 (○印) と対応格子点 (●印) 並びに転位網を示している。傾角粒界はねじり粒界の A-A' 方向の粒界面を示している。もし対応粒界において対応格子点を含む 1 つの cell の弾性エネルギーのみが減少するとすると、対応格子点のない cell の領域の弾性エネルギーは減少しない。弾性エネルギーが減少する cell の割合は同図 a では半分なので $\gamma_{em}=\gamma_e/2$ となる。一方同図 b では 1/4 になる。傾角粒界では cell の領域の大きさが明確でないが、a. と b. では対応格子点の配置が異なっている。Bcc-Fe のエネルギー・カスプの深さは前節で示したように Fig.4-10 の 2 つの粒界のタイプでその傾向に違いはない。このことは対応格子点は転位の cell の領域を越えて対応格子点のない領域の弾性エネルギーも減少していると考えられる。ここでは単純な仮定として γ_{em} は γ_e に比例していると見なすことにする。

転位芯の半径 r_c : 転位芯の大きさ r_c は粒界エネルギー γ_{ge} や弾性エネルギー γ_e を求めるための重要な因子である。カスプができる最大深さを示す弾性エネルギー γ_e の値 (Fig.4-4) を推定するために用いた r_c の値は、 $\theta=0\sim 45^\circ$ に増加するに従って Fig.4-11 に示すように 1.4b から 1.0b に減少する。小角粒界の r_c は約 1.4b なので孤立した転位芯の大きさ 0.7b-2.0b [26,31] とほぼ一致している。すでに 4.2 節で述べたように $\theta > 10^\circ$ の粒界では転位芯はその相互作用のために弾性歪場にも影響を与えらると思われる。この影響を含めた γ_e を式 (4-14) を用いて求めたために α_c の値は実際の α_c の値より小さめの α_c を用いている。従って、 $\theta=10^\circ$ 以上の高傾角における芯の

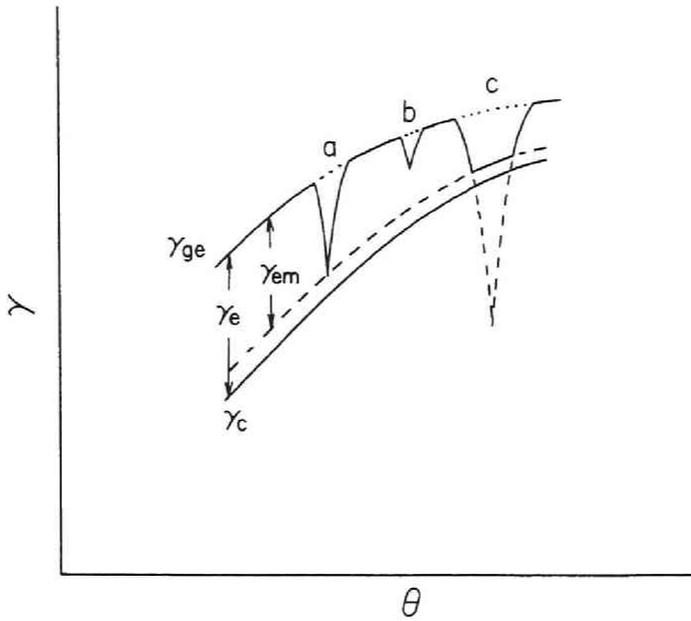


Fig.4-9 Schematic presentation of relationship between cusp depths and elastic energy, γ_{em} , which can be relaxed in elastic energy. Ability which form energy cusp increases in order of b,a,c csl-misorientations.

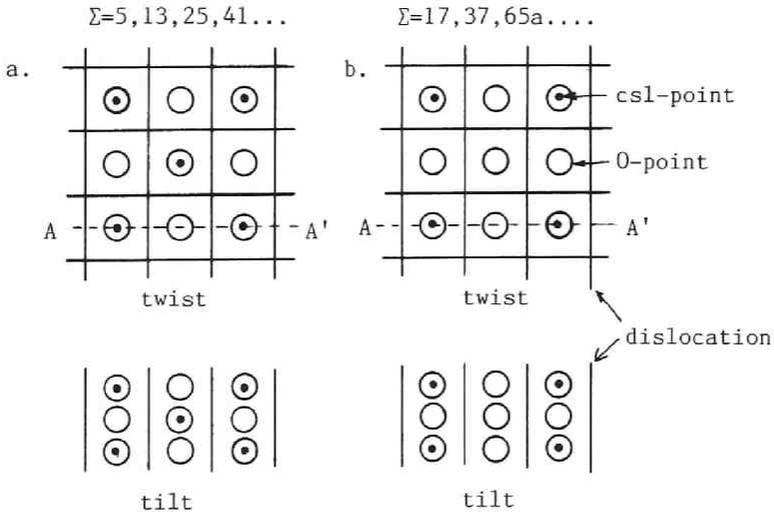


Fig.4-10 0-points, csl-points, and dislocation nets of tilt and twist boundaries in a. $\Sigma=5, 13, 25, 41\dots$, b. $\Sigma=17, 37, 65a\dots$ csl-misorientations for bcc[100]tilt axis.

大きさは Fig. 4-11 の値より小さいと思われる [30]。

カスプを形成する能力 β : bcc-Fe[100] 傾角粒界において対応粒界のエネルギー・カスプの存在が $\Sigma 65a$ や $\Sigma 101a$ などの対応度のあまり高くない粒界にも見いだされることは、bcc-Fe の粒界において、対応格子点のカスプを形成する力 β が大きいことを意味している。一方、MgO[100] ねじり粒界では微小双結晶の生成頻度を示す Fig. 4-12 に見られるように [34]、Fe の粒界に比べて高 Σ 値の対応粒界のエネルギー・カスプの存在は見いだされていないため β の値は小さい。そのうえ $\Sigma 17$ の低 Σ 値のカスプが見いだされないことからイオン結晶では金属と異なり、粒界における、より複雑なイオン間の結合を考慮した粒界構造を考える必要があることを示している。Maurer and Gleiter は Ni-Cu 合金単結晶上の同じ合金単結晶微粒子の再配列を調べ、Ni の濃度が高いと Cu で見いだされていた単結晶粒子の優先配向が減少することを見いだした [35]。この事実は Ni の対応粒界における β の値が大きくて非常に大きな Σ 値のエネルギー・カスプを生じるために優先方位の検出が不可能になると考えることが出来る。

対応粒界の回転角範囲 $\Delta \theta w$: 式 5-13 よりエネルギー・カスプの広がり $\Delta \theta w$ は

$$\Delta \theta w = bs/w = \theta \cdot bs/a \quad 4-16$$

で与えられる。この式は、Brandon のモデル [36] と

$$\Delta \theta w = \theta \cdot \Sigma^{-1/2} \quad 4-17$$

bs が $\Sigma^{-1/2}$ に比例するためよく似ている。bcc-Fe[100] 傾角粒界のエネルギー・カスプの計算に用いた w は 13a なので、 $bs=a$ のとき $\theta = 4.4^\circ$ となる。Brandon の式において通常 θ はこの値より大きい $12^\circ - 15^\circ$ にとられる。これは $\Sigma 3(111)$ や $\Sigma 11(113)$ の type1 対応粒界の小角粒界の形成範囲を $\Sigma 1$ の値と類似していると考えた値である。 $\Sigma 1$ の小角粒界が粒界転位の形成により構成されているのに対し、type2 の対応粒界のカスプの形成は転位が新たに生じるのではなく、すでに存在している転位の緩和していた弾性エネルギーの回復により生じるカスプの広がりを示しているので、この $\Delta \theta w$ は弾性エネルギーが全て回復してしまう角度を表わしている。

ここでは w を一定としたが me を一定とすると中角度の対応粒界は高角度におけるよりも w が大きくなりカスプの中は狭くなる。

第5節 結論

fcc における $\Sigma 3(111)$ や $\Sigma 11(113)$ の深いエネルギー・カスプ以外の浅いエネルギー・カスプの形成は、1次転位の芯のエネルギーの減少でなく弾性エネルギーの緩和によって生じるという考え方を提唱した。この仮定のもとにカスプの深さが弾性エネルギーの大きさと対応格子点密度の積に比例するというモデルを提唱した。弾性エネルギーの対応粒界からの方位のずれによって生じる回復は、2次転位の発生による1次転位の再配列により生じる。カスプの深さは $a^2 \beta \Gamma \text{re}(1-w \Delta \theta / bs)$ で与えられ、カスプの最大深さは弾性エネルギーの大きさを越えない。カスプを形成する能力が大きいきカスプはその頭を切られた皿状になる。このモデルにより、bcc-Fe[100] 傾角粒界

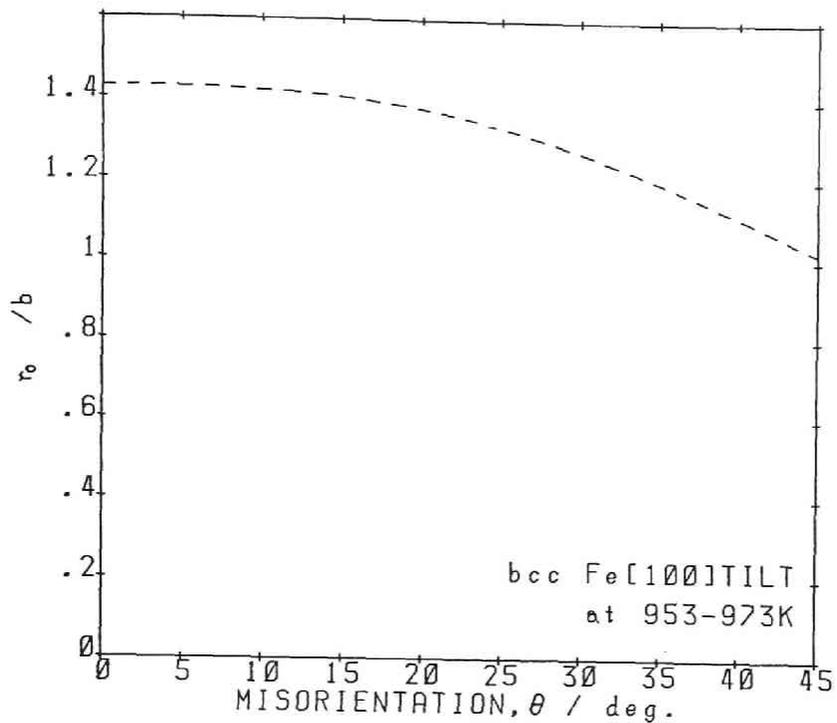


Fig.4-11 Core radius, r_c , of grain boundary dislocation as a function of θ in bcc-Fe[100] tilt boundary calculated by using eq. 4-14 to fit to the line of γ_{em} shown in Fig.4-4.

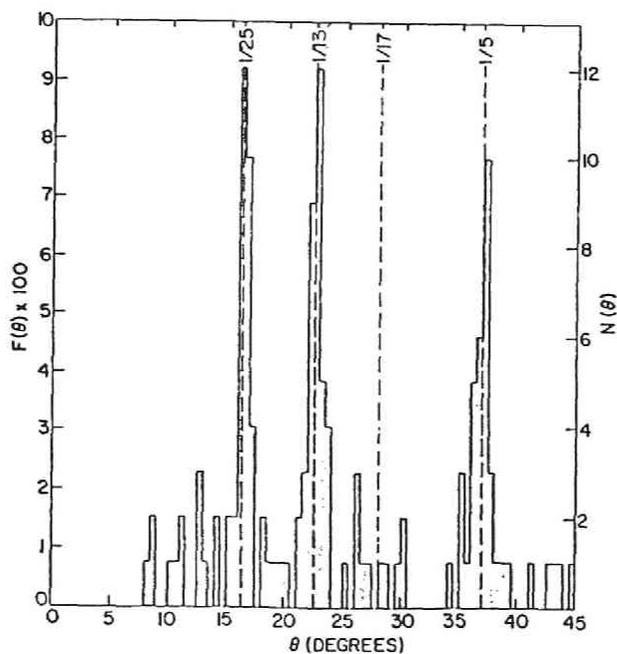


Fig.4-12 Histogram of vapor deposited MgO[100] twist boundary by Chaudhari and Matthews from Ref.[34].

のエネルギー・カスプの深さを良く説明することができた。このモデルよりカスプの広がり範囲を示す Brandon と類似の式を導いた。

高角粒界において粒界エネルギーの大部分は、転位芯のエネルギーで占められ弾性エネルギーの大きさの割合は小さい。従ってこのモデルによると、 $\Sigma 5$ や 29 などの対応粒界は高角にあるため、高い Γ 値を持つにもかかわらずカスプは浅い。一方、中角粒界では弾性エネルギーの大きさは高角よりも大きく、この回転角に存在する $\Sigma=25$ や 41 の対応粒界は緩和できる弾性エネルギーの大きさが大きいために深いカスプを生じることができる。

第4章の参考文献

1. M.L.Kronberg and F.H.Wilson, *Trans. AIME.*, 185 (1949) 501.
2. G.C.Hasson, J.Y.Boos, I.Herbeuval, M.Biscondi and C.Goux, *Surface Sci.*, 31(1972) 115.
3. D.G.Brandon, B.Ralph, S.Ranganathan and M.S.Wald, *Acta metall.*, 12(1964) 813.
4. H.Ichinose, Y.Ishida, M.Mori and M.Hashimoto, *Trans. JIM.*, 24(1983) 349.
5. P.J.Goodhew, ed. by R.W.Balluffi, "Grain-Boundary Structure and Kinetics", ASM., Metal Park, Ohio (1980) 155.
6. G.Herrmann, H.Gleiter and G.Baero, *Acta metall.*, 24(1976) 353.
7. Y.Ishida and T.Yamamoto, *Trans. JIM.*, 18(1977) 221.
8. R.C.Pond and V.Vitek, *Proc. Roy. Soc., London*, A357(1977) 453.
9. W.Krakov, J.T.Wetzel and D.A.Smith, *Phil. Mag.*, A53(1986) 739.
10. F.Cosandey and C.L.Bauer, *Acta metall.*, (1980) 601, *Phil. Mag.*, A44(1981) 39.
11. M.J.Weins, H.Gleiter and B.Chalmers, *J. Appl. Phys.*, 42(1978) 2639.
12. A.P.Sutton and V.Vitek, *Phil. Trans. Roy. Soc., London*, A309(1983) 1, 37, 55.
13. T.Schober and R.W.Balluffi, *Phil. Mag.*, 109(1970) 109.
14. H.J.Frost, F.Spaepen and M.F.Ashby, *Ref(2) 149, Scripta Met.*, 14(1980) 1051., *ibid.*, 16(1982) 1165.
15. M.Koiwa, H.Seyazaki and Z.Ogura, *Acta metall.*, 32(1984) 171.
16. D. Wolf, *J. Physique, Paris* 46(1985) C4-197.
17. R.W.Balluffi and T.Y.Tan, *Scripta Met.*, 6(1972) 1033.
18. D.H.Pumphrey, *Scripta Met.*, 9(1975) 151.
19. W.T.Read and W.Shockley, *Phys. Rev.*, 78(1950) 275.
20. D.Wolf, *Acta metall.*, 32(1984) 245, 735.
21. A.Brockman and R.W.Balluffi, *Acta metall.*, 29(1981) 1703.
22. D.D.Bristowe and A.G.Crocker, *Phil. Mag.*, A38(1978) 487.
23. G.C.Hasson, J.B.Guillot and B.Baroux, *phys.stat.sol. (a)*, 2(1970) 551.
24. W.Bollmann, "Crystal Defects and Crystalline Interfaces", Springer-Verlag, N.Y., (1970).
25. R.W.Balluffi and P.D.Bristowe, *Surf. Sci.*, 144(1984) 28.
26. J.P.Hirth and J.Lothe, *Theory of Dislocations*, J.Wiley, N.Y., (1982).
27. A.P.Sutton and R.W.Balluffi, *Acta metall.*, 35(1987) 2177.
28. H.J.Fecht and H.Gleiter, *Acta metall.*, 33(1985) 557.

29. V.Vitek, *Scripta Met.*, 21 (1987) 711.
30. J.C.M.Li, *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 515.
31. R.M.J.Cotterill and M.Doyama, *Phil. Mag.*, 27 (1973) 1125.
32. P.D.Bristowe and R.W.Balluffi, *Surf. Sci.*, 44 (1984) 14.
33. S.Hagege, C.B.Carter, F.Cosandey and S.L.Sass, *Phil. Mag.*, A45 (1982) 723.
34. D.Chaudhari and J.W.Matthews, *J. Appl. Phys.*, 42 (1971) 3063.
35. R.Maurer and H.Gleiter, *Scripta Met.*, 19 (1985) 1009.
36. D.G.Brandon, *Acta metall.*, 14 (1966) 1479.
37. C.D.Dunn, F.Daniels and M.J.Bolton, *Trans AIME.*, 188 (1959) 1245.
38. Y.Ishida and D.McLean, *Phil. Mag.*, 27 (1973) 1125., 30 (1974) 453.
39. D.Wolf, *Acta metall.*, 37 (1989) 1983, 2023.
40. J.H.van der Merwe, *Proc. Phys. Soc.*, 63A (1950) 616.
41. D.Wolf, *Scripta Met.*, 23 (1989) 1713.
42. A.P.Sutton and V.Vitek, *Phil. Trans. Roy. Soc., London*, A309 (1983) 1.

第5章 Al の [100], [110], [111] を回転軸とする対称傾角粒界ならびにねじり粒界のエネルギー

第1節 緒言

粒界エネルギーの測定は、粒界構造を説明する転位モデルの導入に伴い数多く行われ、そのエネルギーが回転角 θ と共に大きくなる小角粒界の存在を明かにした [3, 12, 13]。測定された小角粒界のエネルギーは、転位モデルに基づいて Read and Shockley により導かれた次式により良く説明することができる [1, 12-20]。

$$\begin{aligned} \gamma_{gb} &= E_0 \theta (A - \ln \theta) & 5-1 \\ E_0 (\text{tilt}) &= \mu b / 4\pi (1 - \nu), \quad E_0 (\text{twist}) = \mu b / 2\pi \\ A &= 1 + \ln (b / 2\pi r_0) \end{aligned}$$

ここで μ 、 ν は剛性率とポアソン比、 b は粒界転位のバーガース・ベクトルである。しかしながら、計算から予測される E_0 の値は実験値と必ずしも一致しない [14]。例えば、[100] 傾角粒界の小角領域の $\theta = 0^\circ$ と 90° 側は同じ回転角で粒界面の方位が 45° 異なる粒界を意味している。そのため両方の小角粒界を構成する転位のバーガース・ベクトルは各々 $a\langle 100 \rangle$ と $a/2\langle 110 \rangle$ となり大きさが $1/2$ 倍異なるが両者の粒界エネルギーに大きな違いはない [14]。同じく、ねじり粒界のエネルギーは式 5-1 から分かるように A の値が同じであるとき傾角粒界の $2(1-\nu) \sim 1.3$ 倍になるはずであるが、むしろ、ねじり粒界の方が傾角粒界に比べかなり小さくなる [14]。式 5-1 は粒界エネルギーの中の弾性エネルギーを示しており、式 5-1 で粒界エネルギーを表わすためには転位芯のエネルギーやエントロピー項を加えなければならない。 A の大きさや転位芯のエネルギーは、回転角が大きくなり転位芯同志が接近するとその影響を受け変化する。これらも考慮した計算は現在までできていない。一方、電子計算機による数値計算によっても体積項の評価や、ポテンシャルの選定、原子位置の緩和の十分さ、温度の考慮など難しい問題があり [36]、実際の粒界エネルギーを十分評価できるレベルに至っていない。従って、現在のところ粒界エネルギーの大きさを知るためには実際に測定する必要がある。

これまでに測定された粒界エネルギーは Table 5-1 に示すようにいくつかの材料について行われている。Al については Hasson and Goux による三重結晶を用いた [100], [110] 傾角粒界のエネルギーの測定結果があり [4]、 $\Sigma 3$ (111), $\Sigma 11$ (113) の対応粒界における顕著なエネルギー・カスプの存在を初めて明らかにした。しかしながら、三重結晶のうちランダム粒界の方位関係が明かではなく、その粒界エネルギーが一定とは考えられないので定性的な傾向は得られているが、より定量的な測定値でない。その他の [111] 傾角粒界や、[100], [110], [111] ねじり粒界の測定結果は少ない。

電子顕微鏡による粒界観察によって粒界 2 次転位は少なくとも $\Sigma 53$ 以下の対応粒界において観察されており [75]、対応粒界においてエネルギーにカスプが存在することの間接的証拠になっている。単結晶板上にランダムに置かれた多数の微小単結晶の熱処理による優先配向の実験は Cu, Ag, Au, Ni などにおいて行われており、 $\Sigma = 5, 7, 9, 11 \dots 33, 43, 83$ など小さな Σ 値から、かなり大きな Σ 値までのエネルギー・カスプの存在の可能性を示している [6-9, 39-41]。これらの実験結果は $\Sigma 5, 7$ のような高い対応度を示す粒界のカスプの深さがむしろ $\Sigma 17$ や $\Sigma 33$ よりも浅いことを示しており、カスプの深さを説明するモデルが求められている [28, 33]。この実験方法において、粒界面が

Table 5-1 Rotation axes and materials used for boundary energy measurement by the dihedral angle method

Rotation Axis	Material	Tilt Boundary		Twist Boundary	
		Crystal	Ref.	Crystal	Ref.
[100]	Ag	bi	16		
	Al	tri	4		
	Cu	bi	14	bi	14,22
	Fe3Si	bi	3		
	Ge	tri	15	tri	15
	Pb	tri	11,12		
	Sn	tri	13		
	AgCl	bi	17		
	KCl*			bi	19
	NaCl	tri	18		
	NiO	bi	20,35		
[110]	Al	tri	4		
	Bi	bi	23		
	Cu	bi	57	bi	57
	Fe3Si	bi	3,24		
	AgCl	bi	17		
	NiO	bi	21		
[111]	Ge	tri	15		
	Pb	tri	25		
	Si			bi	26
	AgCl	bi	17		

bi: bicrystal, tri: tri-crystal

* measurement of fracture energy.

基板に平行である保証はないので、ねじり粒界が傾角成分を含んでいるかどうか分からないし、傾角粒界は種々の粒界面方位をもつ非対称傾角粒界になっている恐れがある。結晶配向の測定にはx線が用いられているが、この方法によると回折されたx線の強さはカスプの深さよりも広がりの方の大きさを示すことが指摘されている[28]。同様の実験において、微小単結晶を直接電子顕微鏡で観察した結果は、微小単結晶の回転は正しい対応粒界の回転角まで回転せず途中で止まったり対応粒界を通り過ぎてしまう単結晶粒が存在することから、カスプの深さはかなり浅いと考えられている(Fig.5-12参照)[38]。しかしながら、用いた微小単結晶の大きさは約40~60nmの範囲にあり、2次転位の間隔10~25nm[37]を考慮すると1つの微結晶の作る粒界には2本ぐらいいか2次転位が存在しなくなり、微結晶を動かす駆動力となる転位の消滅[42]やカスプにおける粒界エネルギーの勾配[6]が十分働いていないことも考慮しなければならない。

気相から成長した微細双結晶の成長頻度の回転角依存性の実験は MgO[43,44], CdO[43],

Fe[5]について行われており、MgO, CdO [100]ねじり粒界では $\Sigma=25, 13, 5, 17$ の対応粒界において顕著な優先成長を示している。頻度の大きさは成長速度などの実験条件に左右されて明確でないが必ずしも Σ 値の順序になっていない。Fe[100]非対称傾角粒界については第4章に示したように $\Sigma=5, 17, 13, 37, 25, 41$ などの対応粒界において優先成長を示している。生成頻度は Σ 値の大きさによらず $\Sigma=5, 17$ より $\Sigma=37, 25, 41$ の方が大きく、中回転角に近い粒界ほどカスプが大きくなる傾向の可能性を示している。この傾向が対称傾角粒界や他の回転角の粒界や他の材料においても見られる一般的な傾向かどうかは明らかになっていない。

以上の種々の実験事実はエネルギー・カスプの存在を間接的に示唆しているが、直接的にエネルギー・カスプの存在ならびにカスプの深さ、広がりをも明らかにするためには双結晶あるいは三重結晶を用いた粒界2面角の測定による方法を用いなければならない。Table5-1に示した各実験の中で、Alの $\Sigma 3$ (111)と $\Sigma 11$ (113)の深いカスプの存在[4]は、回転微結晶法による実験結果[6, 7]とよく一致している。しかしながら、Pb $\Sigma 5$ (013)[11], $\Sigma 7$ (123)[25], Cu $\Sigma 11$ (332)[27], FeSi $\Sigma 51$ (551), $\Sigma 19$ (331), $\Sigma 9$ (221)[24]の比較的深いカスプの存在は他の多くの双結晶の実験では観察されず実験結果の一致が見られていない。又、回転微結晶法による結果とも一致しない。最近MoriらによるCu[100]ねじり粒界における粒界2面角の測定結果[22]は、 $\Sigma=5, 13, 17, 29, 41$ にカスプの顕著な存在を示しており、カスプの深さも深い。この結果は他のCuのねじり粒界の測定結果と一致していない(Fig.5-12参照)。さらにカスプが存在することは回転微結晶法の結果[6, 7]と一致しているが得られたカスプの深さが深いことについては一致していない。Moriらの結果においてもカスプの深さは Σ 値によっていない。 $\Sigma 25$ 対応粒界において、これまでに粒界転位が観察されているにもかかわらず[37]この実験ではカスプが見いだされていない。Moriらはこの点についてカスプの存在が Σ 値によらないとの考えを述べている。この点については粒界転位が観察されている対応粒界の角度範囲は約 $\pm 0.5^\circ$ であり、2面角測定に用いている双結晶の望ましい方位からのずれについて慎重に考慮しなければならない。

以上まとめるとエネルギー・カスプについて明らかにしなければならない次のような問題があることが分かる。

1. エネルギー・カスプの存在の確認
2. エネルギー・カスプの深さと広がり
3. エネルギー・カスプの存在と2次転位との関係
4. エネルギー・カスプの形状とカスプに対する Σ 値や Γ 値など対応粒界モデルとの関係

これらのうち3., 4.についてはこれまでカスプを説明する十分な考え方がなかったため、新しい仮説を第4章で提唱した。ここでは1., 2.についてAl[100], [110], [111]を各々回転軸とする対称傾角粒界ならびにねじり粒界についてエネルギーを測定し、カスプの存在ならびに深さと広がりを明かにする。これらの実験結果について、第4章で示したモデルの妥当性を検討する。併せて一般粒界エネルギーについても考察する。なお実験方法については既に第2章で述べた通りであり用いたAlの純度は5NAと5NBを区別せずに用いている。

第2節 [100]対称傾角粒界並びにねじり粒界

2.1 実験結果

1. Al[100]傾角粒界

Fig. 5-1 は Al [100]対称傾角粒界の測定された2面角, α の値を回転角, θ に対して示している。なお, θ は両結晶の[100]方位のなす角で示している。ほぼ $\theta=0^\circ \sim 20^\circ, 70^\circ \sim 90^\circ$ が小角粒界にあたる。 $\theta=20^\circ \sim 70^\circ$ では粒界エネルギーの値はほぼ一定である。エネルギーの値はほぼ 45° に対して対称で、幾分 $\theta=45^\circ \sim 90^\circ$ 側の方が高い値を示している。ここで粒界のバーガース・ベクトルについて述べると、 $\theta=0^\circ \sim 45^\circ$ 側は $\{100\}$ s対称傾角粒界であり、公式のバーガース・ベクトルは $a\langle 100 \rangle$ である。一方 $\theta=45^\circ \sim 90^\circ$ 側は $\{110\}$ s対称傾角粒界であり公式のバーガース・ベクトルは $a/2\langle 110 \rangle$ である。従って式5-1 が小角粒界において成り立っているとすると $\theta=0^\circ \sim 20^\circ$ の方が $\theta=45^\circ \sim 90^\circ$ よりも粒界エネルギーは大きくなるはずであるが実際はその反対になっている。粒界エネルギーの最大値は $\gamma_{gb}/2\gamma_{sl} \sim 0.92$ であり、 $\gamma_{sl} = 205 \text{mJm}^{-2}$ とすると(後述する) γ_{gb} の最大値は約 $375 \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ である。

エネルギー・カスプは $\Sigma 13$ 対応粒界に浅いカスプが明確に見られ、 $\Sigma 5$ にはさらに浅いカスプらしきものが見られる。測定点が込み入っていてわかりにくいので $\theta=0^\circ \sim 45^\circ$ と $45^\circ \sim 90^\circ$ に分けて示す(Fig. 5-2a, b)。図の上方に記された Σ 値は 200 以下のものについて示している。長い線が $\Sigma 100$ 以下、短い線が $\Sigma=100 \sim 200$ を意味している。詳しい θ と Σ 値の関係については第2章の終りに示した。小角粒界の $\theta=0^\circ \sim 6^\circ$ の範囲には $\Sigma 200$ 以下の対応粒界はなく測定されたエネルギーは一般粒界の値を示していると考えられる。 $\theta=10^\circ$ 以上での回転角では測定点は同じ回転角でも広がりをもって分布しているように見える。しかしながら、 $\Sigma 13$ では、他の回転角の粒界に比べてエネルギーが低く、エネルギー・カスプの存在を示しており、しかもそのカスプの広がり広い。対応粒界の回転角は互いに接近しており、もしカスプが重なり合うことになれば、双結晶の方位が本当に正しくできていると、求められるエネルギーは全てカスプのエネルギーとなり対応粒界でない一般粒界のエネルギー γ_{ge} の値を求めることはできない。ここでは同じ回転角に在りながら、分布している点のエネルギーの高い値を仮に γ_{ge} と仮定することにする。図中の実線は $\theta < 6^\circ$ の値をこの仮定をもとに高回転角側へ延長したものである。従って、この実線より低いエネルギーの測定値はエネルギー・カスプの曲線上にあることを示していることになる。大きな Σ 値の対応粒界の存在を分離できるほど双結晶の方位の精度は良くないので、あまり大きな Σ 値の対応粒界の存在については、その有無を問題にすることはできないが、 $\Sigma=5, 17, 13, 25, 41$ を始めとして $\Sigma=65, 53, 85$ などのかなり大きな Σ 値の対応粒界においてエネルギー・カスプの存在が認められる。カスプの深さは大角粒界より中角粒界の方が深くなっている。なお小角粒界とは対称傾角粒界 $\theta=0^\circ$ ならびに 90° の近くの回転角のことを意味しており単に回転角の値が小さいという意味ではない。ならびに大角粒界も同様の意味で用いている。

2. Al[100]ねじり粒界

Fig. 5-3 にAl[100]ねじり粒界の2面角の測定結果を示す。一般粒界のエネルギーの大きさは、傾角粒界の $\gamma_{ge}/2\gamma_{sl}=0.92$ に比べてねじり粒界では低く0.80であり、その比は $0.8/0.92=0.87$ である。本来、粒界エネルギーの弾性論より期待される値は傾角粒界よりねじり粒界の方が大きくなる(式5-1)はずであるが逆になっている。これと同じ結果はCuの傾角粒界とねじり粒界におい

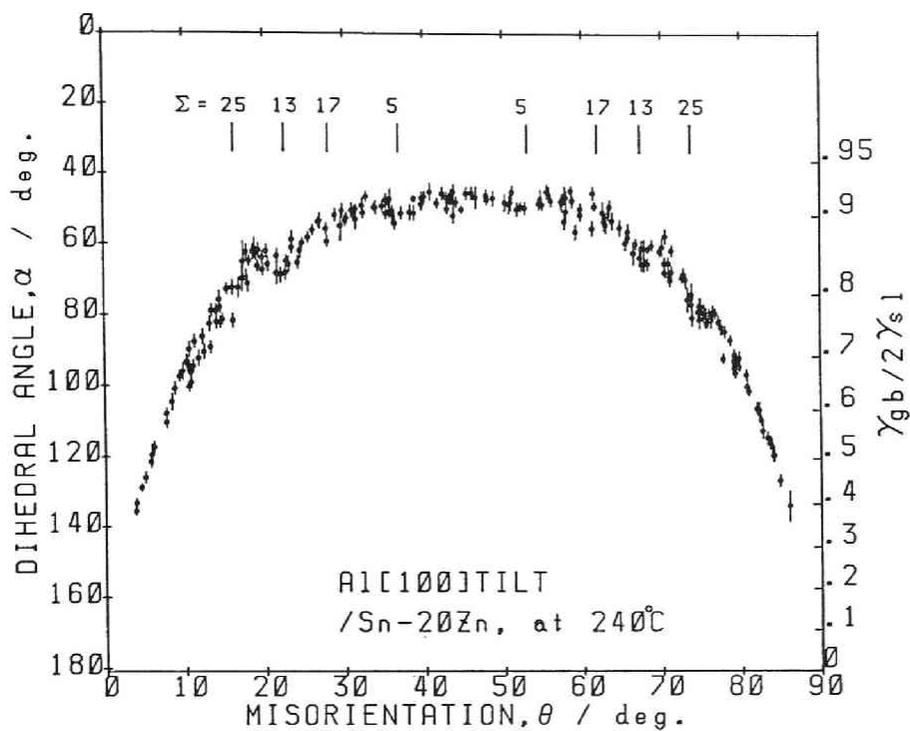


Fig.5-1 Dihedral angle, α , as a function of misorientation, θ , for Al[100]tilt boundary.

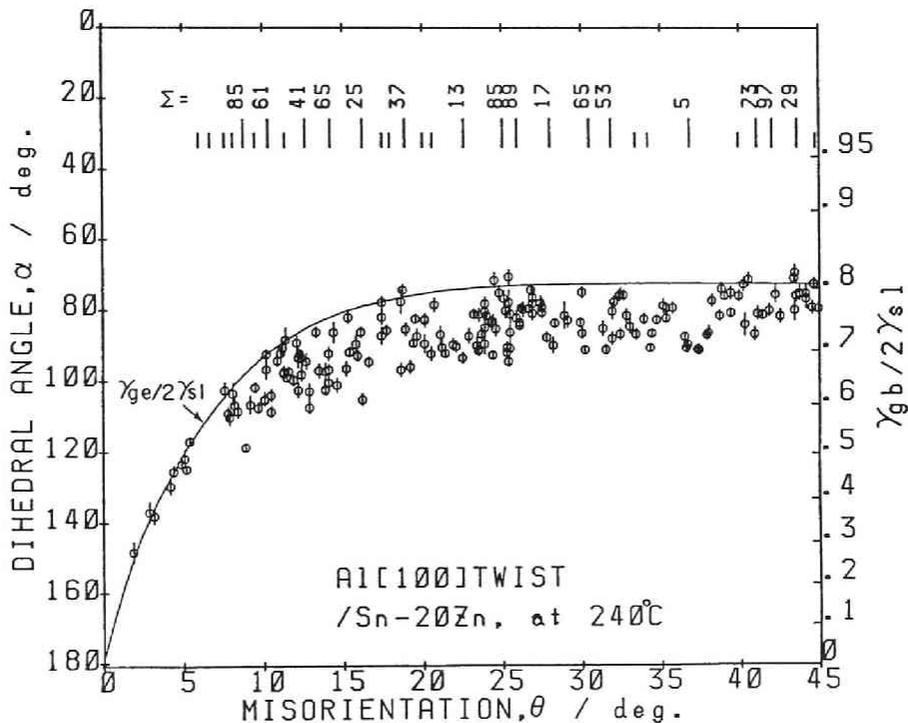


Fig.5-3 α and $\gamma_{ge}/2\gamma_{sl}$, as a function of θ for Al[100]twist boundary.

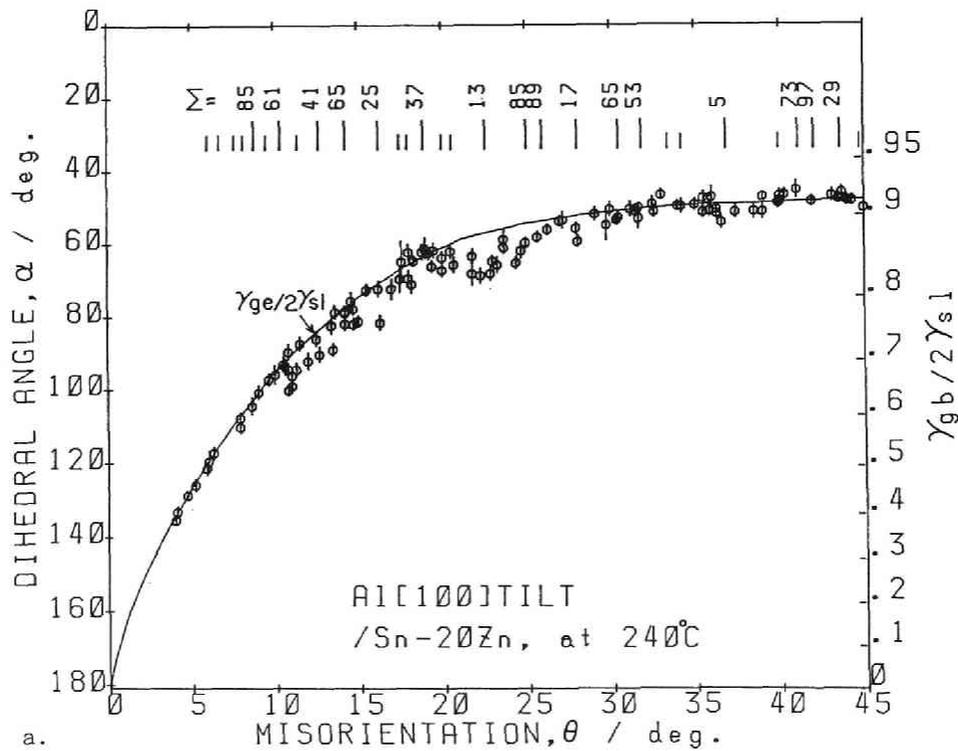
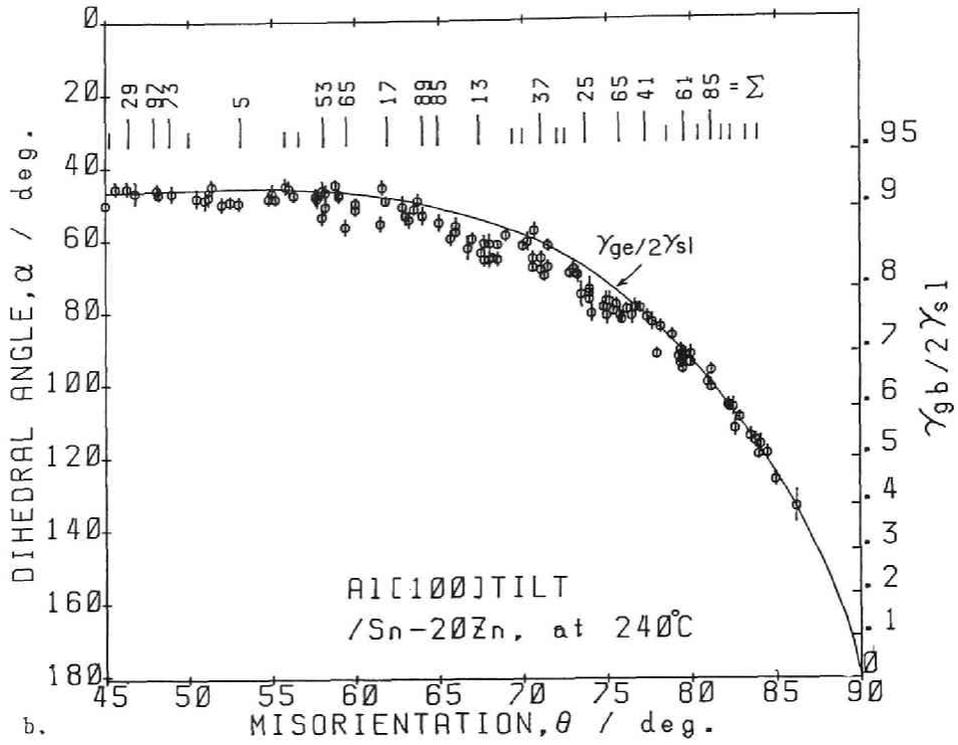


Fig.5-2 α and general boundary energy, $\gamma_{gb}/2\gamma_{sl}$, as a function of θ for Al[100], a. $\theta=0^\circ \sim 45^\circ$ and b. $\theta=45^\circ \sim 90^\circ$ tilt boundaries.

でも見いだされており、その比は 0.84 であり [14]、本実験の結果よりもさらにねじり粒界のエネルギーは低い。ねじり粒界のエネルギーは傾角粒界に比べて常に低い分けでなく、次の 5.3 節で述べる [110] ねじり粒界の場合は低くならず、粒界面が (100) 面であることに関係していることを示している。傾角粒界と同じく、小角粒界から延長された実線は対応粒界でない一般粒界のエネルギー γ_{ge} を仮定したものである。この実線より下側にある点はエネルギー・カスプを表わしていると考えられる。

カスプの深さは傾角粒界と比べてかなり深い。カスプは $\Sigma 29$ を除いて $\Sigma=5, 13, 17, 25, 37, 41, 65$ を始め、 $\Sigma=53, 65, 85, 89$ などの大きな Σ 値まで存在を示している。 $\Sigma 29$ については、おそらく用いた双結晶の望ましい方位からのずれが大きき、本来存在しているカスプを見いだすことが出来なかったものと思われる。カスプの深さは低角度ほど深くなっている。カスプの広がりには隣あった対応粒界のカスプとの分離が悪く、カスプ同志が重なり合った形を示しているため明確でないが、傾角粒界よりも Σ 値の大きいカスプの存在が見られる。例えば、カスプの広がりには $\Sigma 5$ では $\pm 2^\circ \sim 3^\circ$ と深さに比べて広く、浅い凹みになっており、 $\Sigma 5$ や $\Sigma 13$ のカスプは頭を切られた形を示している。この結果は第 4 章で述べた浅いエネルギー・カスプの生成が弾性エネルギーの減少によることを示している。

2.2 浅いエネルギー・カスプのモデルによる検討

1. 粒界の弾性エネルギー

第 4 章で提唱したモデルによると、エネルギー・カスプは対応粒界において 1 次転位の弾性エネルギーが緩和することによって生じる。ここで 1 次転位は粒界の構造を形成する基準構造の粒界転位を意味している。従って、このモデルによると、カスプの深さは弾性エネルギーの大きさに比例するはずである。第 4 章で述べたように弾性エネルギーは高角粒界では中角粒界に比べて小さくなるので、 5° 以下の小角粒界をのぞき高角度ほどカスプの深さは浅くなることになる。

Fig. 5-4a, 5a は $\theta=0^\circ \sim 45^\circ$ について γ_{ge} から測定値 γ_{gb} を差し引いた値をカスプの深さを示すエネルギー γ_{cu} として求めたものである。

$$\gamma_{cu} = \gamma_{ge} - \gamma_{gb}$$

5-2

カスプの深さは $\theta=30^\circ \sim 45^\circ, 45^\circ \sim 60^\circ$ の高角度で浅く、 $\theta=10^\circ \sim 30^\circ, 60^\circ \sim 80^\circ$ の中角度で深いことが分かる。この傾向は第 4 章で示したように bcc-Fe[100] 傾角粒界を有する微結晶の生成頻度を示す傾向と同じであり (Fig. 5-10)、第 4 章で提唱したようにカスプの形成が弾性エネルギーの対応粒界における緩和によって生じることを示唆している。その上、 $\Sigma 5$ のカスプは浅いが幅は広く、 $\Sigma 5$ (013) $\theta=36.9^\circ$ では $-1.5^\circ \sim +2.5^\circ$ 、 $\Sigma 5$ (012) $\theta=53.7^\circ$ では $\pm 2.7^\circ$ ぐらいに広がっている。すなわち、 $\Sigma 5$ や $\Sigma 13$ のカスプの形はカスプの頭が Fig. 4-2 に示したように切られた形を示しており、もはやカスプでなく、単なる凹みになっている。(カスプは元来 2 つの曲線が鋭角になるように交わった尖った先端を示す言葉であり、頭が切れてしまえばもはやカスプと呼べなくなるが今後もカスプという言葉を使用する。) このこともカスプの最大深さが弾性エネルギーの大きさに限られる証拠を示していると思われる。

得られたカスプは高角粒界ほど浅く、第 4 章で提唱したモデルを支持していると思われる。

カスプの深さは弾性エネルギーに比例するが、その最大深さは分かっていない。Sutton and Vitek による計算機シミュレーションの結果 [90] は、対応粒界においても芯の外側に位置すると考えられる原子に静水圧が存在することを示している。粒界転位の電子顕微鏡による観察は丁度対応粒界の回転角においても1次転位（格子転位）の弾性歪場の存在を示す耳たぶ状のフリンジ像を示している。これらの結果は対応粒界においても完全には1次転位の弾性エネルギーは緩和されないことを示している。この量は明確にされていないが Hagege らは Cu [100] 傾角粒界において $\Sigma 13$ 対応粒界の歪場の大きさが半分に減る場合のあることを見いだしており [74]、又、 Al_2O_3 においても粒界の性格は明かでないが同様に歪場の大きさが半分に減少する場合のあることを見いだされている [92]。従って、これらの結果は対応粒界において弾性エネルギーは少なくとも半分以上は緩和されることを示している。

ここでは第4章にならって緩和しうる弾性エネルギーの最大値を γ_{em} とする。Fig. 5-4a に示したカスプの深さは高角粒界ほど浅いことから、カスプの最大値を通る曲線は γ_{em} を示していると考えられる。同図に示した実線 γ_{em} はカスプの最大値を通るように求めたものである。

2. カスプの深さと広がり

第4章に示したモデルによるカスプの深さは対応粒界において次式で与えられる。

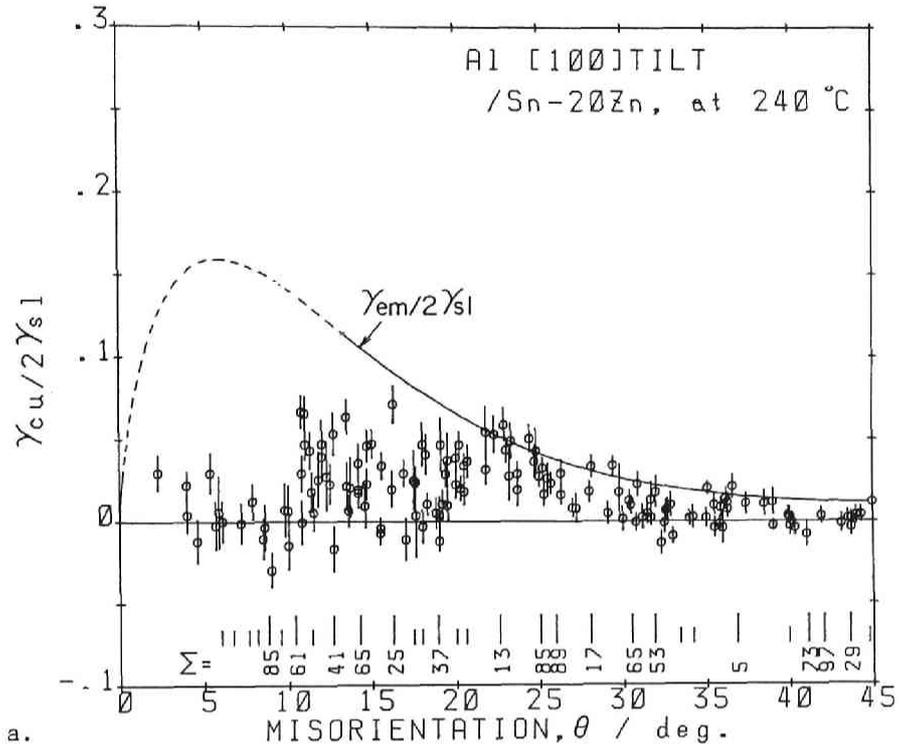
$$\gamma_{cu} = a^2 \beta \Gamma \gamma_{el} (1 - w \Delta \theta / bs) \quad 5-3$$

ここで Γ は対応格子点の面密度、 β は対応格子点当りの弾性エネルギー γ_{el} を減少させる能力を示す係数、 $\Delta \theta$ は対応粒界からのずれ、 bs は、ずれを補うために発生した2次転位のバーガース・ベクトル、 w は1つの2次転位を生み出すことによって生じた1次転位の再配列の領域の大きさを示している。カスプの最大深さは $a^2 \beta \Gamma \gamma_{el}$ で与えられ γ_{em} を越えない。 Γ と bs は対称傾角粒界の粒界面の指数を $\{0kl\}$ とすると第2章に示したように与えられる。 bs は転位間隔から求められた測定値と良く一致している [72, 75, 76, 80]。例外もあり $\Sigma 25$ のねじり粒界では $a/50 \langle 017 \rangle$ でなく $a/25 \langle 017 \rangle$ になっている [37]。 $\Sigma 31$ 以上についてはあまりよく分かっていない。

Fig. 5-4b は $\theta = 0^\circ - 45^\circ$ における各対応粒界における Γ 値を示している。上の表から分かるように分母の値は傾角では $(k^2 + l^2)$ の平方根になっているので相対的にねじり粒界に比べ大きい。その結果、傾角粒界では大きな Σ 値の対応粒界でも、 Γ の値は比較的大きな値を示す。同図中に示した曲線 γ_{el} は同図 a に示した γ_{em} を $\gamma_{em} = \gamma_{el}$ と仮定して示したものである。

上の式5-3 からカスプの深さを求めるためには β を定めなければならない。第4章のモデルでは β に対する考え方を与えていない。ところで対応粒界において緩和しうる弾性エネルギーの最大値まで丁度緩和している対応粒界があればそれが β を与えていることになる。エネルギー・カスプの測定値は、同図aによると傾角粒界では $\Sigma = 65, 85$ のような Γ 値の小さな対応粒界でもカスプの深さは γ_{em} に達するまで深くなっている。ここでは $\Sigma 65 (079) \theta = 75.75^\circ$ のカスプが丁度 $a^2 \beta \Gamma \gamma_{el} = \gamma_{em}$ になるように β を仮に定めると $\beta = 1/0.175 = 5.7$ が得られる。

カスプの幅は w により決まる。 $\Sigma 5$ のカスプの広がりはずでに述べたように同図 a よりほぼ $\pm 2.5^\circ$ ぐらいと思われる。従って式5-3 において $\gamma_{cu} = 0$ とすると、 $w = bs / \Delta \theta \sim 10$ となる。Fig. 5-4c は以上の各値を用いて得られた γ_{cu} を示している。ここで \bullet 印は γ_{cu} が γ_{el} より大きくなるとして上式より仮想的に求まるカスプの深さである。計算結果は同図a の測定値とよく一致



a.

Fig.5-4 a. Energy cusp depth, $\gamma_{cu}/2\gamma_{sl}$, and elastic energy, $\gamma_{em}/2\gamma_{sl}$, that can be relaxed in elastic energy, b. Γ values and elastic energy, and c. calculated energy cusp depth as a function of θ for Al[100] $\theta=0^\circ \sim 45^\circ$ tilt boundary.

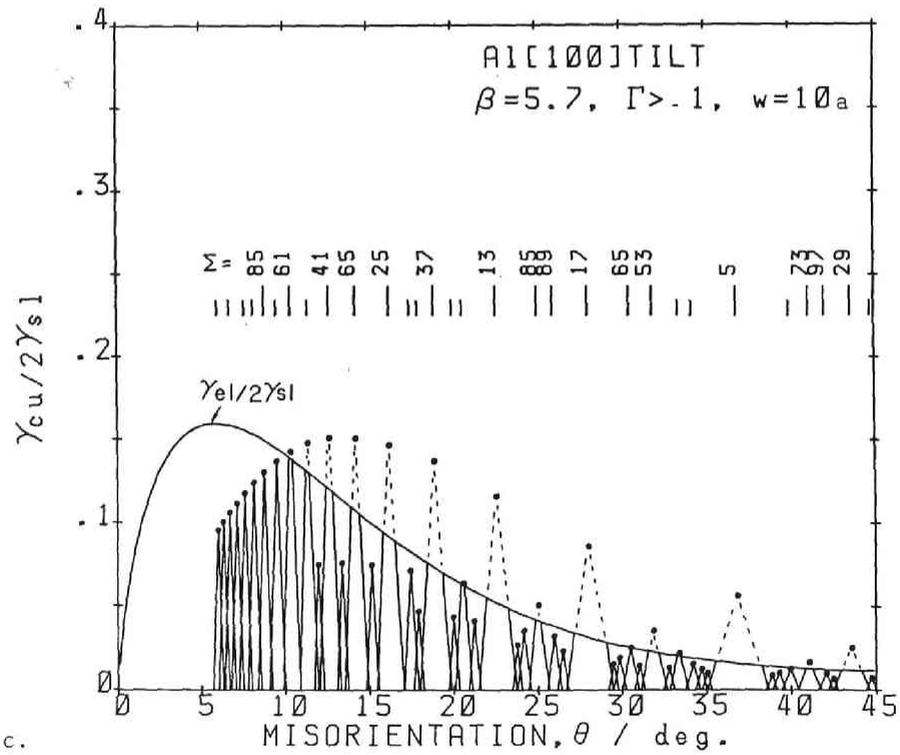
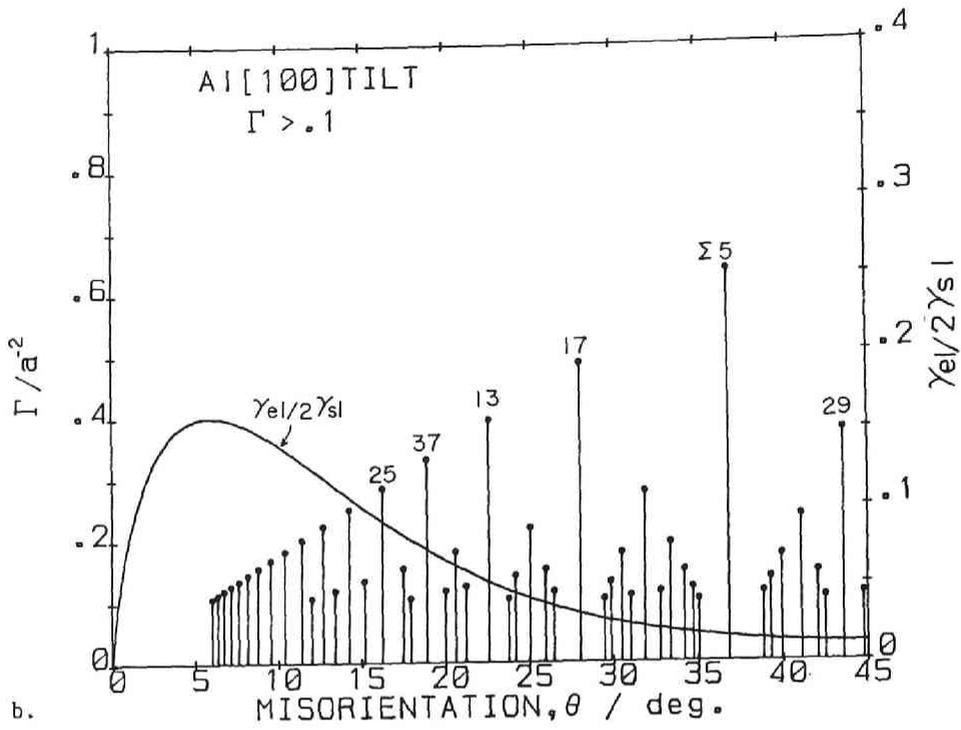


Fig. 5-4 continued.

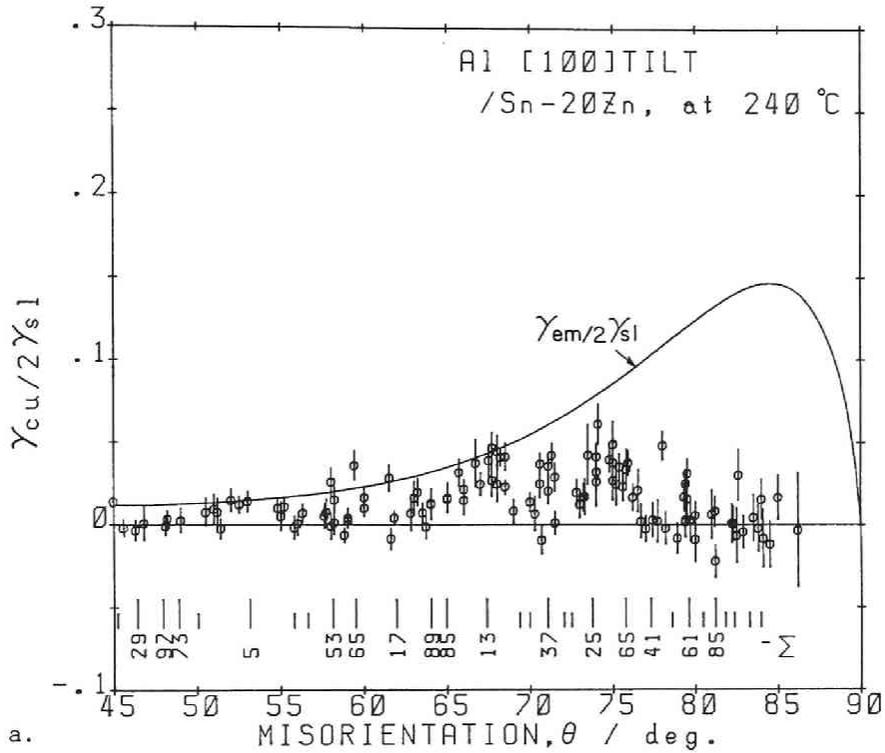


Fig.5-5 a. Energy cusp depth, $\gamma_{cu}/2\gamma_{sl}$, and elastic energy, $\gamma_{em}/2\gamma_{sl}$, that can be relaxed in elastic energy, b. Γ values and elastic energy, and c. calculated energy cusp depth as a function of θ for Al[100] $\theta=45^\circ \sim 90^\circ$ tilt boundary.

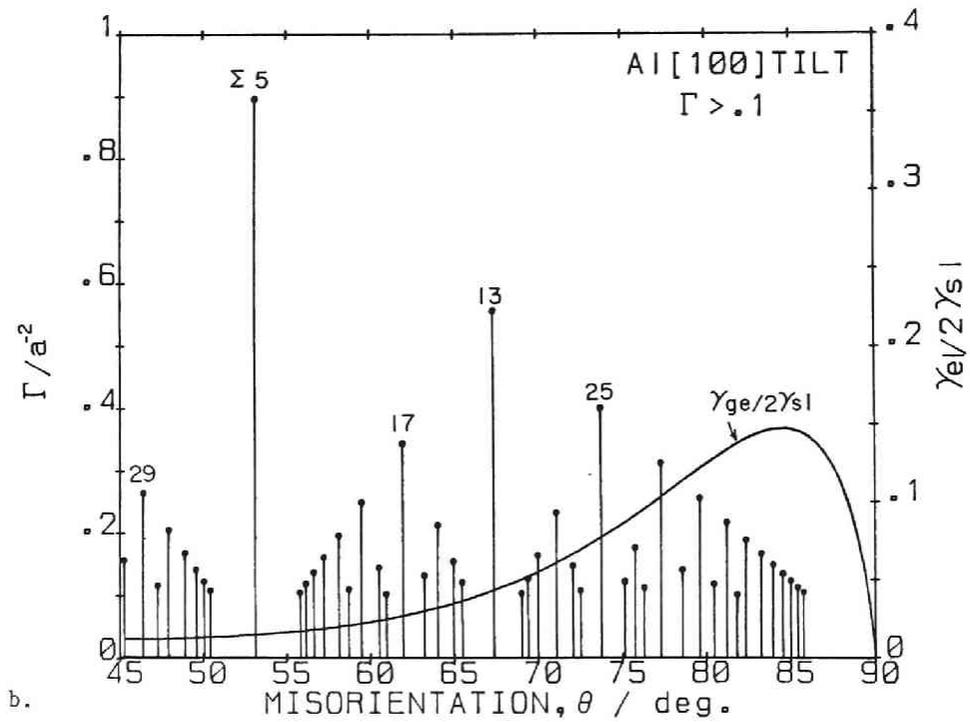
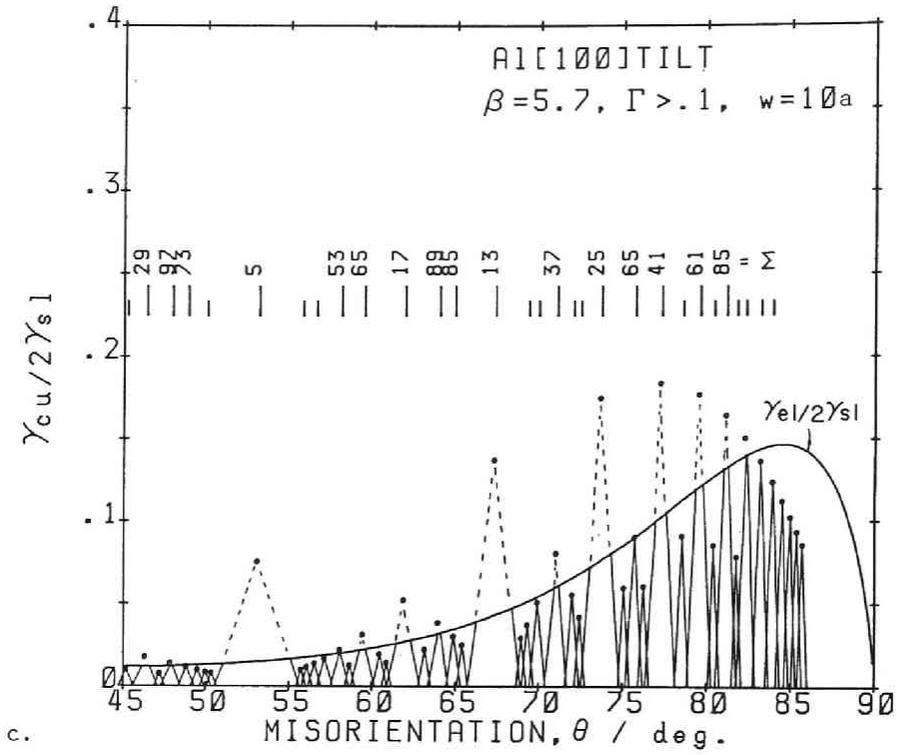


Fig.5-5 -continued.

している。このモデルの結果はかなり大きな Σ 値の対応粒界にもエネルギー・カスプが生じる可能性を示している。小角粒界ではモデルによると大きな Σ 値でも γ_{el} が大きいためかなり深いエネルギー・カスプを生じるはずであるが実験値ではカスプは浅い。これは大きな Σ 値の粒界では b_s が小さくカスプの幅が約 0.5 以下になるので丁度その方位の双結晶試片が実験に用いられていないことによると思われる。

Fig.5-5a,b,c は $\theta=45^\circ \sim 90^\circ$ に関する傾角粒界のデータと計算結果を示してしている。 $\theta=0^\circ \sim 45^\circ$ と $\theta=45^\circ \sim 90^\circ$ の回転角の間では Σ 値が同じ対応粒界でもお互いに Γ 値や b_s の値を異にする。しかしながら計算された γ_{cu} の間には幾分かカスプの中が異なるが大きな差はない。カスプの深さは弾性エネルギーで規制されているので β が大きいと Γ の違いは現われない。 $\theta=45^\circ \sim 75^\circ$ においては $\Sigma=5, 53, 65, 17, 13, 37, 25, 65$ にカスプが見られる。一方 $\theta > 75^\circ$ では明確なカスプは見られない。これは上でも述べたように丁度対応粒界に相当するずれ角の小さな($\pm 0.5^\circ$)双結晶試片が得られていないことによると思われる。

ねじり粒界に対する同様の結果を Fig.5-6a に示す。ねじり粒界のカスプの深さは傾角粒界に比べて大きい。これはねじり粒界の弾性エネルギーが傾角粒界に比べて大きいことを意味している。傾角粒界の弾性エネルギーが中角粒界に於て大きくなっているのは粒界エネルギーの大きさが中角粒界に於て低くなっていることに相当している。したがってねじり粒界では高角度までエネルギーが低いので全ての回転角に渡って弾性エネルギーが大きくなっている。

ねじり粒界では傾角粒界よりもさらに大きな Σ 値の粒界までカスプを生じているように思われる。例えば $\Sigma 5$ と $\Sigma 53$ の間の回転角にある $\Sigma 109$ でも γ_{em} に達するカスプが生じている。しかしながら、ねじり粒界の Γ 値は Σ 値が大きくなると同図bに見られるように急激に減少している。従って式5-3に従ってエネルギー・カスプが生じているとすると仮に $\Sigma 109$ に於て丁度カスプの深さが γ_{em} に達していれば β は 54.5 になる。ここでは仮に $\beta=50$ とする。ねじり粒界に対する w は傾角粒界と同じ値を用いる。以上の定数をもとに式5-3より求めたエネルギー・カスプの値を同図cに示す。このモデルによる計算結果は実験結果をかなり良く説明していると思われ、かなり大きな Σ 値の対応粒界にもエネルギー・カスプが生じる可能性を示している。

モデルより求められた傾角粒界の γ_{cu} の値を一般粒界のエネルギー γ_{ge} と共に Fig.5-7a,b に示す。カスプより下のエネルギーは粒界転位の芯のエネルギー γ_c を示している。 $\gamma_{em}=\gamma_{el}$ と仮定しているので γ_c は幾分か小さくなるが、大傾角では粒界エネルギーの大部分を占めていることになる。深いカスプの対応粒界は傾角粒界では弾性エネルギーが大きく比較的小さい Γ 値の粒界のある中角粒界に集まっている。ねじり粒界では粒界エネルギーのレベルが低いために弾性エネルギーが全ての回転角に渡って大きく、反対に γ_c は傾角粒界よりも小さくなる (Fig.5-8)。

2.3 従来の測定結果との比較

1. [100]傾角粒界

Fig.5-9 に固-液界面エネルギーを $\gamma_{sl}=205\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ としたときの Al [100]対称傾角粒界のエネルギーを示す。この粒界の最大の γ_{gb} の値は 240°Cにおいて約 $375\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ である。一般にランダム粒界 (ここでは多結晶の平均的な粒界を示す) のエネルギーは表面エネルギーの約 0.3 倍と言われているので $\gamma_s=1020\text{--}1100\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ [47-49]より γ_{gb} (ランダム) $=300\text{--}330\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ となり、ランダム粒界が小角粒界や対応粒界を含むことを考えると妥当な結果と思える。比較のために他の測定値の結果を Fig.5-10 に示す。Al については図に示す Hasson と Goux [4]による3重結晶を用いた測定

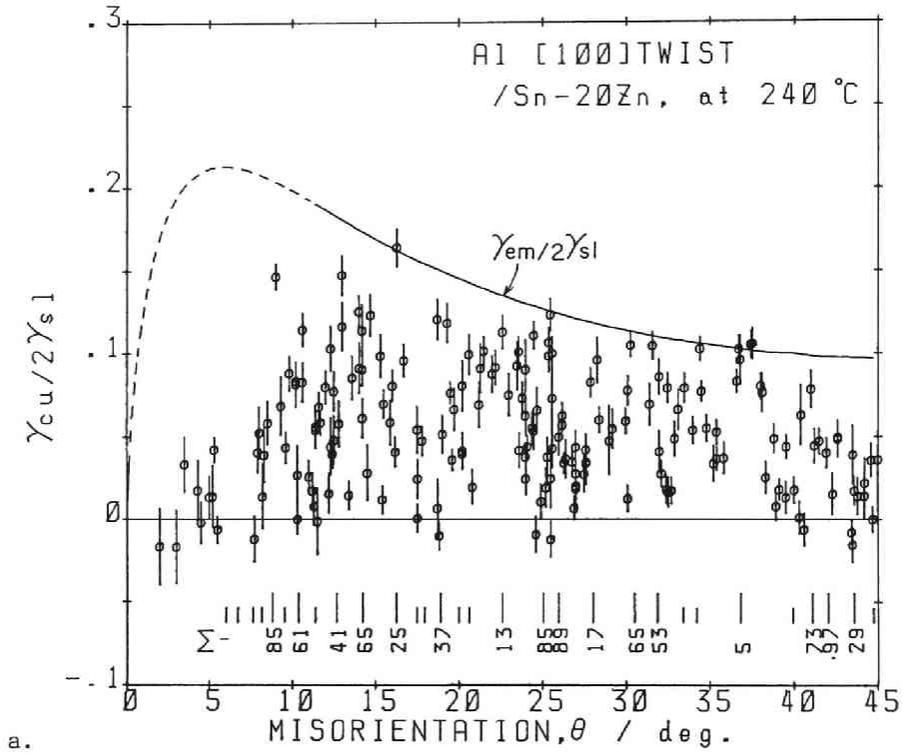


Fig.5-6 a. Energy cusp depth, $\gamma_{cu}/2\gamma_{sl}$, and elastic energy, $\gamma_{em}/2\gamma_{sl}$, that can be relaxed in elastic energy, b. Γ values and elastic energy, c. calculated energy cusp depth as a function of θ for Al[100] twist boundary.

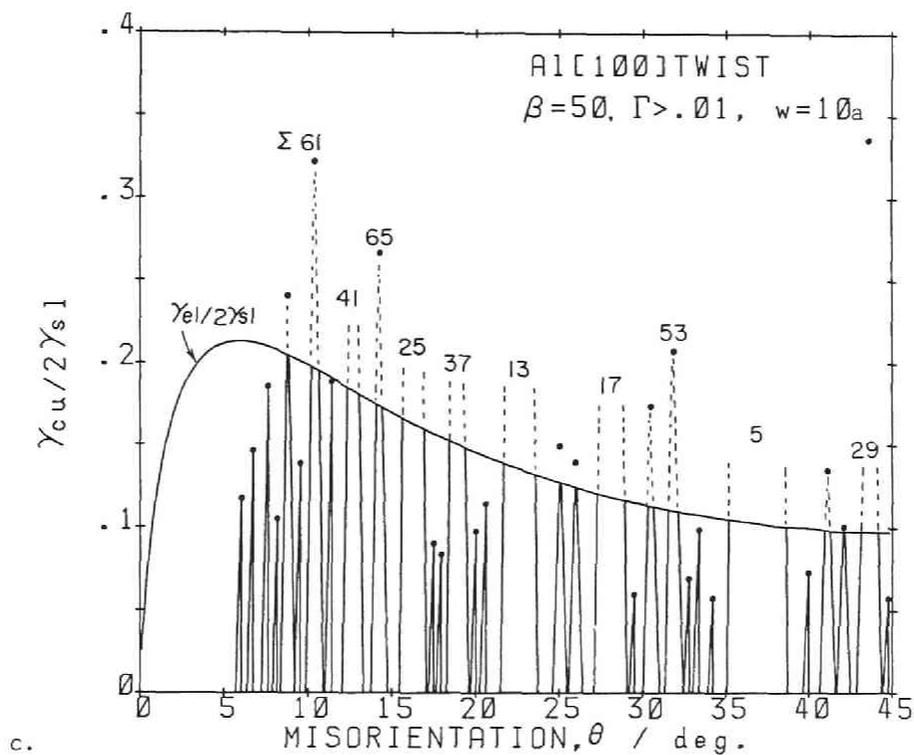
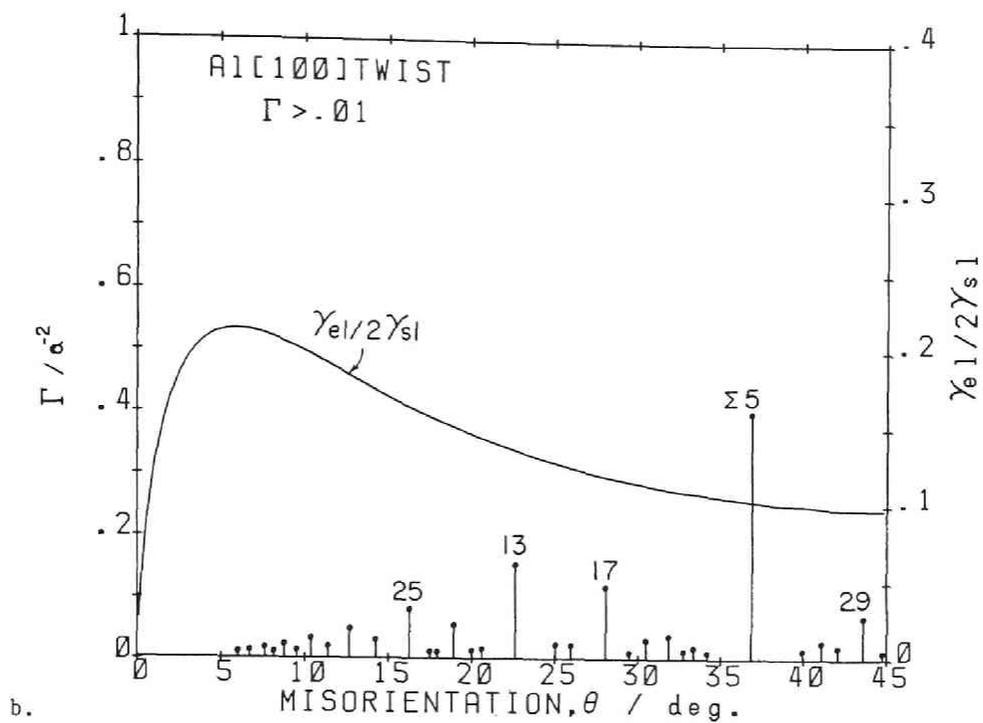
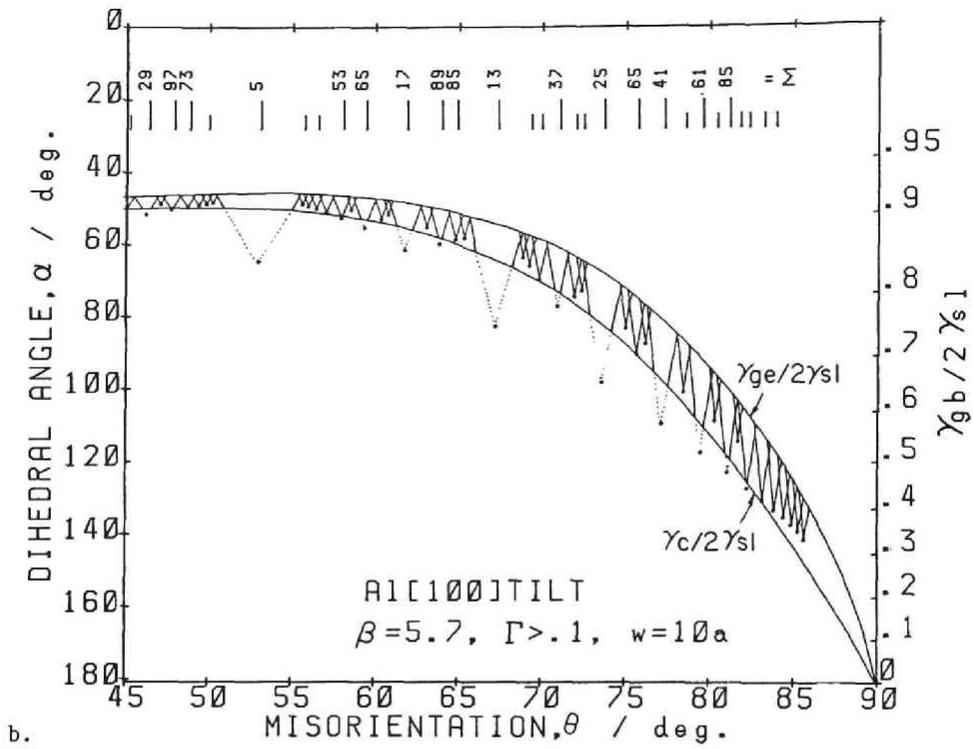
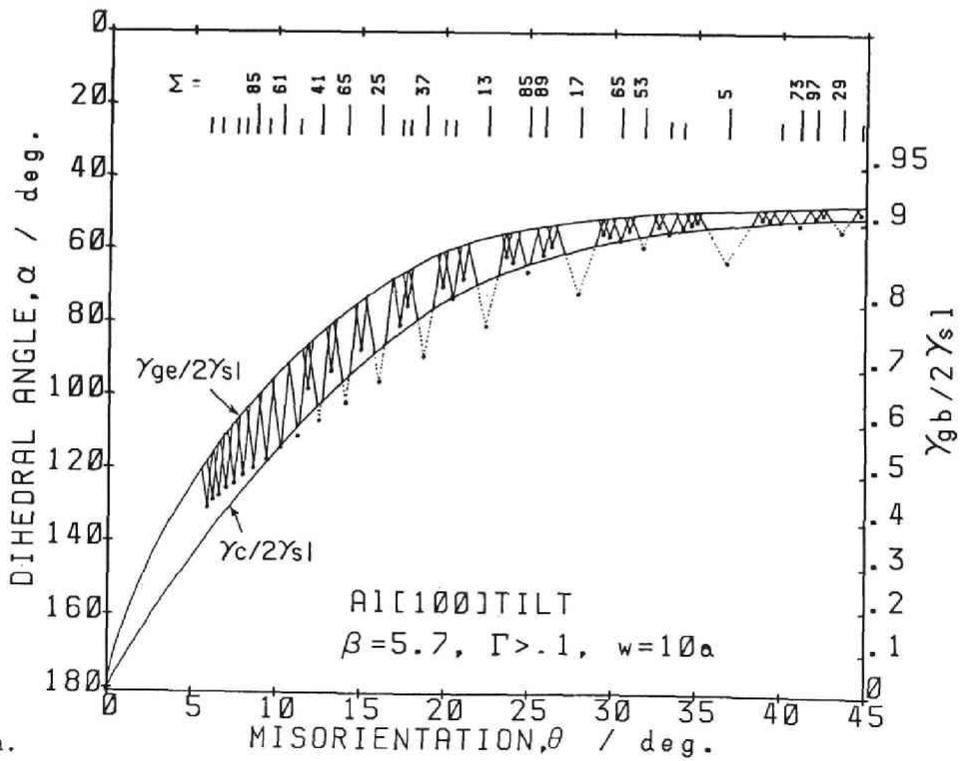


Fig.5-6 -continued.



b.



a.

Fig.5-7 Calculated dihedral angle, α , as a function of θ for Al[100], a. $\theta = 0^\circ \sim 45^\circ$, b. $\theta = 45^\circ \sim 90^\circ$ tilt boundary.

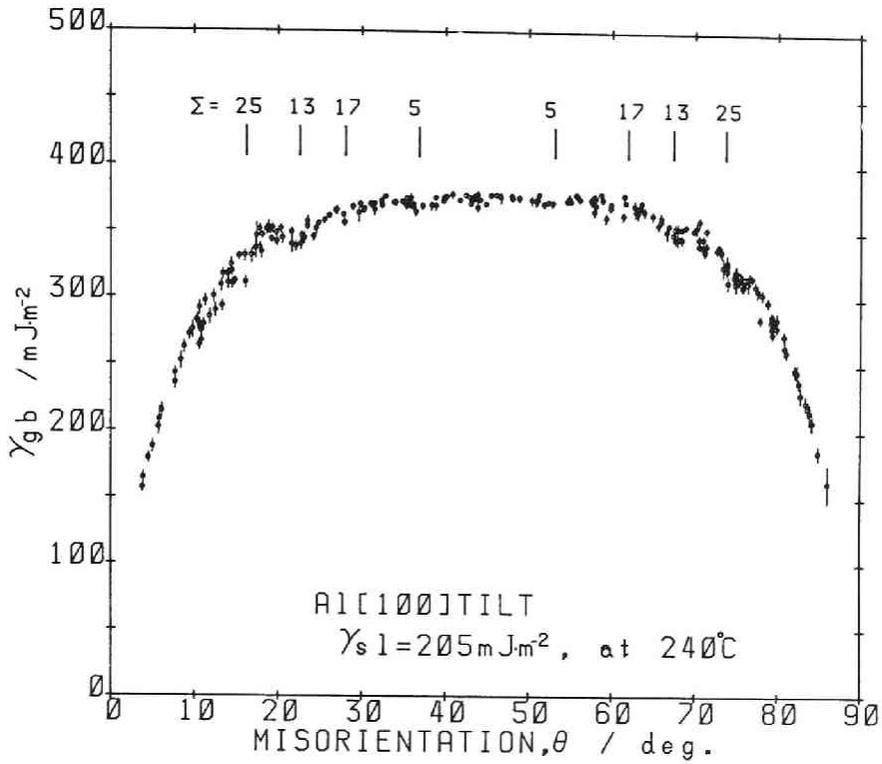


Fig.5-9 Grain boundary energy, γ_{gb} , as a function of θ for Al[100] tilt boundary, where $\gamma_{sl} = 205 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$.

Table 5-2 Low energy grain boundaries observed in Ni-Cu and Ni-Co alloys by Maurer and Gleiter from Ref.[39]

Σ	Possible number crystallographically equivalent variants	Observed number of cryst. equiv. variants			
		Ni or Ni-60at%Co	Ni-33at%Cu	Ni-67at%Cu	Cu
1	1	1	1	1	1
3	6	6	6	6	6
5	6	-	-	3	6
7	4	-	-	1	2
9	9	-	4	9	9
11	9	-	3	7	7
13a	6	-	4	5	5
13b	4	-	-	2	4
15	18	-	2	10	12
17a	6	-	-	1	2
17b	12	-	6	8	9
19a	9	-	3	5	7
19b	4	-	4	4	4
21a	4	-	-	-	-
21b	12	-	4	0	8
23	12	-	-	2	5
25a	6	-	-	3	4
25b	12	-	2	3	4
27a	9	-	-	1	4
27b	18	-	1	4	5

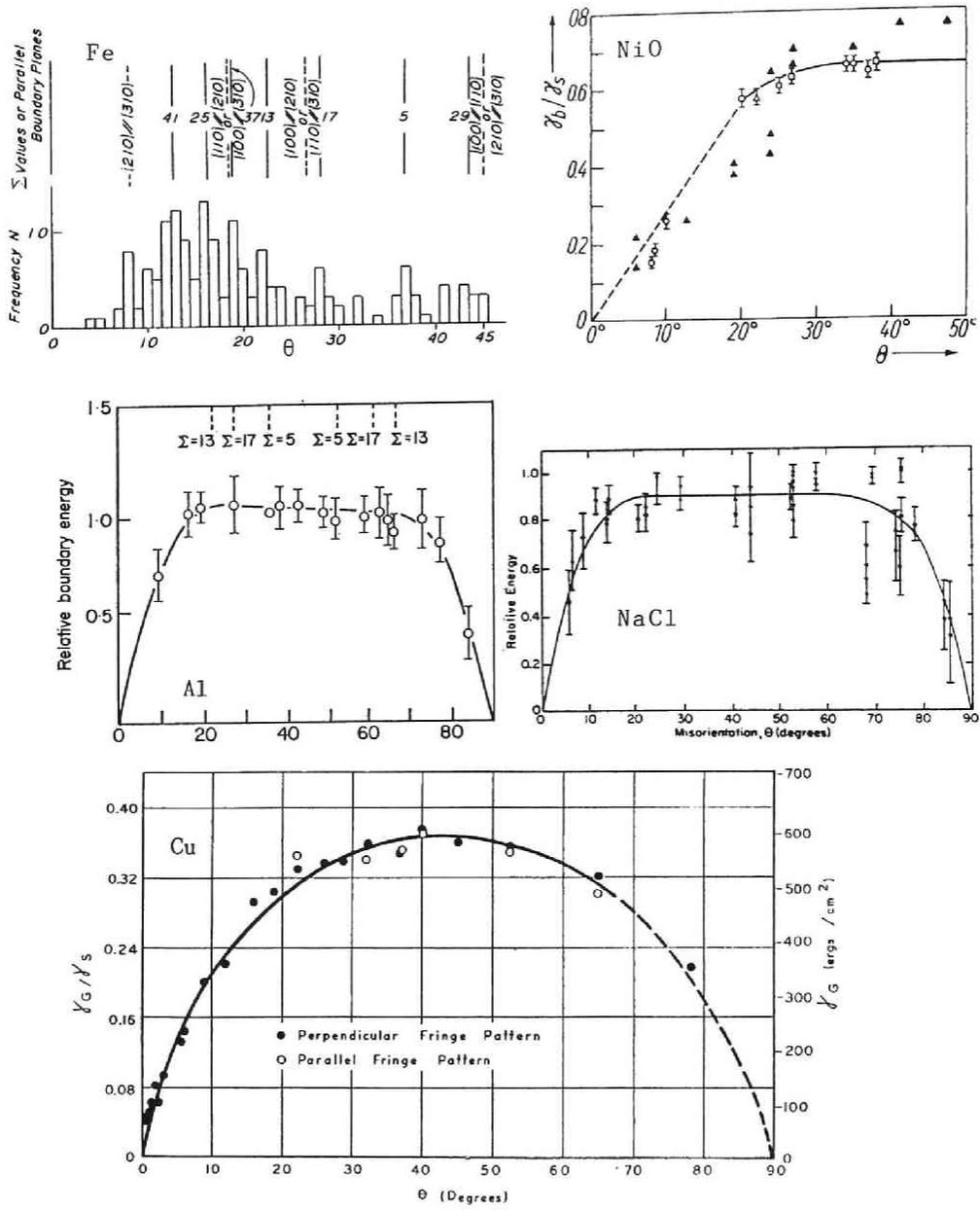


Fig.5-10 Measured grain boundary energy as a function of θ for various [100] tilt boundaries, in Cu from Ref.[14], in Al from Ref.[4], in NaCl from Ref.[18], and in NiO from Ref.[20,35]. For Fe histogram shows the frequency of vapor deposited bcc-Fe[100] tilt boundary as a function of θ .

結果は本実験の結果と形状においてかなりよく一致している。これまでカスプが見いだされなかったのは、本節の結果から分かるように[100]傾角粒界のカスプはかなり浅く、これを検出するためには正しい対応粒界の方位の双結晶を用い精度を確った実験を行わなければならないことが分かる。

対応粒界においてカスプが浅いけれども存在することはすでに述べたように回転微結晶法あるいは bcc-Fe 微双結晶の生成頻度[5]の回転角依存性により明らかにされている。Table 5-2 は Maurer and Gleiter[39]による Cu-Ni 合金の回転微結晶法の結果を示している。x線による優先方位の解析によると Cu は弱いながらも $\Sigma=5, 13, 17$ などの対応粒界における優先配向を示している。しかしながら Ni の濃度が増えることにより、その優先方位は見いだされなくなっている。この理由について彼らは Cu-Ni 合金の Ni 濃度による電子状態の変化を検討する必要性のあることを述べている。ここでは、この現象について今までの検討より次の3つの点について理由を考えることができる。

Cu に比べて

1. Ni 粒界の弾性エネルギーが小さく、非常に浅いカスプしかできない。
2. Ni の β が大きく非常に Γ 値の小さい対応粒界もカスプを生じるため x線による区別ができなくなる。
3. Ni の w が小さく、カスプが広いためカスプが重なってしまい区別ができなくなる。

本実験の Al でもカスプはかなり大きな Σ 値まで存在し、かつカスプも互いに重なりあっている。従って、Al について回転微結晶法あるいは微小双結晶の生成実験を行ったとしても Ni と同様に優先方位を見いだすのは困難に思われる。前出の bcc-Fe[100]微双結晶の生成頻度をみると (Fig. 5-10) 対応粒界における優先成長は大きな Σ 値まで見いだされるため各対応粒界の分離は良くない。従って、Cu, Ag, Au に比べ、Ni, Al, Fe などは上記の 1, 2, 3 の現象が起きていると考えられる。この2つのグループの違いは bcc である Fe を一緒にできないかもしれないが後者の積層欠陥エネルギーは前者が $20\text{-}30\text{mJm}^{-2}$ であるのに比べ $100\text{-}200\text{mJm}^{-2}$ と大きいことである。積層欠陥エネルギーは、転位芯の拡張に関係しており粒界における転位芯の構造や大きさにも影響を与えていると思われる。今後、エネルギー・カスプの深さについて今回測定した Al と積層欠陥エネルギーの低い Cu, Ag, Au との違いをさらに検討する必要がある。

2. [100]ねじり粒界

Al [100]ねじり粒界のエネルギーの測定結果を Fig. 5-11 に示す。傾角粒界に比べてエネルギーが低いのは Figs. 5-10, 12 に示す Cu-a の場合と同様である。同じく Cu について同図に示す Mori [22] らの求めた Cu-b には $\Sigma=5, 13, 17, 29, 41$ に明確なエネルギー・カスプが見いだされており Cu-a [14] の結果と異なっている。上に示した Table 5-2 からは浅いながらもエネルギー・カスプがこれらの対応粒界で見いだされていることからエネルギー・カスプが存在するのは事実と思われる。従って、Cu では Al に比べ β が小さいため Σ 値の大きな対応粒界のカスプは浅いのもかもしれない。その上隣あったカスプが互いに重ならないように w が大きくなければならない。同図の KC1 [19] の結果は $\theta=22^\circ$ ($\Sigma 13$) 付近に浅いエネルギー・カスプがありそうだが他の $\theta=40^\circ\sim 45^\circ$ のデータからみるとデータのバラツキの範囲かもしれない。

微結晶の実験では同図に示す MgO [43] の場合に見られるように $\Sigma=5, 13, 25$ に顕著な優先成長が見られる。他の対応粒界の頻度は非常に小さく β が小さいことを示している。ところが $\Sigma 17$ の

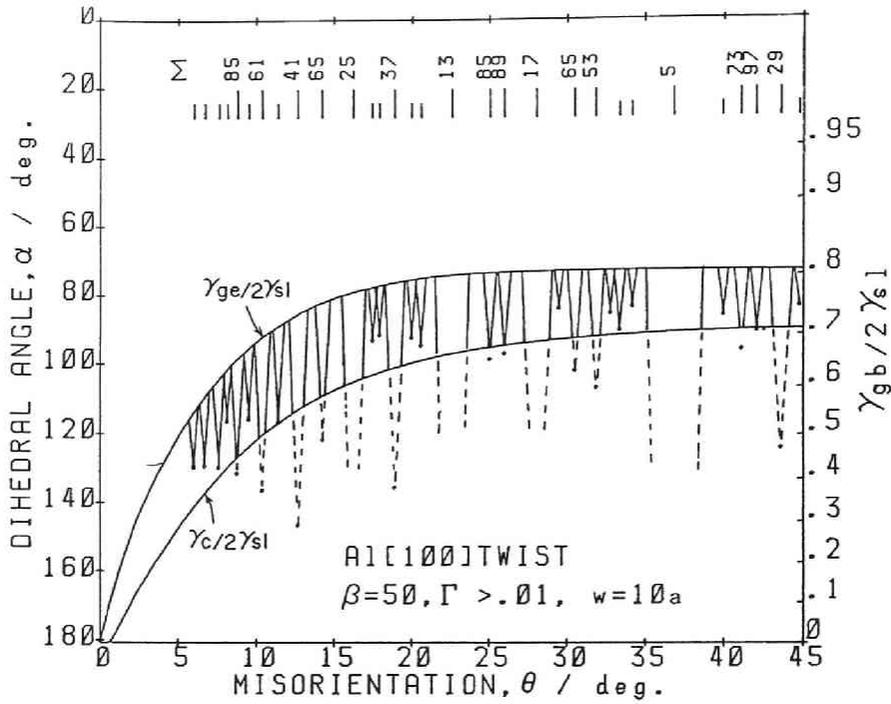


Fig.5-8 Calculated α as a function of θ for Al[100]twist boundary.

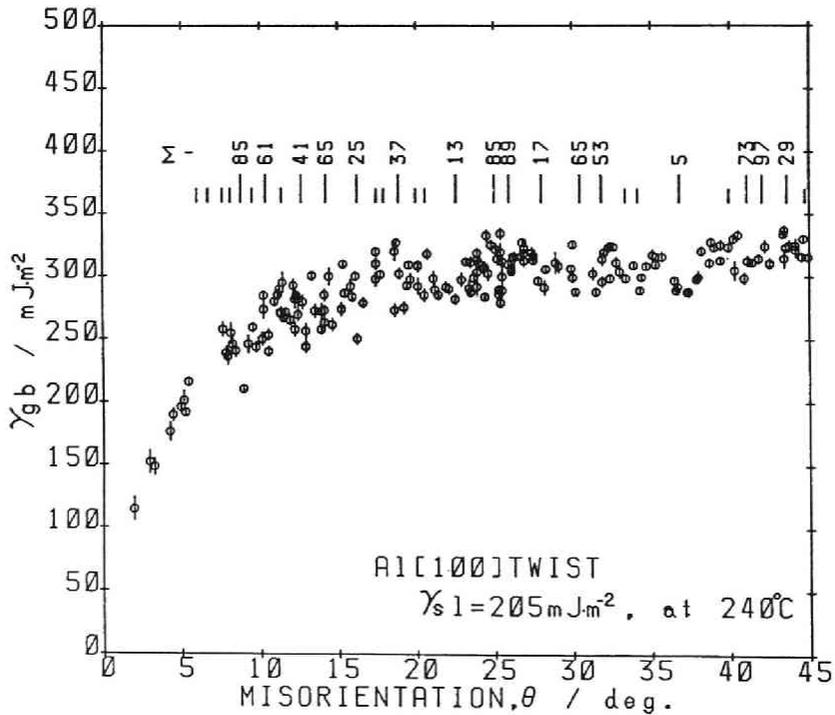


Fig.5-11 Grain boundary energy, γ_{gb} , as a function of θ for Al[100]twist boundary, where $\gamma_{sl} = 205 \text{mJm}^{-2}$.

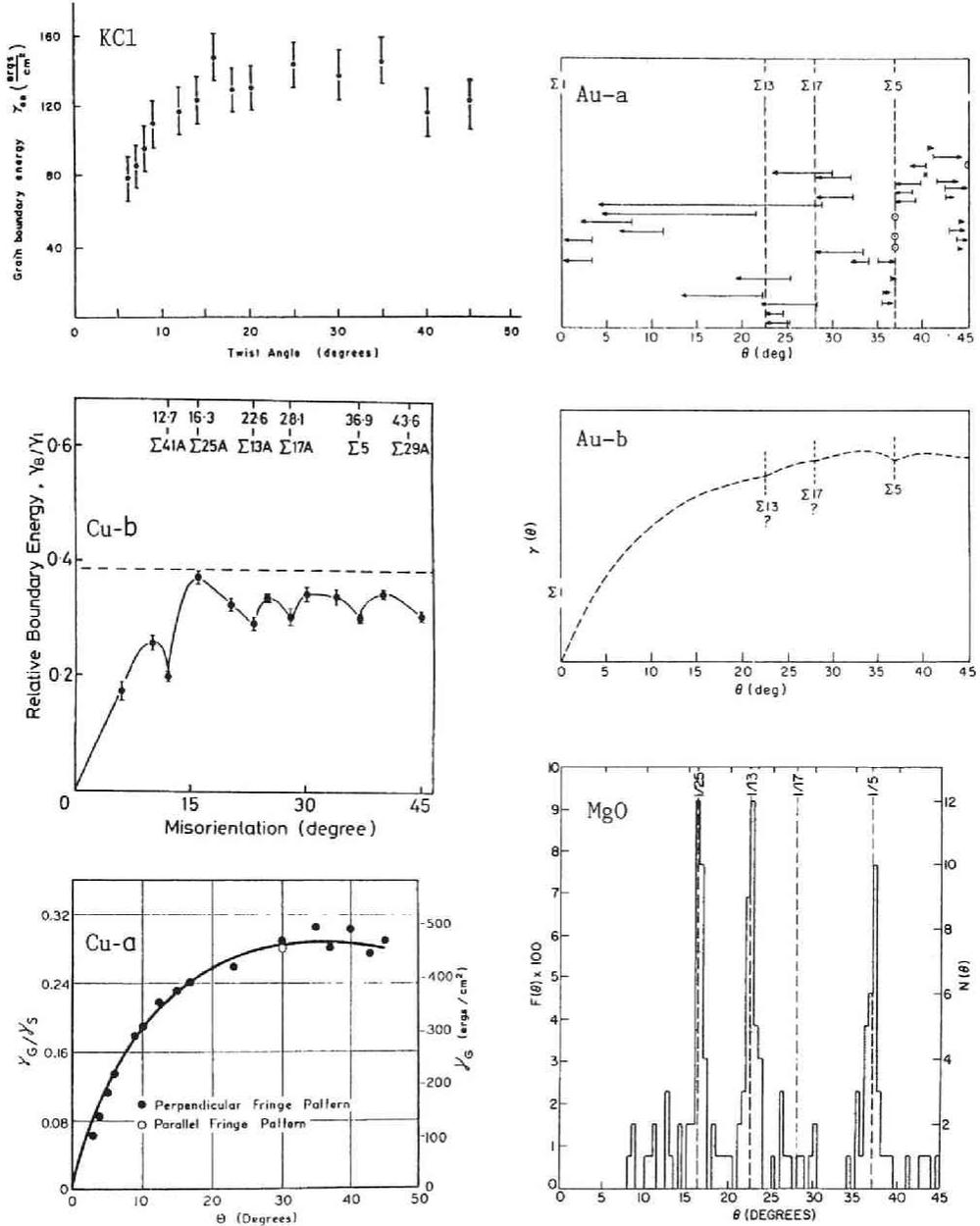


Fig.5-12 Measured grain boundary energy as a function of θ for various [100] twist boundaries, in Cu-a from Ref.[14], in Cu-b from Ref. [22], in KCl from Ref.[19]. For MgO histogram shows the frequency of vapor deposited [100] twist boundary as a function of θ . For Au-a arrows show the change of θ in the rotation of small single crystals on single crystal plate. For Au-b the curve shows the γ as a function of θ estimated schematically from rotating crystallite measurements shown in Fig.Au-a.

頻度は Γ 値から期待される大きさ (Fig. 5-6) に比べて小さく、単に幾何学的な考え方のみでなく粒界面におけるイオン結合も考慮に入れなければならないことを示している。このことは Cd0 の $\Sigma 17$ の頻度が大きいことから考えられる[43]。Chan and Balluffi [38] は Au の回転微結晶法による熱処理前後の粒界方位の変化を調べ (同図Au-a)、粒界エネルギーを同図Au-b のように推測した。カスプは浅いが明確に丁度対応粒界の方位でカスプを生じておりカスプの先端は平ではない。第4章のモデルによると弾性エネルギーのみの緩和は平なカスプを作るので、この結果は転位芯のエネルギーが対応粒界で幾分小さくなることを示していると考えられる。

第3節 [110]対称傾角粒界ならびにねじり粒界

3.1 実験結果

1. [110]傾角粒界

2面角（粒界エネルギー）の回転角に対する変化を Fig. 5-13 に示す。なお θ は両結晶の[100]方位のなす角で示す。図中の対応粒界を示す回転角は $\theta=90^\circ$ で左右対称になっている。 $\Sigma=3$ (111) $\theta=70.53^\circ$ と $\Sigma=11$ (113) $\theta=129.52^\circ$ に深いエネルギー・カスプが見られる。カスプの先端のエネルギーは各々ほぼ $\gamma_{gb}/2\gamma_{sl}=0.24, 0.5$ である。 $\Sigma=3(70.53^\circ)$ のカスプの広がりには広く $\Sigma=1(\theta=0^\circ)$ の小角粒界と変わらない。高傾角エネルギーの高さは $\theta=20^\circ\sim 50^\circ$ において一番高く $\theta=90^\circ\sim 110^\circ$, $\theta=140^\circ\sim 160^\circ$ の順に低くなっている。浅いカスプについて見やすくするために3つの回転角の領域に分けて Fig. 5-14a, b, c に示す。図中の実線を一般粒界のエネルギーとすると[100]粒界と同じく一般粒界の高さが高いほどカスプの深さは浅い。

$\theta=0^\circ\sim 70.53^\circ$ ： この回転角の高角度に存在する $\Sigma=9, 27, 19$ 対応粒界のカスプはその深さが非常に浅い。 $\Sigma=3$ 対応粒界の近傍も小角粒界と考えると、中角粒界に存在する $\Sigma=11(332) \theta=50.48^\circ$ や $\Sigma=33(554) \theta=58.99^\circ$ 対応粒界のエネルギー・カスプの深さは高角粒界の $\Sigma=9, 27, 19$ に比べ深い。

$\theta=70.53^\circ\sim 129.52^\circ$ ： $\Sigma=3(112) \theta=109.47^\circ$ 対応粒界のカスプはかなり明確にその存在が見いだされ、その深さは浅いが幅は広く約 $\pm 3.5^\circ$ に渡っている。カスプの形状は平坦で幾分その先端は尖っているように見える。その他 $\Sigma=17, 33$ にもカスプが見られる。

$\theta=129.52^\circ\sim 180^\circ$ ： 大角度における一般粒界のエネルギーが他の回転角に比べて低く、それだけ大角度における浅いカスプは深くっており $\theta=0^\circ\sim 70.53^\circ$ と違って $\Sigma=9, 27, 19, 33$ のカスプがより顕著に見いだされる。

2. [110]ねじり粒界

粒界エネルギーの回転角に対する変化を Fig. 5-15 に示す。一番大きな特徴は[100]ねじり粒界がその傾角粒界に比べて高角度において全体のエネルギーが低いのに比べて、このねじり粒界のエネルギーの高さはほぼ傾角粒界と等しいことである。高角粒界のエネルギーは $\theta=20^\circ\sim 40^\circ$ が最も高く $\theta=90^\circ$ に近づくにつれて低くなっている。 $\Sigma=3$ のカスプは浅く、幅はかなり広く+側は約 4° 、-側はおそらく他の対応粒界のカスプと重なり明確には分らない。他に $\Sigma=11$ 対応粒界のカスプが存在する。カスプの深さは全体のエネルギーのレベルが高いため深くない。

3.2 浅いエネルギー・カスプのモデルによる検討

1. [110]傾角粒界

[100]粒界と同じく一般粒界のエネルギーと測定値との差をカスプのエネルギーと見なす。ここでも $\Sigma=3(111)$ と $\Sigma=11(113)$ 粒界を小角粒界とみなして取り扱っている。

$\theta=0^\circ\sim 70.53^\circ$ ： Fig. 5-16a は測定された粒界エネルギー γ_{gb} と一般粒界のエネルギー γ_{ge} との差をエネルギー・カスプの深さとして示している。対応粒界の間隔に対して双結晶方位の実験精度が十分でないので各々の対応粒界のカスプを明確に分離することはできないが少なくとも低角度側から $\Sigma=5, 1, 33, 9, 11, 41, 33$ の対応粒界においてカスプの存在を認めることができる。カスプの深さは小角粒界に近づくほど深くなっている。このことは[100]粒界でも述べたように浅いカスプが対応粒界における弾性エネルギーの減少により生じているという考えを支持していると思われる。従っ

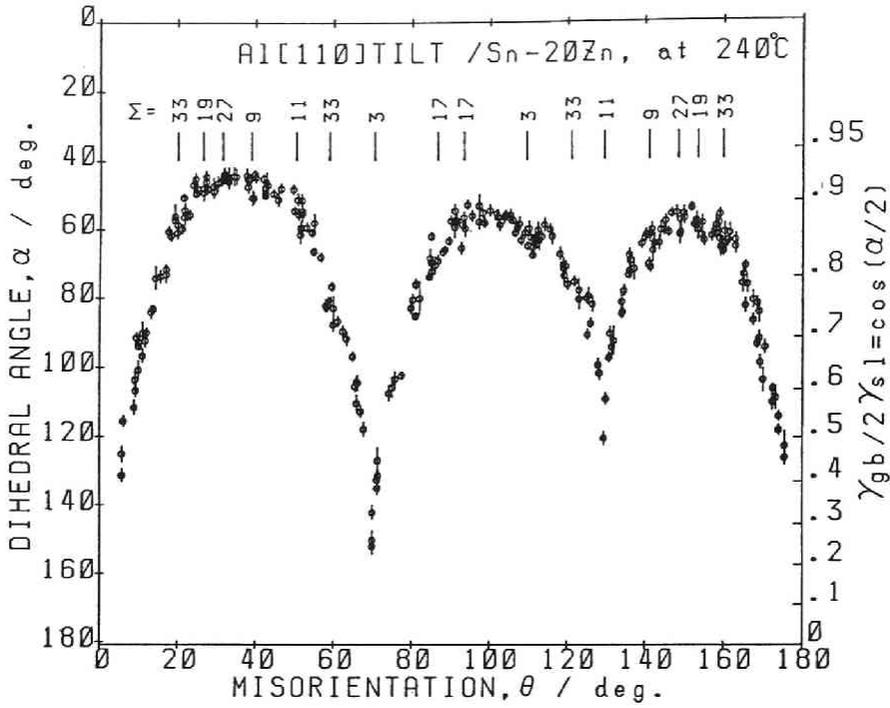


Fig.5-13 Dihedral angle, α , as a function of θ for Al[110] tilt boundary.

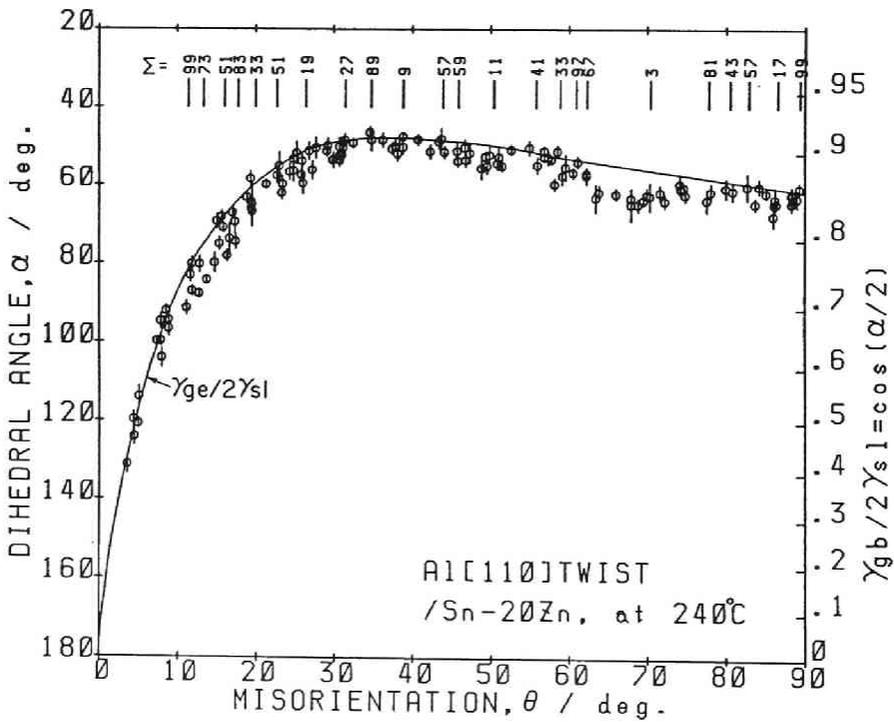


Fig.5-15 α and $\gamma_{gb}/2\gamma_{sl}$, as a function of θ for Al[110]twist boundary.

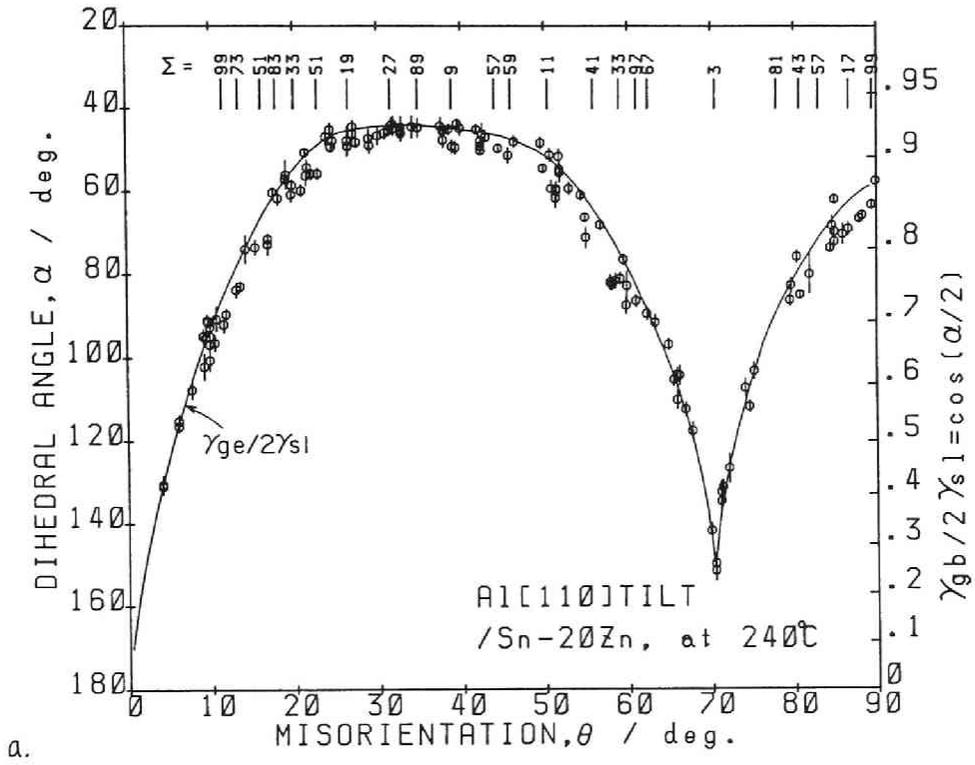


Fig.5-14 α and general boundary energy, $\gamma_{gb}/2\gamma_{sl}$, as a function of θ for Al[110], a. $\theta=0^\circ \sim 80^\circ$, b. $\theta=60^\circ \sim 140^\circ$, c. $\theta=120^\circ \sim 180^\circ$ tilt boundaries.

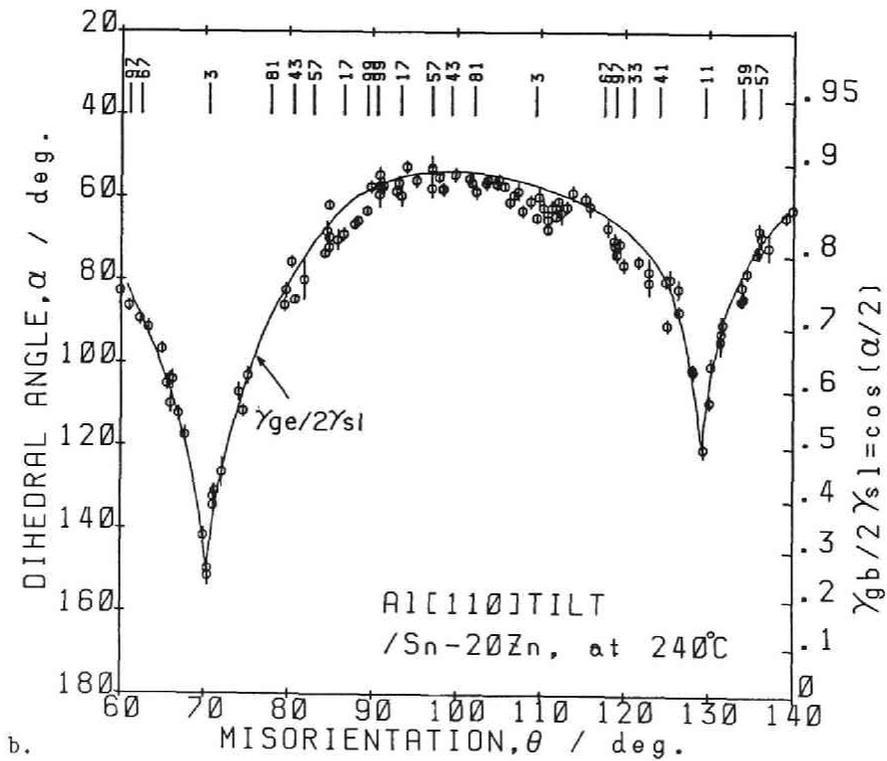
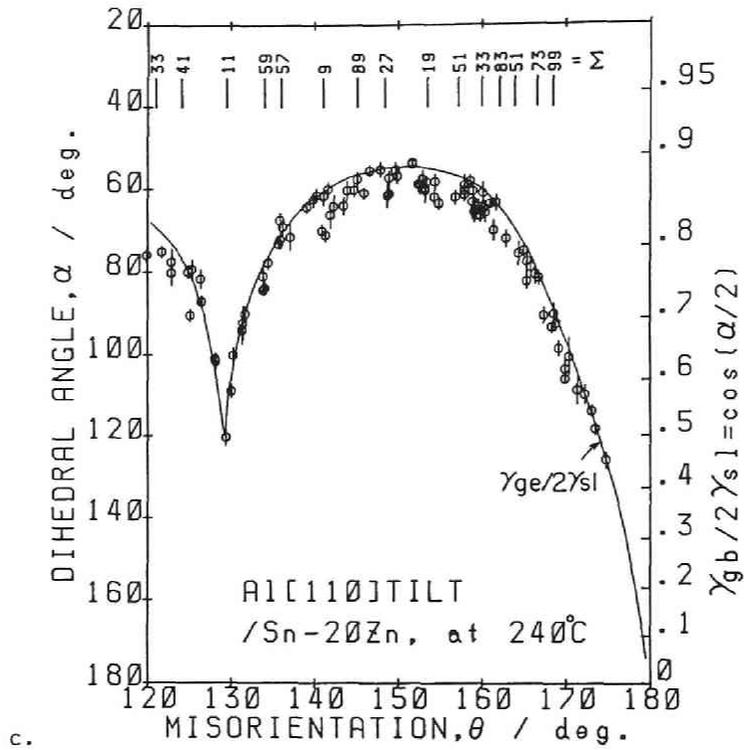


Fig.5-14 -continued.

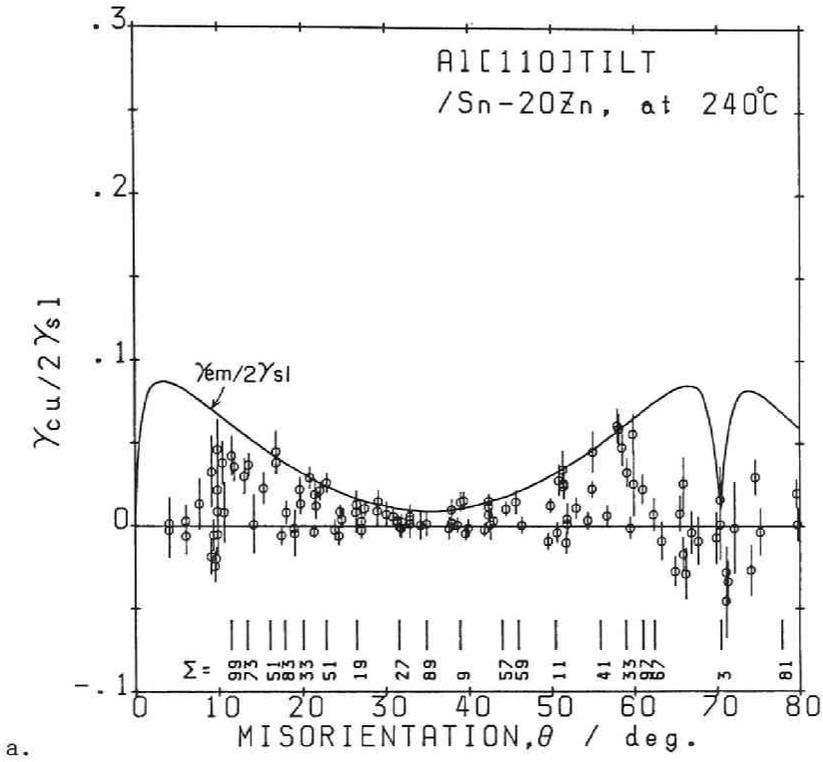


Fig.5-16 a. Energy cusp depth, $\gamma_{cu}/2\gamma_{sl}$, and elastic energy, $\gamma_{em}/2\gamma_{sl}$, that can be relaxed in elastic energy, b. Γ values and elastic energy, and c. calculated energy cusp depth as a function of θ for Al[110] $\theta = 0^\circ \sim 80^\circ$ tilt boundary.

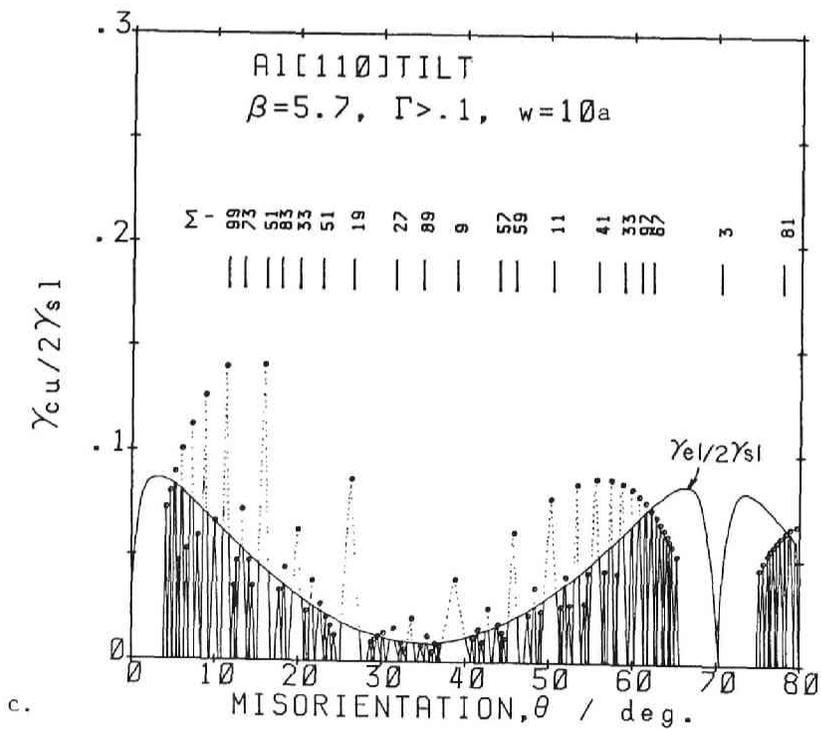
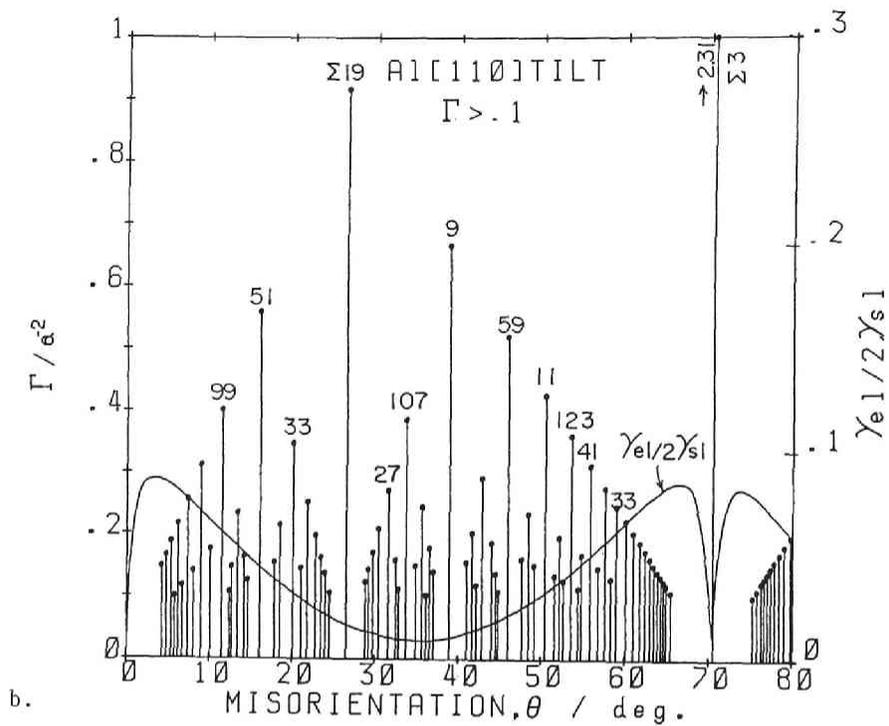


Fig.5-16 -continued.

て、図中のカスプの最大値を示す実線は緩和しうる弾性エネルギーの最大値 γ_{em} を与えていることになる。各対応粒界の対応格子点の面密度 Γ の値をその 0.1 以上について Fig.5-16b に示す。なお計算方法はこの領域では Γ の値は $\Sigma 3$ を除くと $\Sigma 19$ の値が大きい ($\Sigma=3, 11$ について第3位)。 Γ の値は Σ の順に必ずしも依存していない。例えば、次の例があげられる。

$$\Sigma=27(552) \theta=31.59^\circ : \quad \Gamma=0.272$$

$$\Sigma=107(773) \theta=33.72^\circ : \quad \Gamma=0.387$$

図中実線は弾性エネルギーを $\gamma_{em}=\gamma_{el}$ とみなして示している。[100]粒界と同じように浅いカスプの深さ γ_{eu} を式5-3 より求め、Fig.5-16c に示す。計算に用いた β と w は[100]傾角粒界と同じく $\beta=5.7$, $w=10$ とした。2次転位のバーガース・ベクトルの大きさ b_s は参考を示す方法により求めた。同図a.と比較すると実験で得られたデータはおそらく双結晶方位の実験精度から考えてカスプの幅が広い場合のみカスプとして見いだされるものと考えられる。低 θ 側から $\Sigma=51, 33, 19, 9, 11, 41, 33$ のカスプの存在とモデルは良く一致している。 $\Sigma=19$ や $\Sigma 9$ では Γ が大きいにもかかわらず γ_{el} が小さいため浅いカスプしか生じない。

$\theta=70.53^\circ \sim 129.52^\circ$: カスプの深さをFig.5-17a に示す。 $\Sigma=3(112) \theta=109.47^\circ$ におけるエネルギー・カスプの深さはその回りの回転角の深さに比べて深く、 γ_{em} は滑らかな曲線ではなく $\Sigma 3$ において小さな山を生じている。これはこの粒界に限って弾性エネルギーが大きく緩和されたと考える根拠がなく、一般粒界自体に凹みもないことから、むしろ対応粒界において転位芯のエネルギーもわずかではあるが減少したことを示していると考えられる(図中の破線)。他のカスプは低角度側から $\Sigma=43, 17, 17, 57, 43, 81, 97-33, \sim 41$ に見られる。 Γ の値は同図b に見られるように $\Sigma 3(112) \theta=109.47^\circ$ が大きく、 $\Sigma=43, 17, 67, 99$ と続く、式5-3 から予想されるカスプのエネルギーは同図 c に示されている。幅の広いカスプと同図 a. に示されているカスプの実験値とよく一致している。

$\theta=129.52^\circ \sim 180^\circ$: この回転角領域のカスプの深さを Fig.5-18a に示す。上記の回転角に比べカスプの全体の深さはさらに深くなっているカスプは低 θ 側から $\Sigma=9, 27, 19, 33, 51-73$ において見られる。同図 b. に示す Γ の値は $\Sigma 11$ を除き、 $\Sigma=27, 51, 9, 33$ などが大きい。同図c. に上式5-3 より求めたカスプの計算値を示す。 $\Sigma 9$ のカスプが最も幅が広く他に $\Sigma=27, 19, 51, 33, 51, 73$ なども広い。図 a. の実験結果と比べて見ると $\Sigma=9, 27, 9, 51, 33, 51$ のカスプの存在を良く説明している。これらの対応粒界の間の回転角度は実験データの数が十分でなく、さらに Σ 値の大きい対応粒界のカスプの存在は明確でない。

2. [110]ねじり粒界

Fig.5-19a にカスプの深さを示す。 $\Sigma 3(110) \theta=70.53^\circ$ にかかなり幅の広いカスプの存在が見られる。傾角粒界における $\Sigma 3(112) \theta=109.47^\circ$ と同じく、この対応粒界のカスプの深さは近傍の回転角におけるカスプの深さより深くなっている。一般粒界(Fig.5-15)のエネルギーはこの対応粒界で特に大きく凹んでいる訳ではない。従って、これは $\Sigma 3(112)$ 対応粒界と同じく転位芯のエネルギーもこの粒界でわずかながら緩和したためと考えられる(図中の点線)。他の対応粒界では $\Sigma=19, 27, 9, 11$ を始め、表示した全ての対応粒界でカスプの存在が認められる。同図b に示す Γ の値は傾角粒界と違って Σ 値が大きくなると急激に減少して小さくなる。従って、 $\Sigma=3, 11, 9$ のみ比較的大きな Γ を示す。一方同図a のカスプにはかなり大きな Σ 値のカスプが存在している。従って、上式5-3 によってカスプのエネルギーを計算するためには β を大きくしなければならぬ。[100]ねじり粒界と同じく β を 50 としたときのカスプのエネルギーの計算結果を同図c に示す。バーガース・

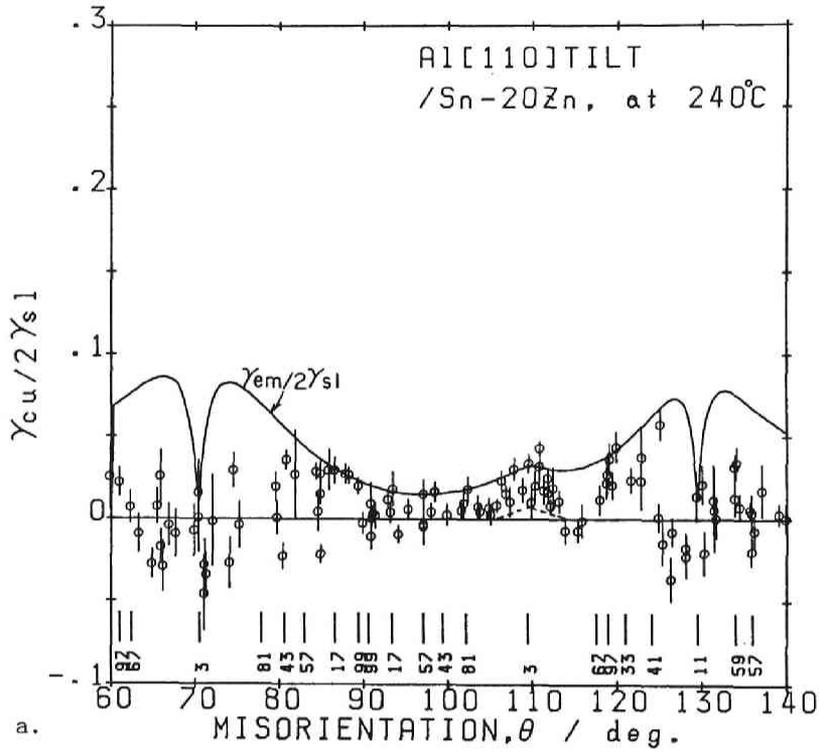


Fig.5-17 a. $\gamma_{cu}/2\gamma_{sl}$ and $\gamma_{em}/2\gamma_{sl}$, b. Γ values and elastic energy, and c. calculated energy cusp depth as a function of θ for Al[110] $\theta = 60^\circ \sim 140^\circ$ tilt boundary.

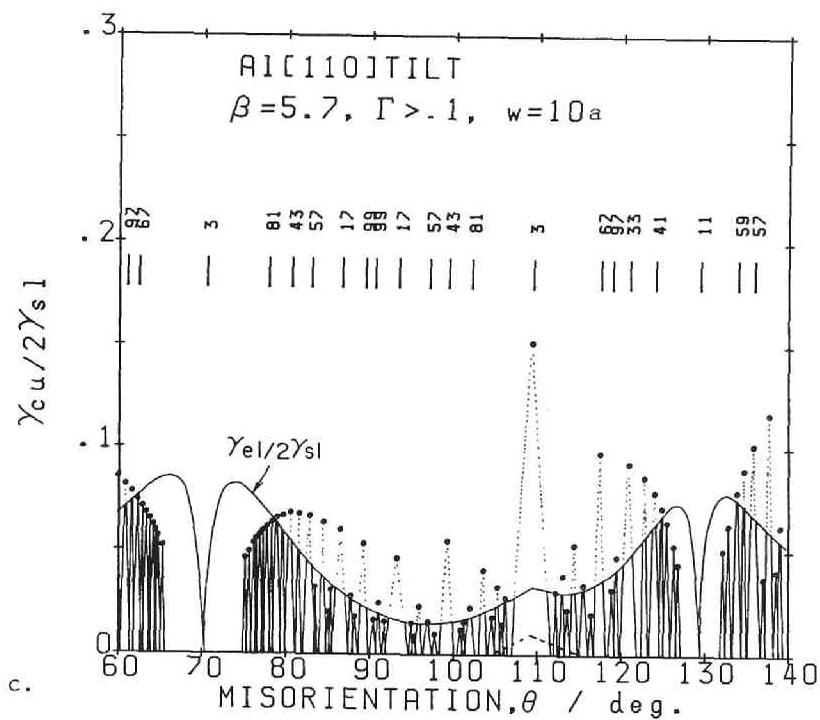
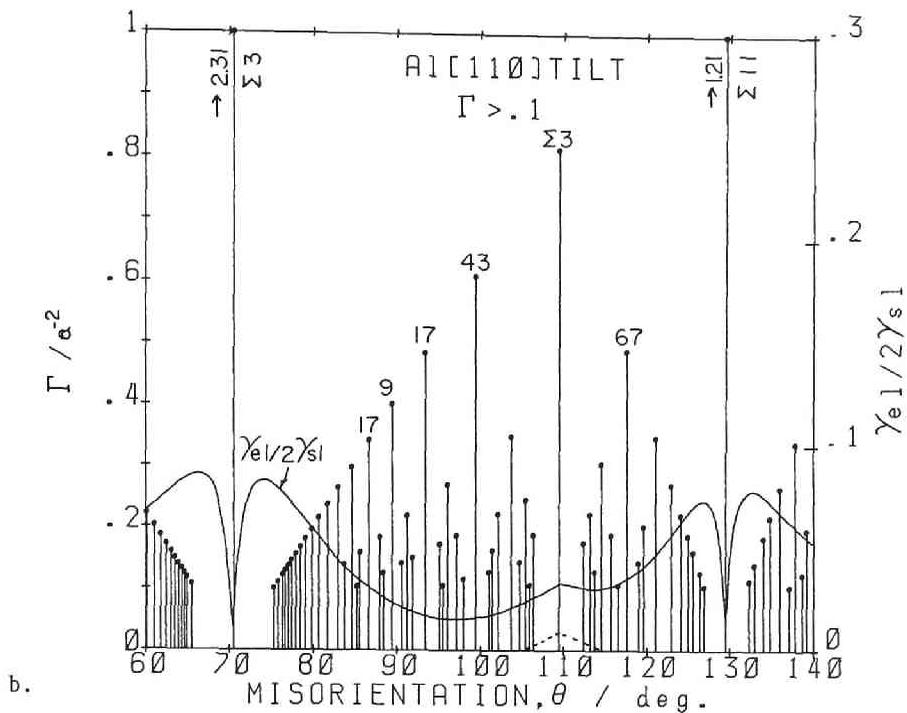


Fig.5-17 -continued

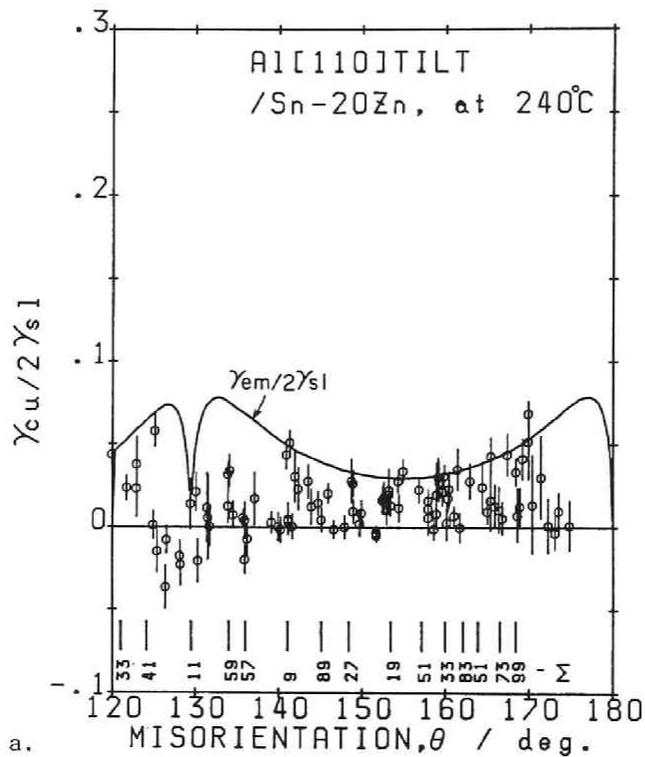


Fig.5-18 a. $\gamma_{cu}/2\gamma_{sl}$ and $\gamma_{em}/2\gamma_{sl}$, b. Γ values and elastic energy, and c. calculated energy cusp depth as a function of θ for Al[110] $\theta=120^\circ \sim 180^\circ$ tilt boundary.

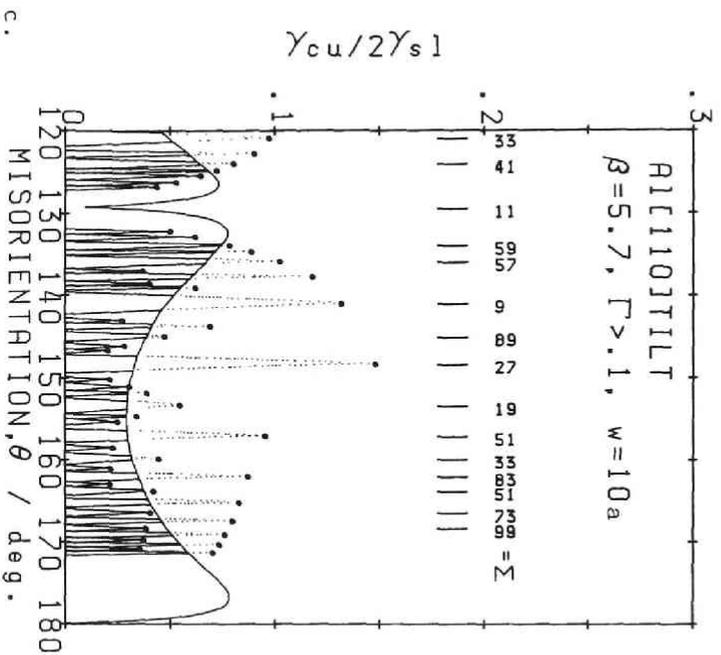
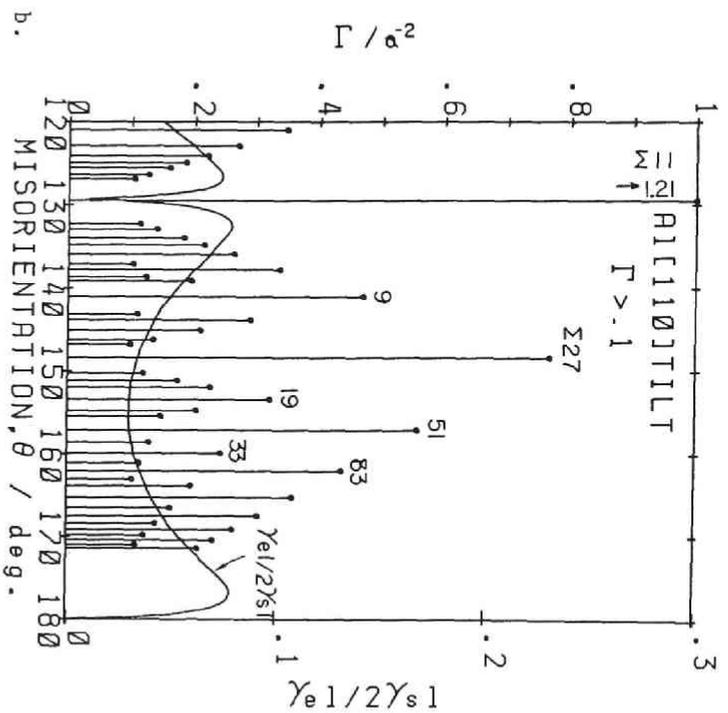


Fig.5-18 -continued.

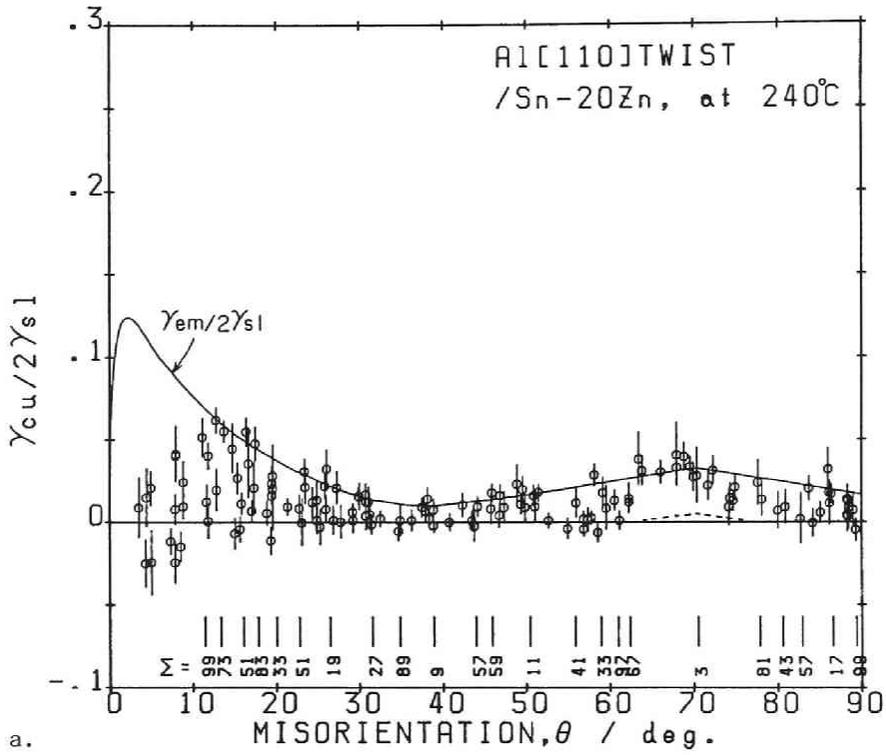


Fig.5-19 a. $\gamma_{cu}/2\gamma_{sl}$ and $\gamma_{em}/2\gamma_{sl}$, b. Γ values and elastic energy, and c. calculated energy cusp depth as a function of θ for Al[110] twist boundary.

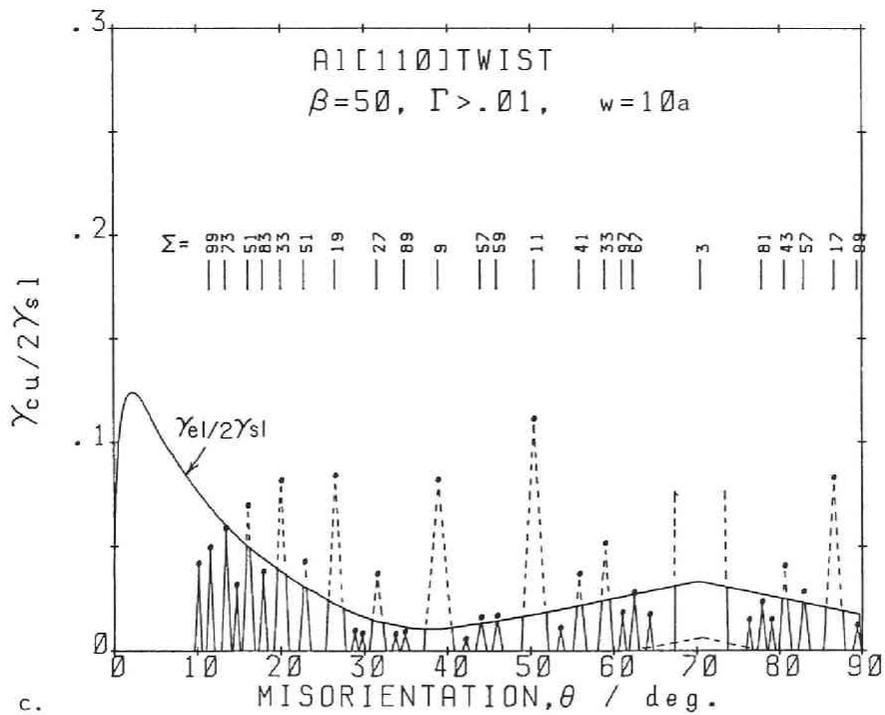
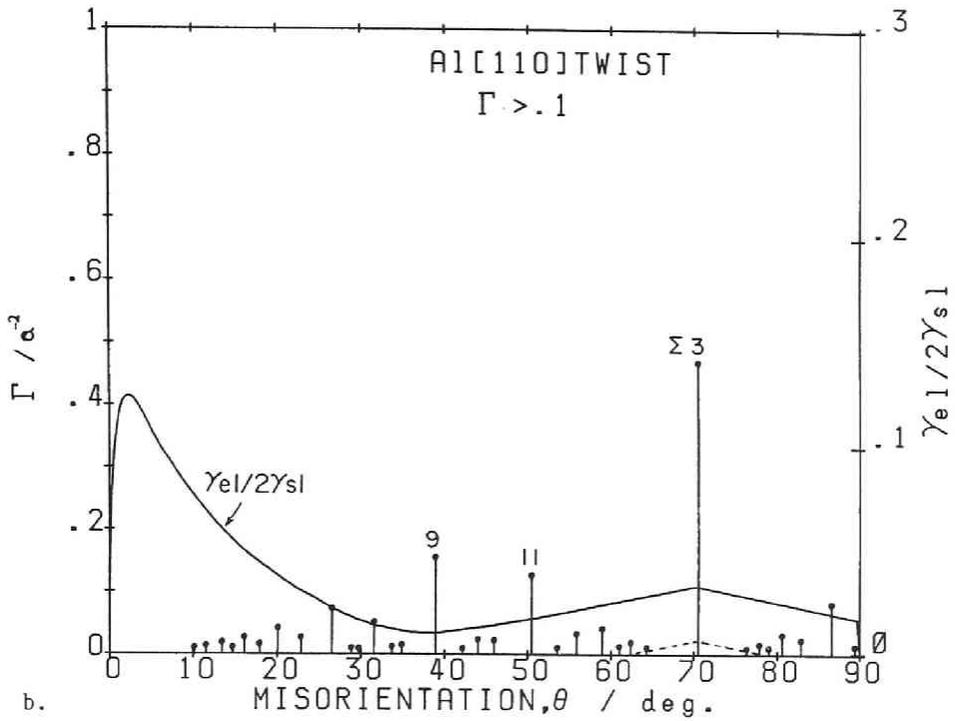


Fig.5-19 -continued.

ベクトルの大きさは 2種類の転位が存在するため（第2章参照）2次転位網は長方形となり例えば $\Sigma 3$ 近傍では $1/3\langle 111 \rangle$ と $1/6\langle 112 \rangle$ の2つのバーガス・ベクトルを考えなければならない[51]。計算には大きい方の値を用いている。wの大きさは傾角粒界と同じく $10a$ としたが $\Sigma 3$ におけるカスプの幅は広くwは $10a$ より幾分小さいかもしれない。カスプの存在と計算結果はよく一致している。

3.3 従来の測定結果との比較

Al の双晶境界 ($\Sigma 3(111) \theta=70.53^\circ$) のエネルギー γ_{tb} は多結晶の平均粒界との相対値として Fullman による $\gamma_{tb}/\gamma_{gb}=0.21$ (625°C) [52], Murr による $\gamma_{tb}/\gamma_{gb}=0.23$ (450°C) [53]が報告されている。平均粒界のエネルギーは表面エネルギーの $1/3$ と仮定すると各々の値は Table 5-3 に示すように $63\sim 75\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ が得られる。本実験で得られた相対粒界エネルギーは既に述べたように $\gamma_{tb}/2\gamma_{sl}=0.26\sim 0.22$ である。本章、第5節で示す γ_{sl} の値、約 $205\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ の値を用いると $\gamma_{tb}=93\sim 106\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (240°C) となる。これまでの方法では平均粒界の値の推定に問題があるので今回の結果はより正しい値に近いと思われる。

Table 5-3 Twin boundary energy and stacking fault energy of Al

γ_{tb}/γ_{gb}	γ_{tb}	Temp. (C)	γ_{sf}	Temp. (C)	Ref.
0.21	63	625			52
	75	450			53
	100	240			present result
			(285)	165	54
			198	165	55
			210	210	55
			195	220	55
			(Al-Mg)		
			180	180	56

双晶境界のエネルギーはその境界の構造より積層欠陥エネルギー γ_{sf} の値の約半分と言われている[31]。従来 Al の γ_{sf} の値は積層欠陥を含む転位ループの消滅速度から求められている。これまで求められた積層欠陥エネルギーの値は Table 5-3 に示すように $180\sim 285\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ である。積層欠陥の extrinsic 型と intrinsic 型の区別はエネルギーにほとんどの差がないことが他の金属の結果から明らかにされているので区別していない。Table 中 285 の値[54]は後に再計算され 198 と推定されている[55]。従って、 γ_{sf} はほぼ $180\sim 210\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ であり、これより $\gamma_{tb}=\gamma_{sf}/2=90\sim 105\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ となり、本実験の結果とよく一致している。従って、本実験において Al に接触している Sn-20Zn 合金より Al 中に拡散した Zn が γ_{tb} に大きな影響を与えているとは考えにくい。なお Table5-3 に示した Al 中の溶質元素 Mg (1%) は Al の γ_{sf} に大きな影響を与えていない。

Fig. 5-20 に $[110]$ 傾角粒界のエネルギーの測定結果を、さらに Fig. 5-21 にすでに得られている Al, Cu, NiO $[110]$ 傾角粒界エネルギーの実験結果を示す[4, 21, 57]。 $\Sigma=3, 11$ の深いカスプの存在はそれぞれ一致している。大きな違いは大角粒界のエネルギーの高さが Al, NiO では Cu と異なり $\theta=35^\circ$ 付近に比べ $\theta=95^\circ$ 並びに 150° のエネルギーのレベルが高いことである。Cu と NiO は双結晶

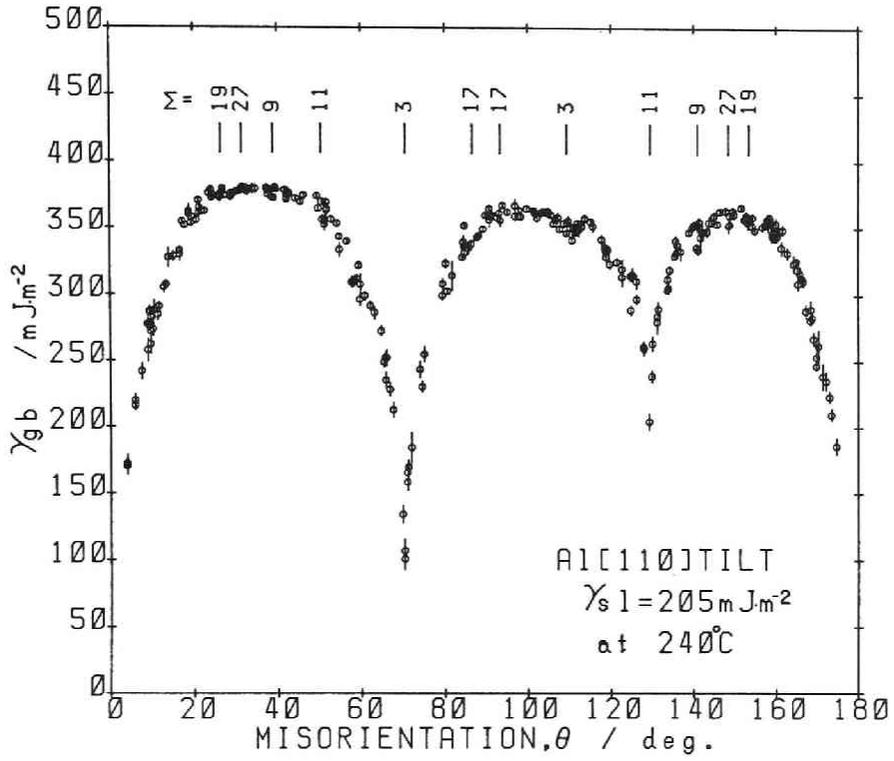


Fig.5-20 Grain boundary energy, γ_{gb} , as a function of θ for Al[110] tilt boundary, where $\gamma_{sl} = 205 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$.

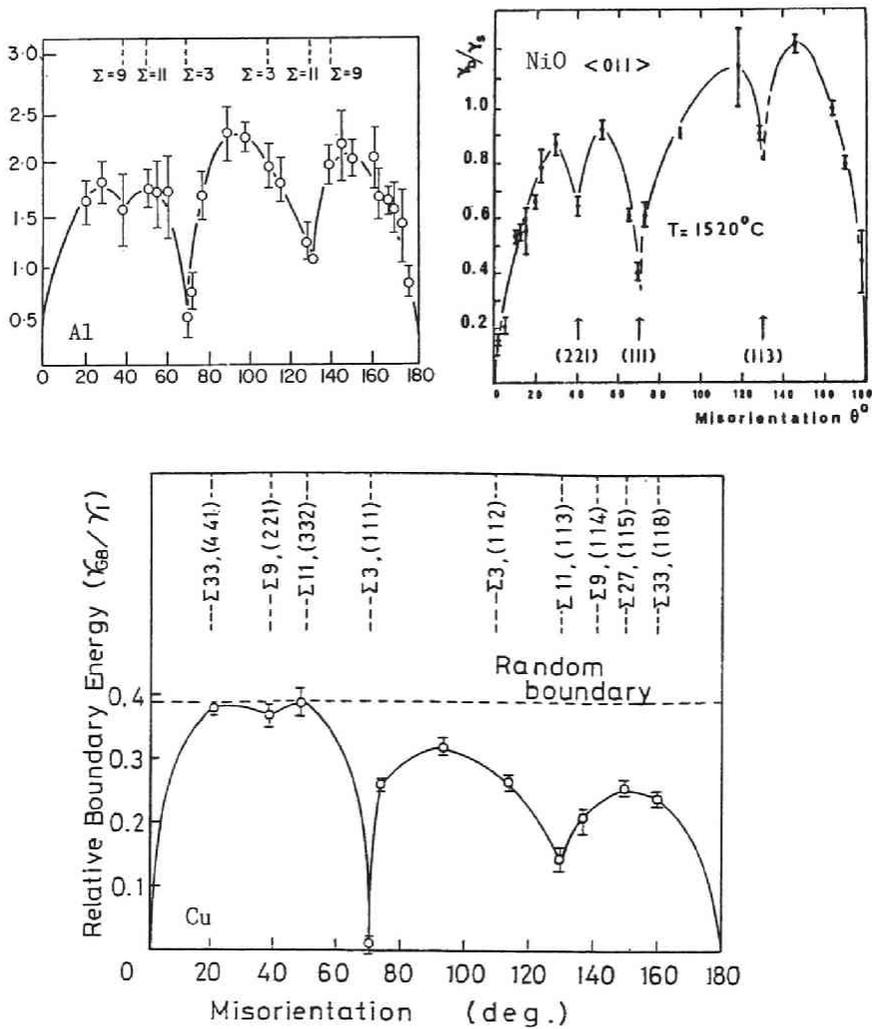


Fig.5-21 Measured grain boundary energy as a function of θ for various [110] tilt boundaries, in Cu from Ref.[57], in Al from Ref.[4], and in NiO from Ref.[21].

を用いているのに対し Al は三重結晶の結果を示している。三重結晶では 3つの粒界のエネルギーの釣合いで粒界エネルギーを測定するために目的としている粒界以外の他の2つの粒界は常に同じエネルギーを持つように粒界を選ぶ必要があるが、目的の粒界と他の2つを独立に選択することは難しい。一方、Cuは双結晶が用いられており表面エネルギーの異方性が小さく、ほぼ妥当な結果を与えていると思われるが一般粒界のエネルギーの高さについては Al との違いを今後検討しなければならない。NiO については表面エネルギーの異方性や粒界におけるイオン結合の問題を考慮しなければならない。

$\Sigma 11(113)$ 粒界のエネルギー・カスプの値はこれまで、この粒界のみのエネルギーを測定した例は少なく Cu の例では一般粒界とのエネルギーの比は $\gamma(\Sigma 11) / \gamma_{ge} = 0.8$ [27] でここに示した Fig. 5-20 の結果とかなり異なっている。むしろ本実験の結果は Fig. 5-21 の Cu, Al の傾向と一致し、 $\Sigma 11$ のエネルギーは大角粒界の約半分である。ここで求められたその値は $\alpha = 120^\circ$ として $\gamma(\Sigma 11) \sim 210 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ のオーダーである。 $\Sigma 3$ 対応粒界のエネルギーが積層欠陥エネルギーに左右され、ほぼ 0 に近いのに比べ、 $\Sigma 11$ 粒界のエネルギーが大角粒界のエネルギーのほぼ半分であることはこの粒界の構造を考える上で重要である。

ねじり粒界に関する実験結果は少なく、森らによる Cu の結果があるにすぎない。Fig. 5-22 は本実験の結果 (図a) と森 (図b) らの結果を合わせて示している。両者の結果はその傾向においてほぼ一致している。

Ag と Cu の回転微結晶法による結果を Table 5-4 に示す [6]。傾角粒界は非対称粒界を示しており、 $[110]$ 傾角粒界では Cu と Ag の結果は優先配向の傾向が一致していない。 (100) 面上の $[110]$ 回転軸の場合、Cu では $\Sigma 33$ に配向があり、Ag では $\Sigma 83 (18^\circ)$ 、 $\Sigma 9 (39^\circ)$ に配向が見られる。 (111) 面上の $[110]$ 回転軸では上と逆に Cu の $\Sigma 83$ に配向が見られ、 $\Sigma = 3, 11$ 以外では $\Sigma = 9, 33$ に於けるカスプが著しい。その後 Lojkowski らは同様の実験を行い [40, 41]、単に Ag の方が優先配向が出やすいだけで Ag と Cu に配向の傾向に違いがないことを示している。ねじり粒界では $\Sigma = 11, 33, 3$ の配向が顕著に見出されている。Al では本実験に見られたように殆ど全ての対応粒界にカスプがみられた点で Cu, Ag と異なっているが、回転微結晶法では中角度における幅の広いカスプのみが見出だされたと考えることができる。

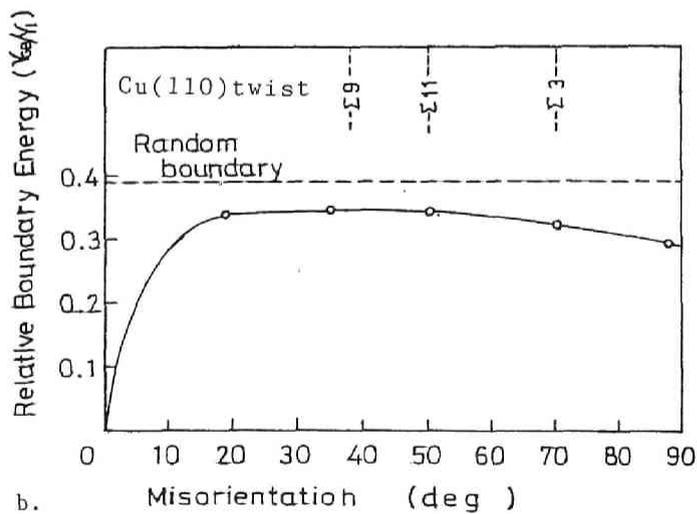
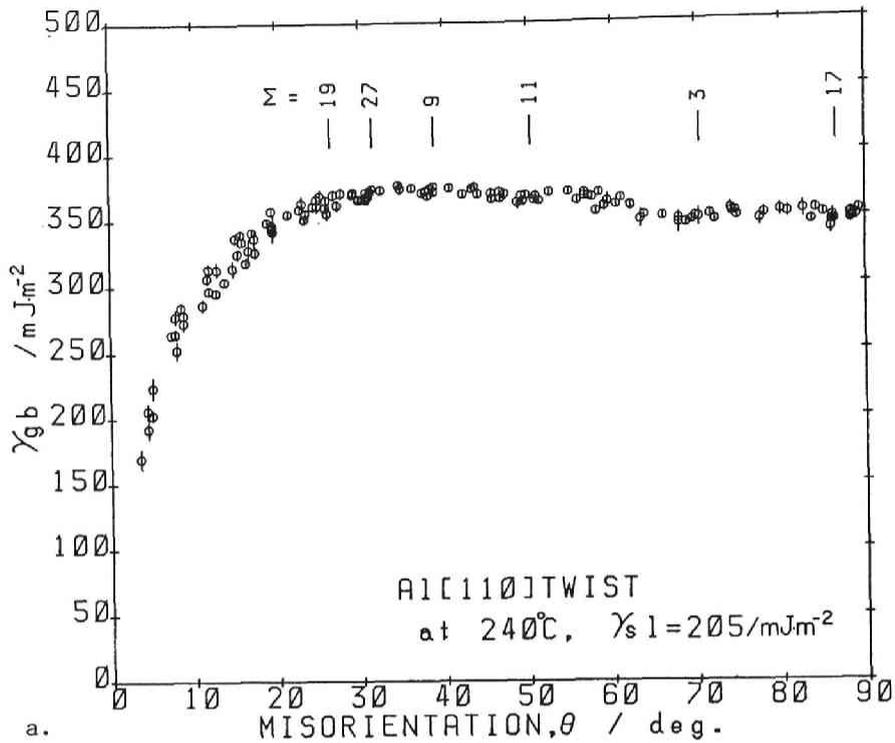


Fig.5-22 a. Grain boundary energy as a function of θ for Al[110] twist boundary, where $\gamma_{sl} = 205 \text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. b. Measured grain boundary energy as a function of θ for Cu[110] twist boundaries from Ref. [57].

Table 5-4 List of measured axis-angle pairs of low energy boundaries in Cu and Ag after an annealing of 1000h at 20° below the melting point by Herrman et al. from Ref.[6]

Plate surface (hkl)	Rotation axis <hkl>	Rotation angle θ	Correlated with Σ	Intensity		Identity with axis angle		
				Cu	Ag			
(100)	100	28°	17a	vw				
		37°	5	—	w			
	110	18°	83	vw	m			
		27°	19a	—	w			
		32°	27	vw	—			
		39°	9	w	m			
		50°	11	s	s			
		59°	33	m	—			
		71°	3	vs	vs			
	210	81°	43	w	—			
			17b	—	w			
		87°	15	—	vw			
		48°	3	vs	m	110	71°	
		132°	7	—	vw	111	38°	
115°		11	—	w	110	50°		
145°		7	—	vw	111	38°		
(110)	100	28°	17a	vw	w			
		39°	9	vw	w			
	110	50°	11	m	m			
		59°	33	m	w			
		71°	3	vs	vs			
		111	28°	13b	—	w		
			60°	3	m	s		
	73°		19	—	vw			
	211	92°	13b	—	vw			
			13b	—	w			
		148°	11	s	s	110	50°	
		63°	5	vw	—	100	37°	
		102°	7	vw	w	111	38°	
	311	180°	3	m	m	110	71°	
9			vw	—	110	39°		
67°		11	—	w	110	50°		
180°		9	vw	—	110	39°		
153°		11	w	—	110	50°		
82°		9	—	w	110	39°		
180°		9	—	w	110	28°		
511	73°	19a	—	w	110	28°		
	92°	13a	—	w	100	23°		
(111)	110	18°	83	m	w			
		32°	27	w	—			
		39°	9	m	m			
		50°	11	s	s			
		59°	33	m	m			
		71°	3	vs	vs			
		81°	43	w	—			
		87°	17b	—	w			
		93°	17b	—	w			
		111	60°	3	vs	s		
	211		63°	11	w	w	110	50°
			78°	15	—	w	210	48°
			102°	5	vw	w	100	37°
		136°	7	—	w	111	38°	
180°	3	vs	m	110	71°			

Relative intensity of X-ray peak: vs very strong, s—strong, m—medium, w—weak, vw very weak, — not observed

第4節 [111]対称傾角粒界ならびにねじり粒界

4.1 実験結果

1. [111]対称傾角粒界

Fig.5-23 に 2面角(粒界エネルギー)の測定結果を示す。なお θ は両結晶の[112]方位のなす角で示す。エネルギーの大きさは他の傾角粒界の最も高いエネルギーとほぼ同じで高く、 $\theta=35^\circ \sim 40^\circ$ 付近が最大で $\theta=60^\circ$ に近づくにつれて低くなっている。エネルギー・カスプの深さは他のエネルギーの高い粒界と等しく浅い傾向を持っている。図中実線は一般粒界エネルギーの値を仮定しており、カスプの先端のエネルギーはほぼこの実線に沿っている。 $\theta=60^\circ$ の粒界は $\Sigma 3(112)$ 対応粒界であり前節の[110]傾角粒界で示した $\Sigma 3(113)$ $\theta=109.47^\circ$ の粒界と全く同じ粒界である。しかしながら、 $\theta=60^\circ$ 近傍のエネルギーは低角度側から延長した一般粒界の値に比べかなり低く、エネルギー・カスプの先端の値はそれより低角度側の対応粒界のエネルギーに比べエネルギーの低下が著しい。[110]傾角粒界に存在する $\Sigma 3(112)$ $\theta=109.47^\circ$ にも同様の傾向が見られたが、この粒界近傍の一般粒界の高さが幾分低かったのでその減少の大きさは小さかった。ここで示している[111]傾角粒界の一般粒界のエネルギーの高さが高い($\theta=30^\circ \sim 50^\circ$)、 $\Sigma 3(112)$ $\theta=60^\circ$ におけるカスプの深さが顕著に見いだされている。カスプの先端のエネルギーはもちろん[110]傾角粒界の $\Sigma 3(112)$ $\theta=109.47^\circ$ と等しく、その値は $\alpha=67^\circ$ として $\gamma(\Sigma 3(112))/2\gamma_{sl}=0.83$ なので $\gamma(\Sigma 3(112)) \sim 340 \text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ となる(γ_{sl} を $205 \text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ としている)。この粒界は従来非整合双晶境界と言われており、これまでも一般粒界とのエネルギーの比較が行われているが[63] Al ではその例がない。ここで得られた大角粒界の最大値 γ_{ge} との比は $\gamma(\Sigma 3(112))/\gamma_{ge}=\cos(67/2)/\cos(44/2) \sim 0.9$ である。又、整合と非整合境界のエネルギーの比は $\gamma(111)/\gamma(112) \sim 0.29$ である。

2. [111]ねじり粒界

Fig.5-24 に得られた粒界2面角 α の値を示す。[100]ねじり粒界のエネルギーが傾角粒界に比べて低いことをすでに述べた。[111]ねじり粒界もこれと同じく傾角粒界のそれに比べてかなり低く、かつ[100]ねじり粒界よりも低い。その値は一般粒界(図中の実線を仮定する)において $\alpha \sim 88^\circ$ であり、 $\gamma_{ge}/2\gamma_{sl}=0.72$ に相当する。この値は傾角粒界のエネルギーに比べて $\gamma([111]\text{twist})/\gamma([111]\text{tilt})=0.72/0.93=0.77$ と小さく、[100]粒界の同じ比 $\gamma([100]\text{twist})/\gamma([100]\text{tilt})=0.8/0.93=0.86$ よりもさらに小さい。この粒界でも一般粒界の高さが低くなるとカスプが深くなる傾向が見られる。カスプはここに示した対応粒界の $\Sigma 100$ 以下の全てに存在している。

4.2 浅いエネルギー・カスプのモデルによる検討

1. [111]対称傾角粒界

Fig.5-25a に測定された粒界エネルギーと一般粒界とのエネルギー差をカスプのエネルギーとして示している。一般粒界エネルギーの高さが高いことを反映してカスプの深さは浅い。この粒界においても一般粒界のエネルギーが低くなるほどカスプは深くなっている。 $\Sigma 3(112)$ $\theta=60^\circ$ 粒界のカスプは他の対応粒界に比べて深くなっており[110]粒界の $\Sigma 3(112)$ $\theta=109.47^\circ$ あるいは $\Sigma 3(110)$ $\theta=70.53^\circ$ と同じくこの粒界では転位芯のエネルギーの減少も含んでいると考えられる。緩和しうる弾性エネルギーの最大値が $\Sigma 3$ 対応粒界においても特に減少することはないと考えると、 $\theta=60^\circ$ 付近における転位芯のエネルギーの減少は図の破線で示した値を持つと推定される。浅いカス

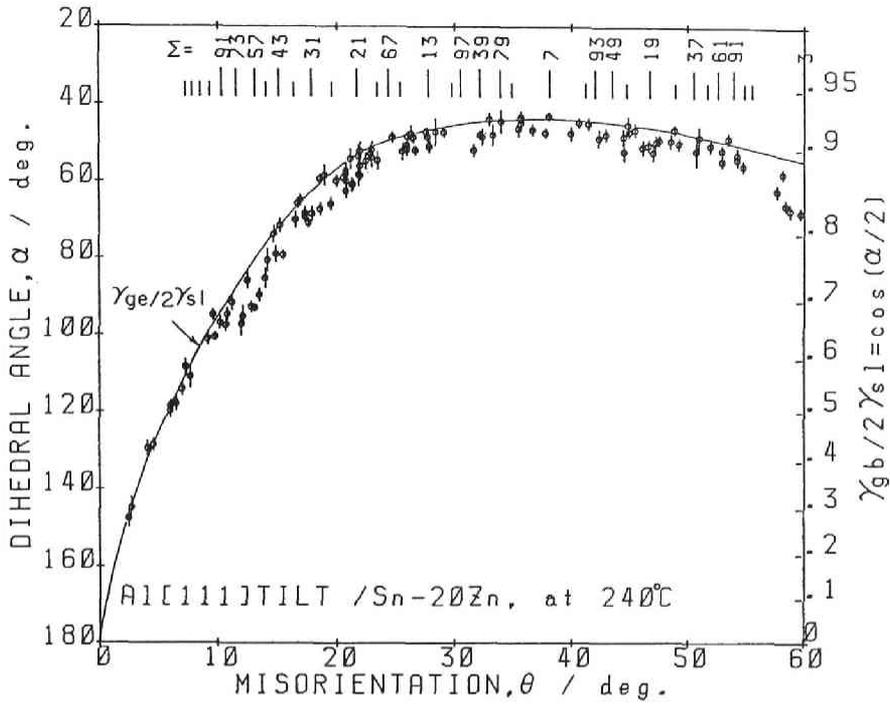


Fig.5-23 Dihedral angle, α , and general boundary energy, $\gamma_{gb}/2\gamma_{sl}$, as a function of θ for Al[111]tilt boundary.

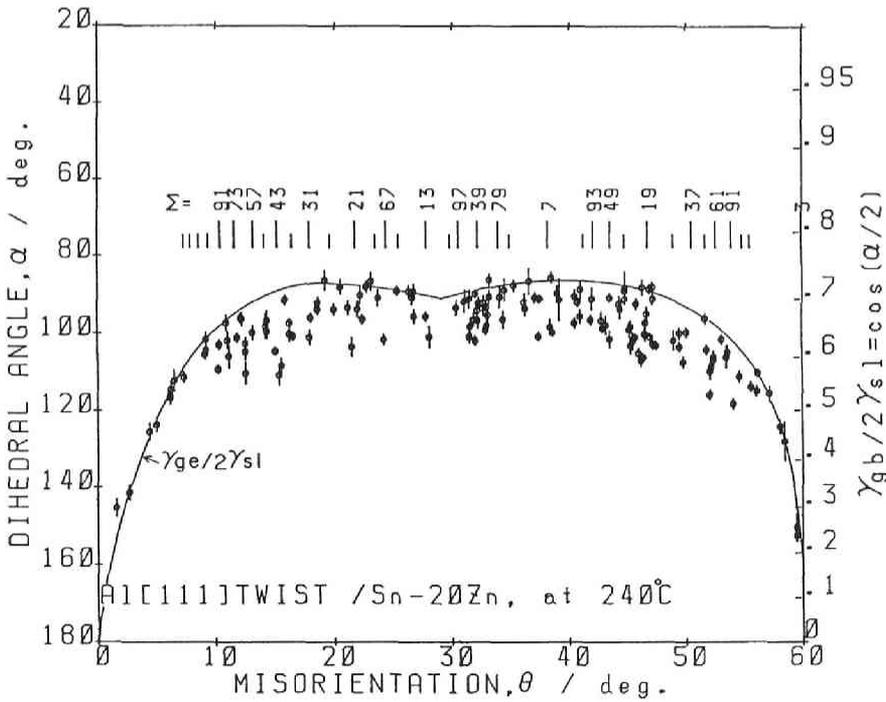
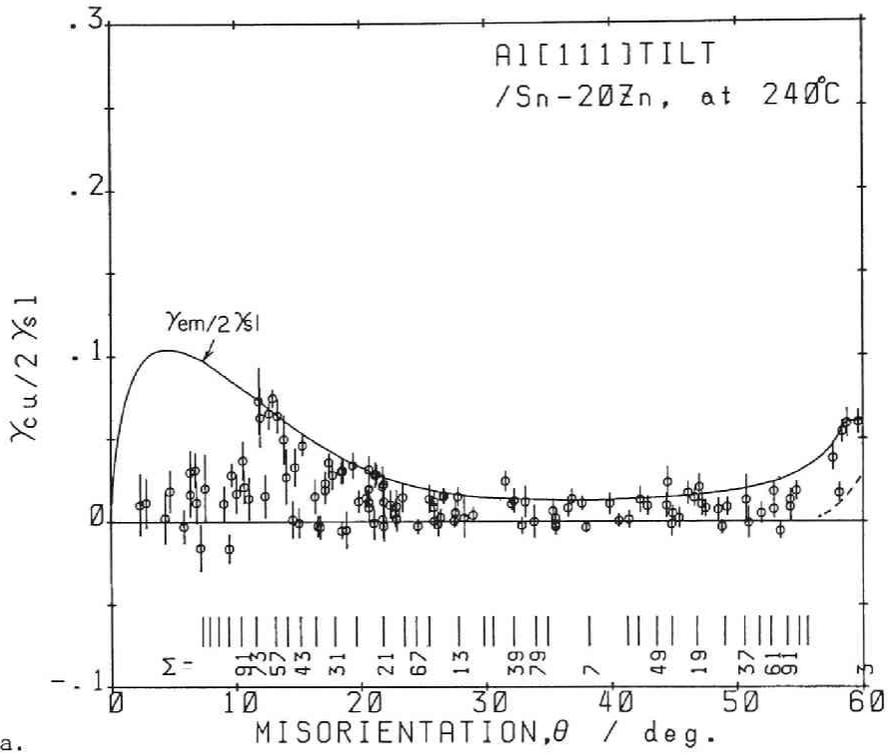


Fig.5-24 α and $\gamma_{gb}/2\gamma_{sl}$ as a function of θ for Al[111]twist boundary.



a. Energy cusp depth, $\gamma_{cu}/2\gamma_{sl}$, and elastic energy, $\gamma_{em}/2\gamma_{sl}$, that can be relaxed in elastic energy, b. Γ values and elastic energy, and c. calculated energy cusp depth as a function of θ for Al[111] tilt boundary.

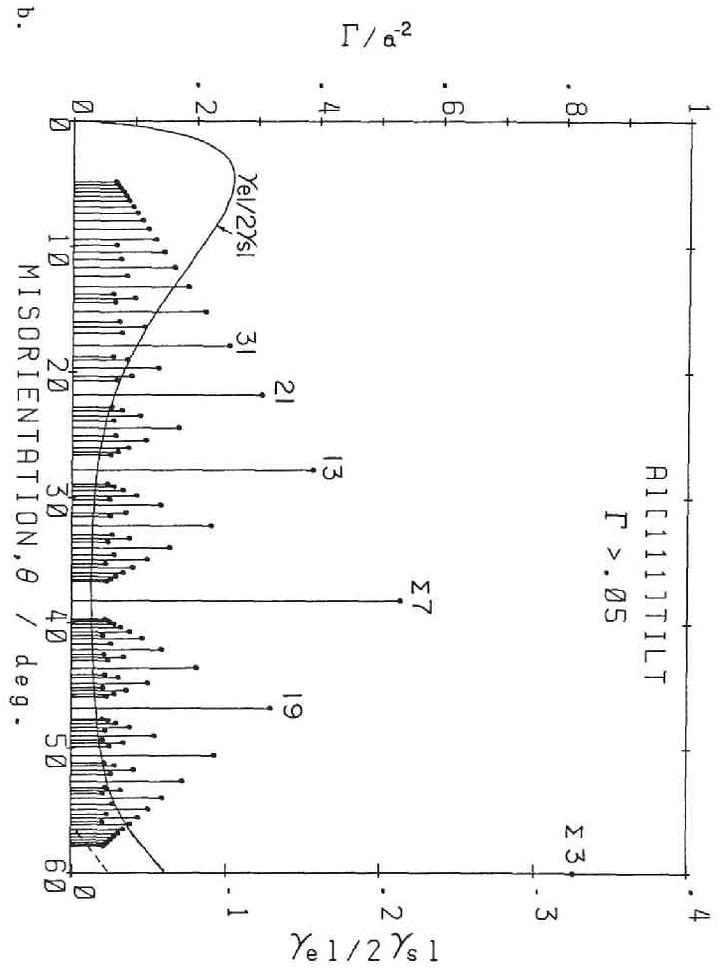
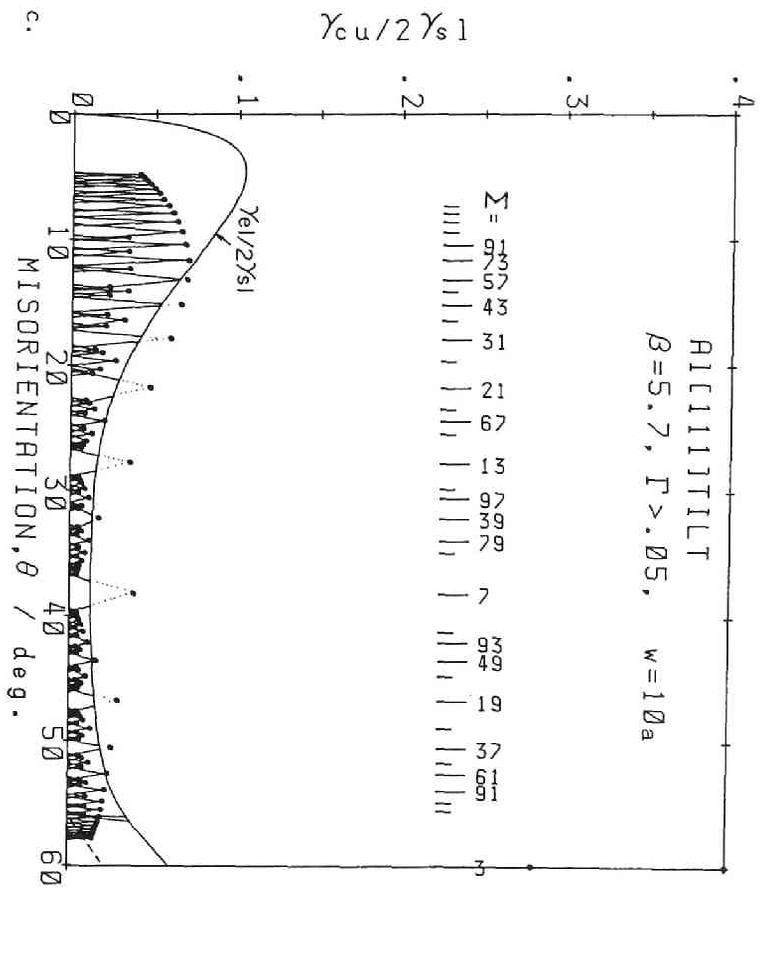


Fig. 5-25 -continued.

プにおいては転位芯のエネルギーの減少はこのように小さくほとんどのエネルギーの減少は弾性エネルギーの緩和によることを示している。

同図b は各対応粒界における Γ の値を示している。 $\Sigma 3$ の値が最も大きく、続いて $\Sigma=7, 13, 19, 21$ における値が大きい。式5-3により求めたカスプのエネルギーを同図cに示す。ここで β, w はすでに他の傾角粒界で用いたのと同じ $\beta=5.7, w=10$ を用いた。2次転位のバーガース・ベクトル bs は第2章の方法によって求めた。実験結果は少なくとも低 θ 側から $\Sigma=57, 43, 31, 21, 13, 39, 7, 19, 3$ の各対応粒界においてカスプが存在し計算結果とよく一致している。

2. [111]ねじり粒界

一般粒界のエネルギーの低さを反映して、Alの粒界の中では $\Sigma 3(111), \Sigma 11(113)$ を除きこの粒界におけるカスプが最も深い。Fig. 5-26aは $\Sigma 3(111)$ も小角粒界と考えたときの一般粒界と測定値との差をエネルギー・カスプの深さとして示している。かなり数多くのカスプが存在し、低 θ 側から $\Sigma=57, 43, 31, 21, 67, 13, 39, 79, 7, 49, 19-37, 61, 91$ の対応粒界にカスプが見られる。この粒界の Γ 値は同図bに示すように $\Sigma 3$ を除き、 $\theta=30^\circ$ に対して対称であり、他のねじり粒界と同じく Σ 値が大きくなると急激に減少する。式5-3から求められるエネルギー・カスプの計算値を同図cに示す。ここで w の値は傾角粒界に等しく10、 β は他のねじり粒界と同じく50とした。 Γ と同じく bs も 30° に対して左右対称と成るため、大きな Σ 値の粒界も、大きな bs をもち、カスプの幅が広がっている。したがって、 $\Sigma 21$ は $\Sigma 7$ と、 $\Sigma 39$ は $\Sigma 13$ と同じカスプの幅となる。従って $\Sigma 3$ を除き、カスプの形状は 30° に対して対称になる。計算結果は、ほとんどのカスプ同志が重なりあい、隙間がなくなっているが、実際の実験では双結晶の精度の点から幅の広いカスプのみが見出いだされることになる。計算で得られた幅広のカスプと実験結果はよく対応している。

4.3 従来の実験結果との比較

本実験の[111]傾角粒界のエネルギーの測定結果を $\gamma_{s1}=205\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ としてFig. 5-27に示す。これまでに得られている[111]傾角粒界エネルギーの測定例は少ない。Ge, Pbの結果をFig. 5-28に示す[15, 25]。Geについては $\theta=60^\circ$ も測定されているが、カスプは実験誤差内にあり明確でない。Pbについては $\Sigma 7$ に深いカスプを示しているが、Pbの粒界エネルギーの弾性エネルギーが特に大きくなることは考えにくく、 $\Sigma 7$ に深いカスプが生じるとは考えられない。Cu, Agにおける回転微結晶法による結果(Table 5-4)は $\Sigma 3$ を除き、傾角粒界では $\Sigma 13b, \Sigma 19$ がすすかに見いだされているに過ぎない。

[111]ねじり粒界エネルギーの本実験の測定値を $\gamma_{s1}=205\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ としてFig. 5-29に示す。[111]ねじり粒界エネルギーのSiについての佐藤ら[26]による測定結果があるが実験データが少なく、まだ十分比較検討することができない。回転微結晶法ではTable 5-4に示したように $\Sigma 3$ 以外に顕著な配向はない。本実験で示したようにAlではカスプは非常に大きな Σ 値まで存在し、Cu, Agでも β が大きければx線による集合組織の測定では各対応粒界を分離することは困難になる。

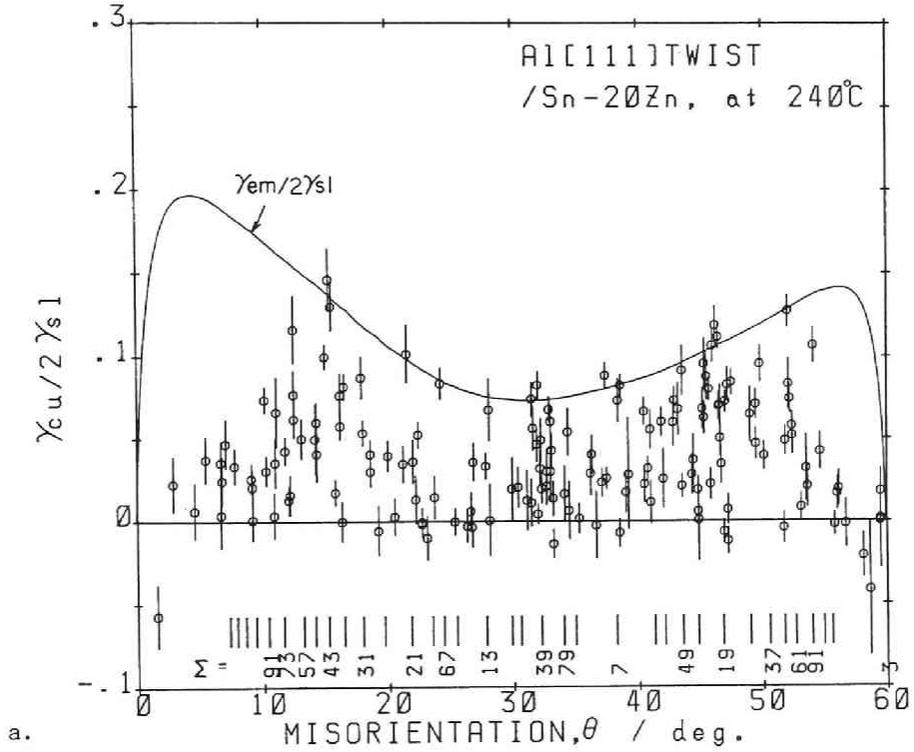


Fig.5-26 a. Energy cusp depth, $\gamma_{cu}/2\gamma_{sl}$, and elastic energy, $\gamma_{em}/2\gamma_{sl}$, that can be relaxed in elastic energy, b. Γ values and elastic energy, and c. calculated energy cusp depth as a function of θ for Al[111]twist boundary.

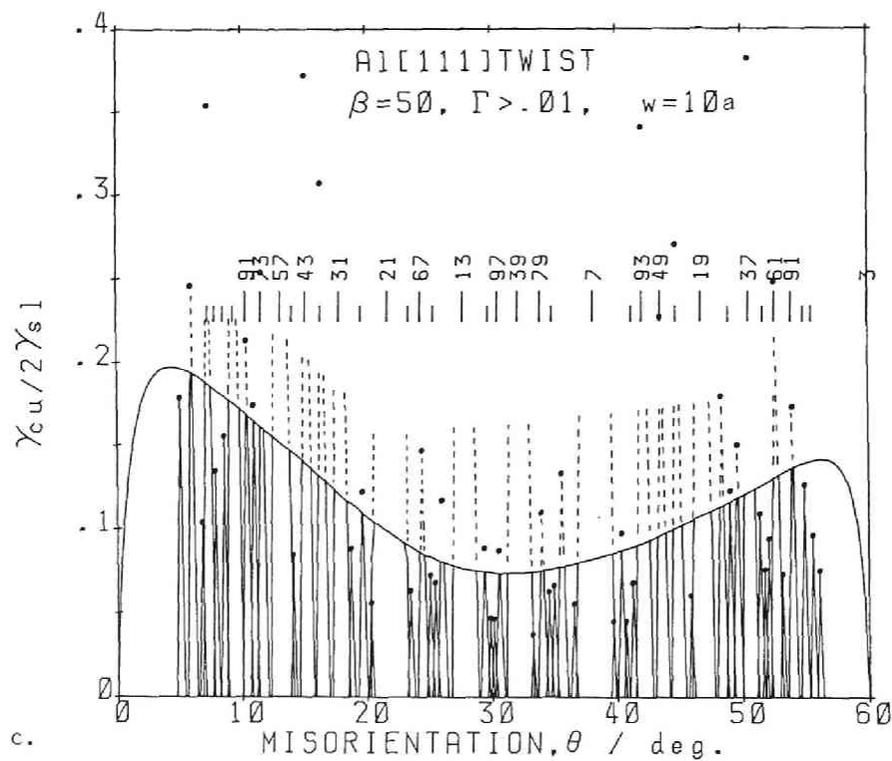
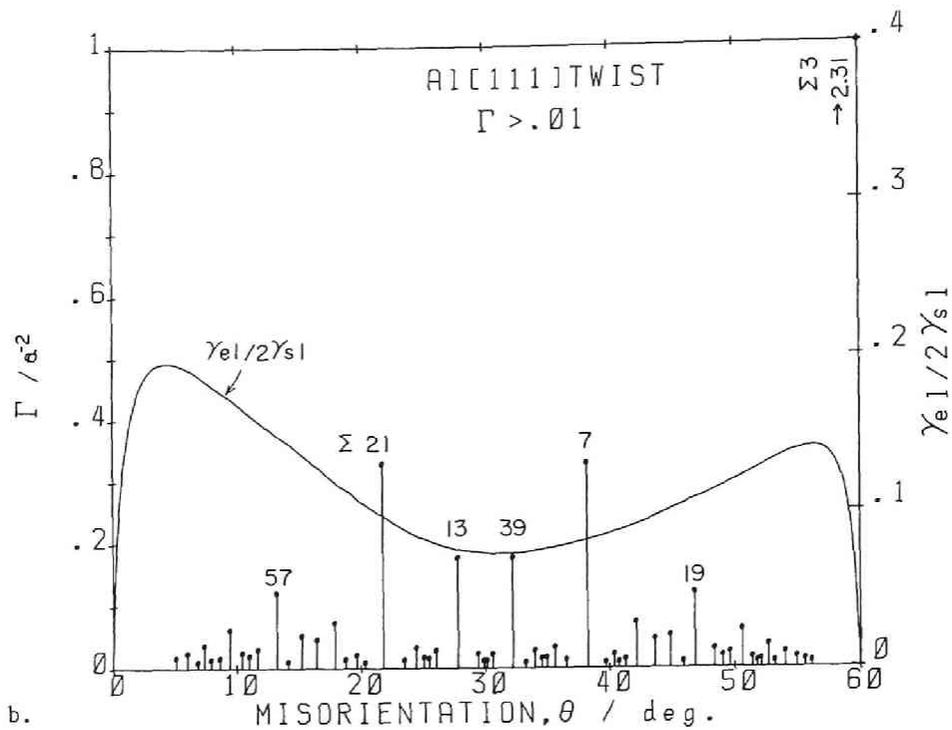


Fig.5-26 -continued.

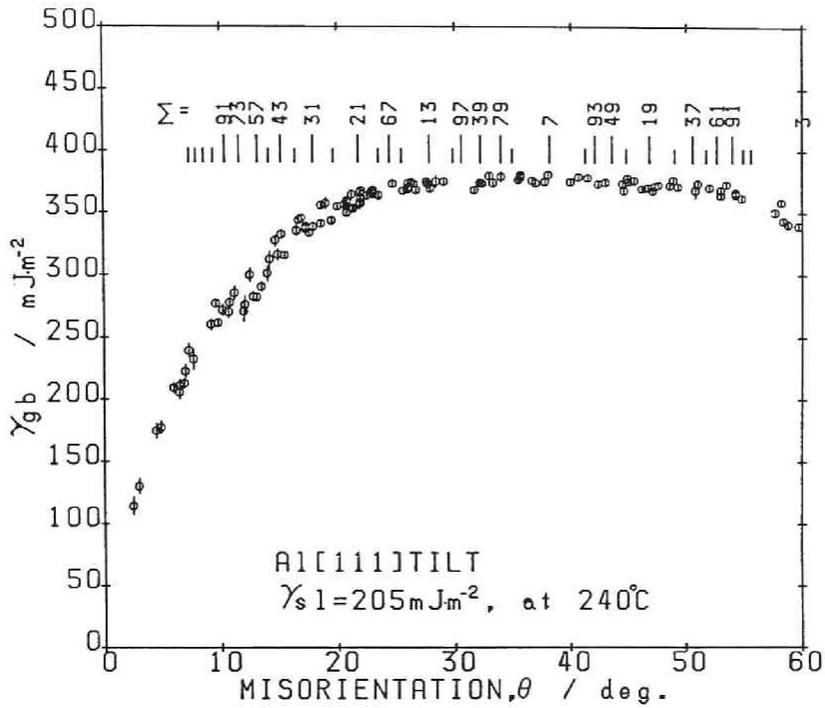


Fig.5-27 Grain boundary energy, γ_{gb} , as a function of θ for Al[111] tilt boundary, where $\gamma_{sl} = 205 \text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$.

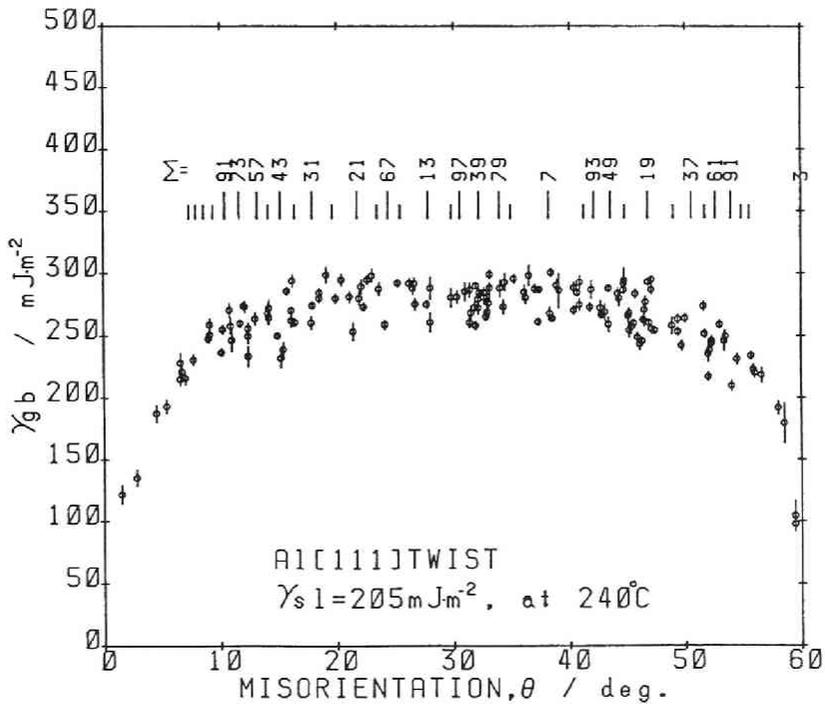


Fig.5-29 Grain boundary energy, γ_{gb} , as a function of θ for Al[111] twist boundary, where $\gamma_{sl} = 205 \text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$.

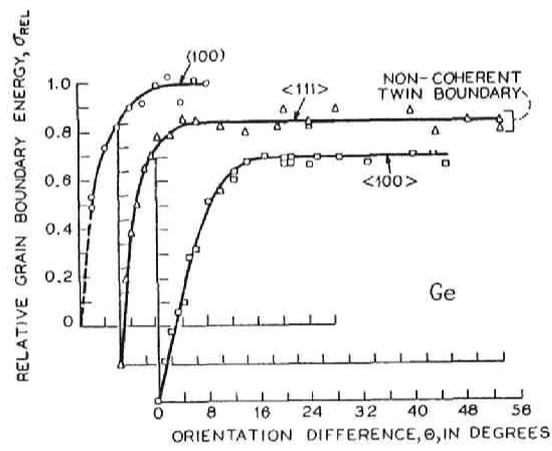
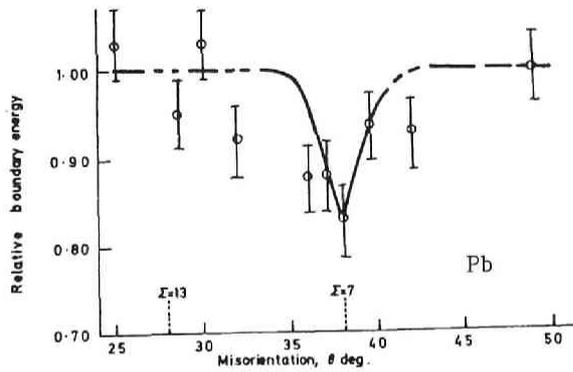


Fig.5-28 Measured grain boundary energy as a function of θ for [111] tilt boundaries, in Pb from Ref:[25] and in Ge from Ref.[15].

第5節 第5章の考察

5.1 一般粒界のエネルギー

1. 小角粒界のエネルギー

これまでに示した一般粒界のエネルギーの値を $\theta=0^\circ \sim 40^\circ$ の小角の範囲について Fig. 5-30 a, b, c に示す。[100], [110], [111] 粒界において $\theta < 10^\circ$ ではわずかにねじり粒界のエネルギーは傾角に比べて大きい。

粒界の構造は粒界に規則的に配列した粒界転位モデルに基づいて考えられており、粒界の弾性エネルギーは線形弾性論により次式5-4, 5で与えられる [31, 68]。

$$\gamma_{el}(\text{tilt}) = \frac{\mu b}{4(1-\nu)} 2\sin \frac{\theta}{2} \{ \eta \cosh \eta - \log(2\sinh \eta) \} \quad 5-4$$

$$\eta = (\pi/\alpha_0) 2\sin(\theta/2), \quad \alpha_0 = b/r_0$$

$$\gamma_{el}(\text{twist}) = \frac{\mu b}{2\pi} 2\sin \frac{\theta}{2} \log \frac{\cosh \eta + \cosh^2 \eta - 1}{2(\cosh \eta - 1)} \quad 5-5$$

$$\eta = (2\pi/\alpha_0) 2\sin(\theta/2), \quad \alpha_0 = b/r_0$$

ここに μ, ν は剛性率とポアソン比、 b, r_0 は転位のバーガース・ベクトルと芯の半径を示す。小角粒界では同じく Read-Shockley のタイプの式5-6, 7で与えられ、ここに再掲する [1]。

$$\gamma_{el}(\text{tilt}) = E_0 \theta (A - \ln \theta) \quad 5-6$$

$$E_0 = \mu b / 4\pi (1 - \nu)$$

$$A = 1 + \ln(\alpha_0 / 2\pi), \quad \alpha_0 = b/r_0$$

一方、ねじり粒界は傾角粒界と幾分異なっており次式で与えられる [68]。

$$\gamma_{el}(\text{twist}) = E_0 (\pi \theta / \alpha_0 + A - \ln \theta) \quad 5-7$$

$$E_0 = \mu b / 2\pi, \quad A = \ln \alpha_0 / 2\pi, \quad \alpha_0 = b/r_0$$

転位芯のエネルギーを含んだ一般粒界のエネルギー γ_{ge} 値は式5-4.5 の α_0 の値を弾性エネルギーの場合より大きく選ぶことにより、粒界エネルギー γ_{ge} の値を与えることができる。この式の係数部分は傾角粒界では $\mu/4\pi(1-\nu)$ 、ねじり粒界では $\mu/2\pi$ であり、 μ が同じでも、ねじり粒界の方が $2(1-\nu)=1.3$ 倍だけエネルギーが大きいことを示している。その計算例を $\mu=222.5\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 、 $|b|=a/\sqrt{2}$ ($a=0.406\text{nm}$) の場合について、 α_0' を共に $2.5b$ としたときの値を Fig. 5-31 に示す。なお Al の弾性異方性は小さい ($A=2c_{44}/(c_{11}-c_{12})=1.26$)。実際の測定結果はわずかに、ねじり粒界が傾角粒界に比べ大きいことがほとんど差がない (Fig. 30) ので、計算による両者の違いはねじり粒界の α_0' を実際よりも大きく取りすぎていることによる。すなわち実際のねじり粒界の小角における転位芯の内径 (r_0') は、傾角粒界に比べて大きくなっていることを示している。

この式が本実験の結果に適用できるかどうかを調べるために次のように式を変形する。

$$\gamma_{ge}/\theta = E_0 (A - \ln \theta) \quad 5-8$$

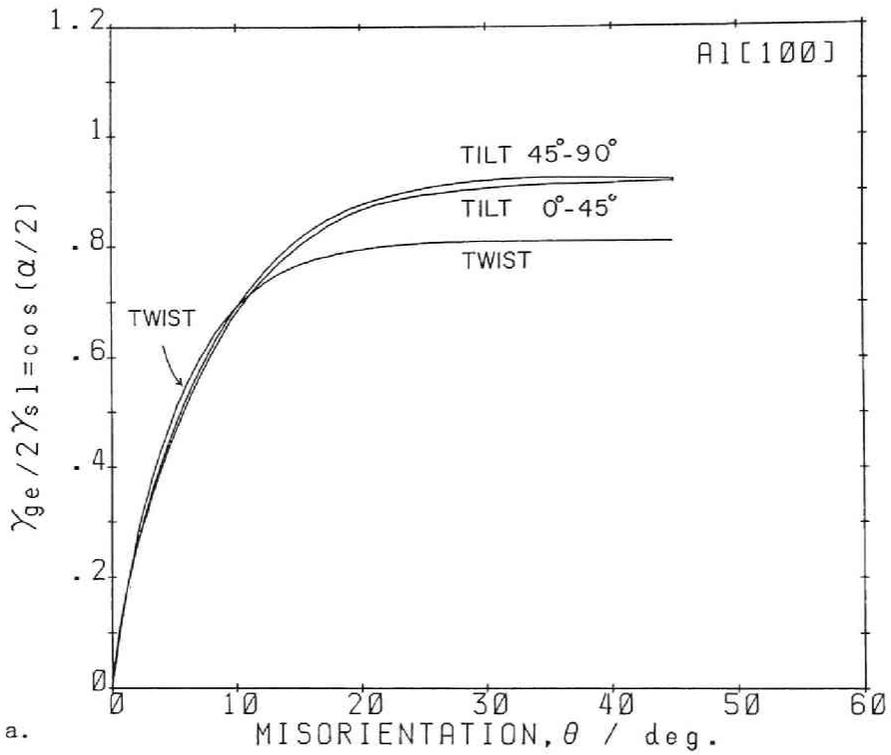


Fig.5-30 General boundary energy, γ_{ge} , as a function of θ for Al, a.[100], b.[110], and c.[111]tilt and twist boundaries.

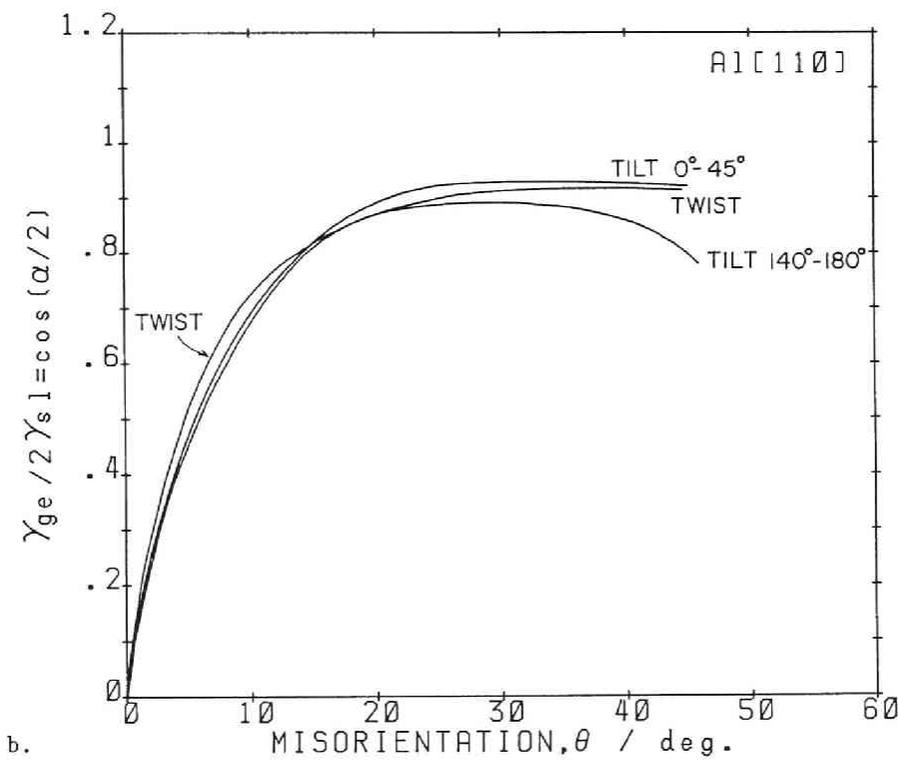
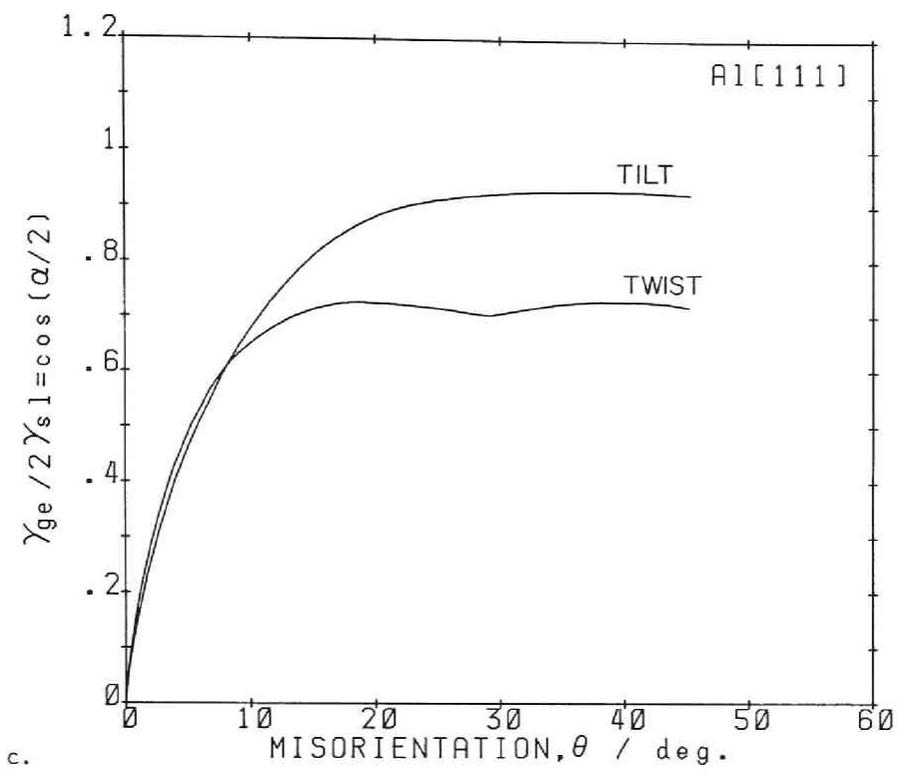


Fig.5-30 continued. -151-

γ_{ge} は 2 面角 α と固-液界面エネルギー γ_{sl} により次式で与えられる。

$$\gamma_{ge} = 2\gamma_{sl} \cdot \cos(\alpha/2) \quad 5-9$$

従って、式5-6 は

$$(\cos(\alpha/2))/\theta = (E_0/2\gamma_{sl}) (A - \ln\theta) \quad 5-10$$

今、 A が θ により変化しないとすると $\{\cos(\alpha/2)\}/\theta$ を $\ln\theta$ に対して整理することにより $E_0/2\gamma_{sl}$ と A が直線の傾きと切片から求まる。ねじり粒界は式5-7によってデータを整理したとき $\pi\theta/\alpha$ の項があるため直線の傾き・切片は θ に対して幾分変化すると考えられるが参考のために傾角粒界と同じ式5-6で整理する。式中のバーガース・ベクトル b の値は 第2章で述べた Frank の式(2-5)あるいは 0-格子を用いた解析より求まり、これを Table 5-5 に示す。[100] 粒界では傾角粒界は $\theta=0^\circ$ 側が $b=a\langle 100 \rangle$, $\theta=90^\circ$ 側が $b=a/2\langle 110 \rangle$ であり、ねじり粒界が2組の $b=a/2\langle 110 \rangle$ で構成された転位網を構成する。[110] 粒界では傾角粒界は $\theta=0^\circ$ 側が $a/2\langle 110 \rangle$, 180° 側が $b=a\langle 100 \rangle$, ねじり粒界では $a\langle 100 \rangle$ と $a/2\langle 110 \rangle$ の2組が存在する。[111] 粒界では傾角粒界が $a/2\langle 110 \rangle$ 、ねじり粒界が2組の $a/2\langle 110 \rangle$ バーガース・ベクトルで構成されている。弾性率は $\mu/(1-\nu)$ (tilt)ならびに、 μ (twist)をエネルギー係数 K で各々同表に示す。 K の値の計算は第2章に記した。なお[111]傾角粒界については異方性が小さいので[110]と[100]の中間の値とした。以上より E_0 の計算値が与えられ同じく Table5-5 に示す。

Fig.5-32 は[100]粒界の2面角の値を式5-10によって整理したものである。エネルギー・カスプにある粒界と一般粒界の測定点を分離することが難しく直線を推定するための最小2乗法が用いにくく、ここではほぼ一般粒界を通る直線を図の様に引いた。傾き $E_0/2\gamma_{sl}$ と切片 A の値を Table5-5 に示す。傾角粒界では $\theta=0^\circ$ 側のバーガース・ベクトルが $\theta=90^\circ$ 側のそれに比べて $\sqrt{2}$ 倍大きく K の値は等しいので E_0 の値は $\theta=0^\circ$ 側が $\sqrt{2}$ 倍大きくなることが予想される。実験値はむしろ $\theta=0^\circ$ 側の傾きが少し小さいが両者の $E_0/2\gamma_{sl}$ の値はほぼ等しい。ねじり粒界は計算上 E_0 の値の大きさを反映してほぼ傾角粒界の1.2倍になっている。計算値 E_0 を用いると実験値より γ_{sl} を求めることができる。傾角粒界の $\theta=90^\circ$ 側のデータからは $\gamma_{sl}=192\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 、ねじり粒界からは $211\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ が得られ、一方 $\theta=0^\circ$ 側からは $\gamma_{sl}=290\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ となり他の2つと大きく異なっており、むしろ、 $\theta=0^\circ$ 側も $b=a_0/2\langle 110 \rangle$ とすることにより $\gamma_{sl}=205\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ とする方が妥当と思われる。

Fig.5-33 は[110]粒界について整理した結果を示している。傾角粒界については、[100]傾角粒界と同じく $\theta=0^\circ$ 側と $\theta=180^\circ$ 側の直線の傾きはほぼ等しい。従って、傾角粒界の両方のバーガース・ベクトルの大きさはほぼ等しいと考えるのが妥当であり、得られる固-液界面エネルギーの大きさは $202\sim 210\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ である。ねじり粒界の直線の傾きは傾角粒界の約1.2倍となっている。幾何学的に考えられるバーガース・ベクトルは $a/2\langle 110 \rangle$ と $a\langle 100 \rangle$ の2つが存在するが実際には期待される値より小さく両転位共に $b=a_0/2\langle 110 \rangle$ とする傾きの値になっている。

[111] 粒界では Fig.5-34 に示すように傾角・ねじり粒界共に期待される通りの傾きであり、得られる γ_{sl} の値は $210\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ である。

Table5-5 には A から求められる転位芯の径 r_0' を示している傾角粒界ではほぼ $0.35b$ の大きさである。一方ねじり粒界ではこれよりも大きく $r_0'=0.47b-0.56b$ である。

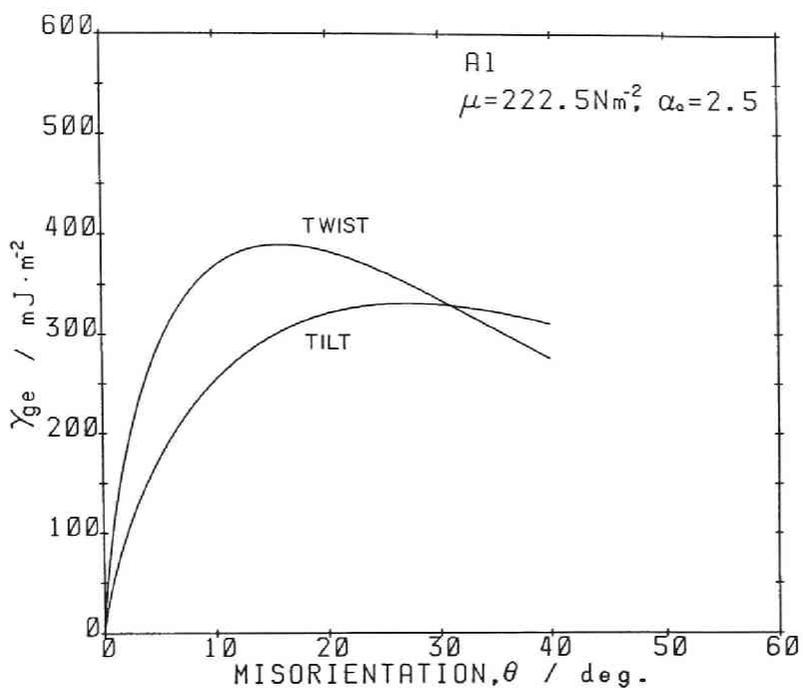
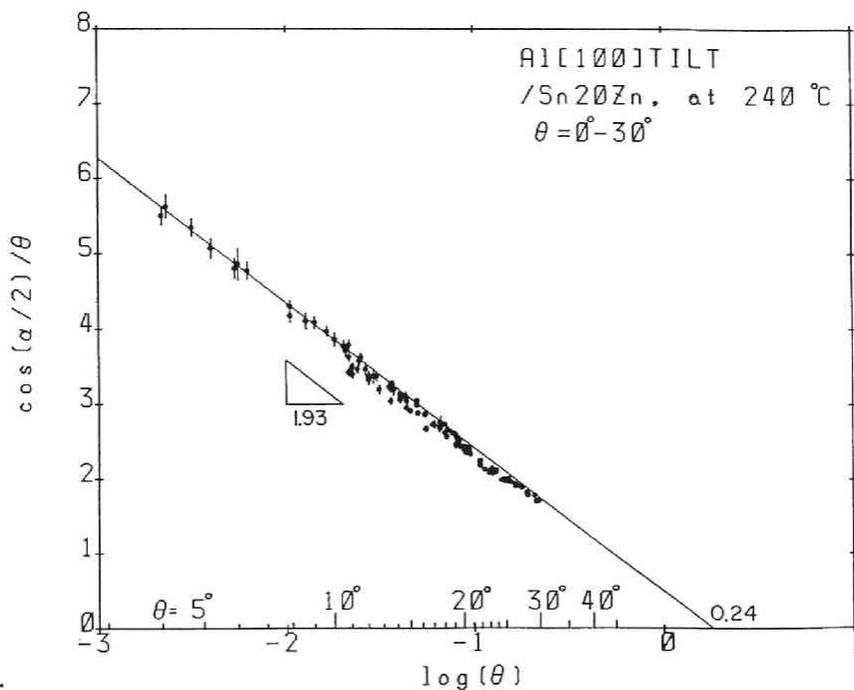


Fig.5-31 γ_{ge} calculated by using eqs.5-4,5. as a function of θ for tilt and twist boundaries.



a.

Fig.5-32 Plots of $\cos(\alpha/2)/\theta$ as a function of $\ln\theta$ for Al[100], a. $\theta = 0^\circ \sim 30^\circ$ tilt, b. $\theta = 60^\circ \sim 90^\circ$ tilt, and c. $\theta = 0^\circ \sim 30^\circ$ twist boundaries. Straight lines are drawn by guess through the general boundary energies shown in Figs.5-2,3.

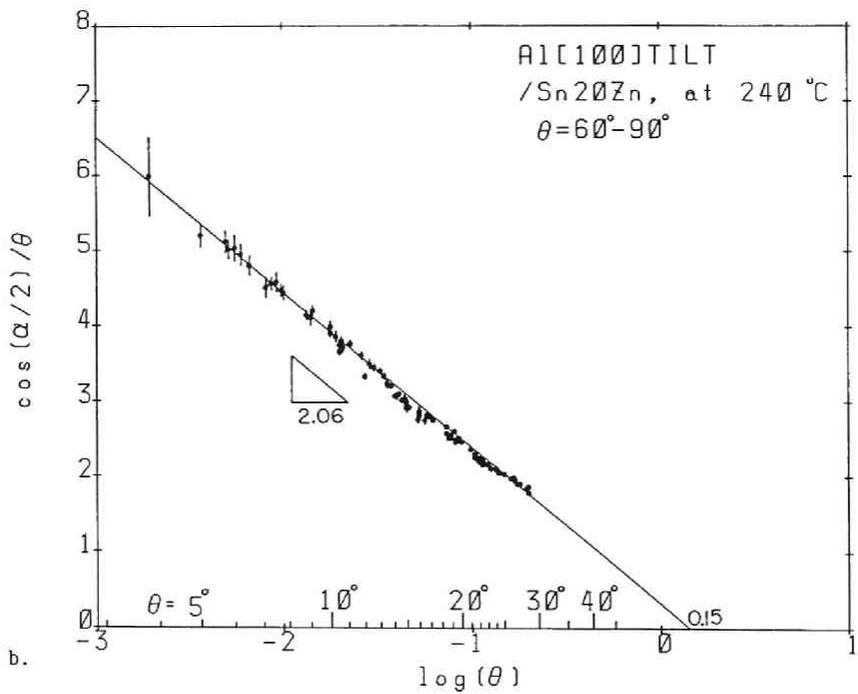
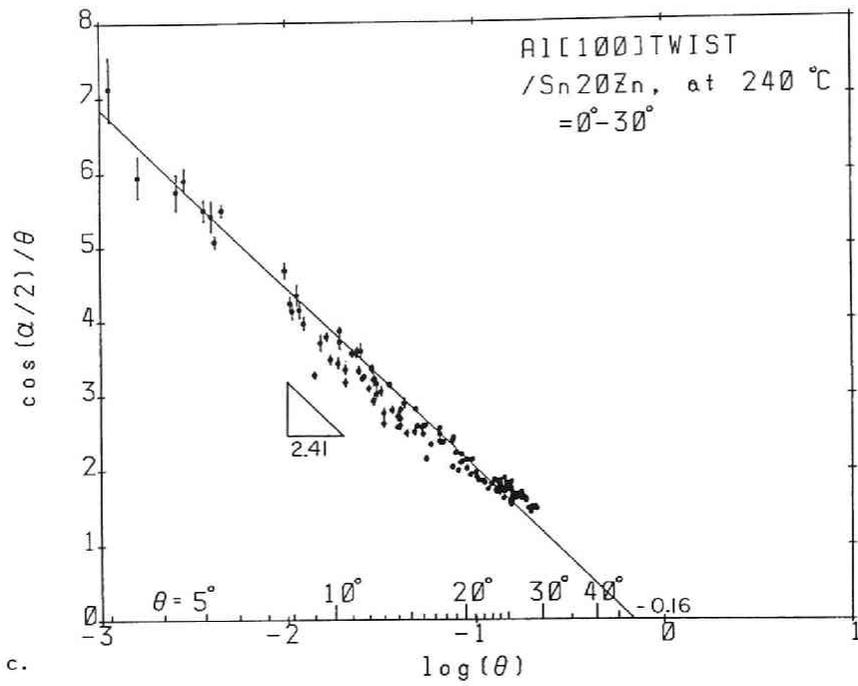


Fig.5-32 -continued.

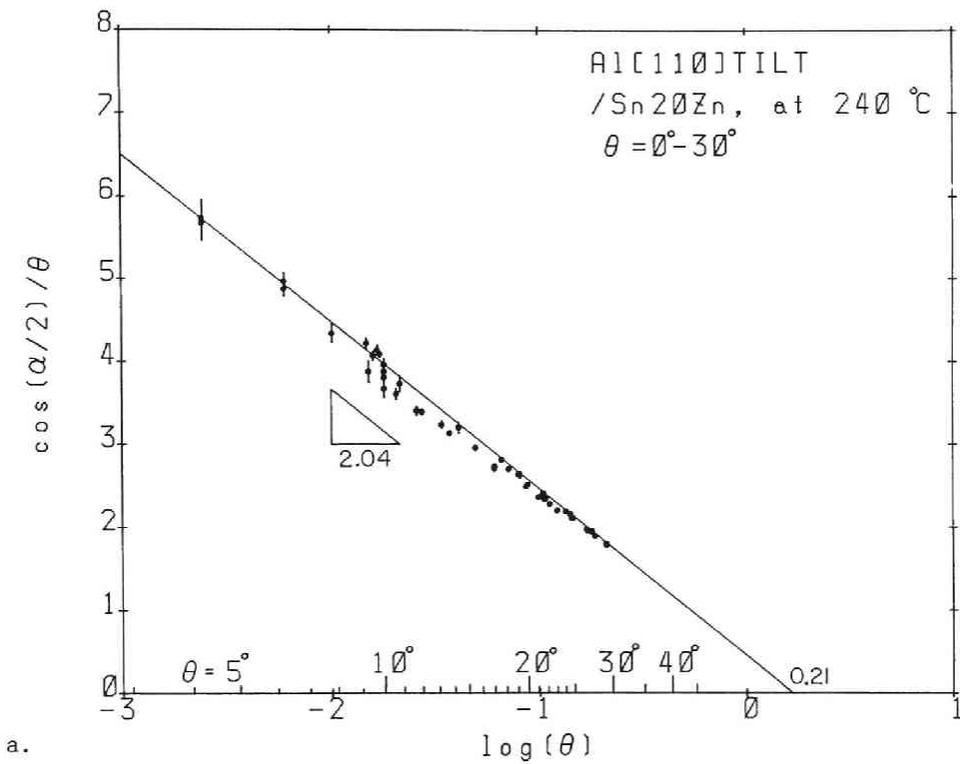


Fig.5-33 Plots of $\cos(\alpha/2)/\theta$ as a function of $\ln\theta$ for Al[110],
 a. $\theta = 0^\circ \sim 30^\circ$ tilt, b. $\theta = 150^\circ \sim 180^\circ$ tilt, and c. $\theta = 0^\circ \sim 30^\circ$ twist boundaries.

Straight lines are drawn by guess through the general boundary energies shown in Figs.5-,14,15.

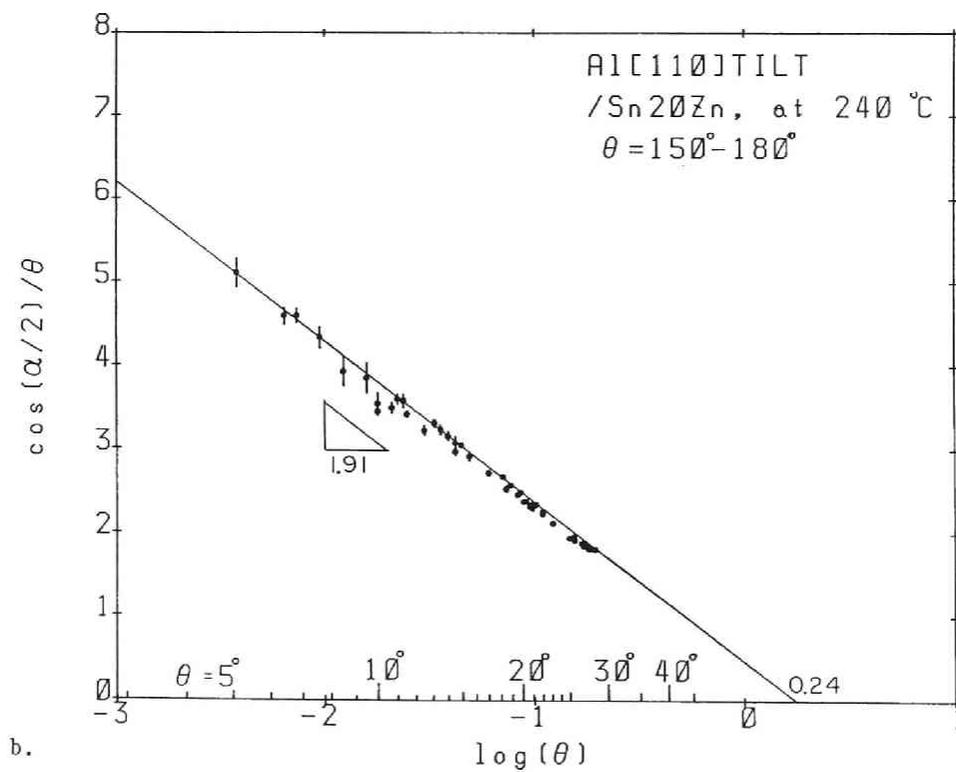
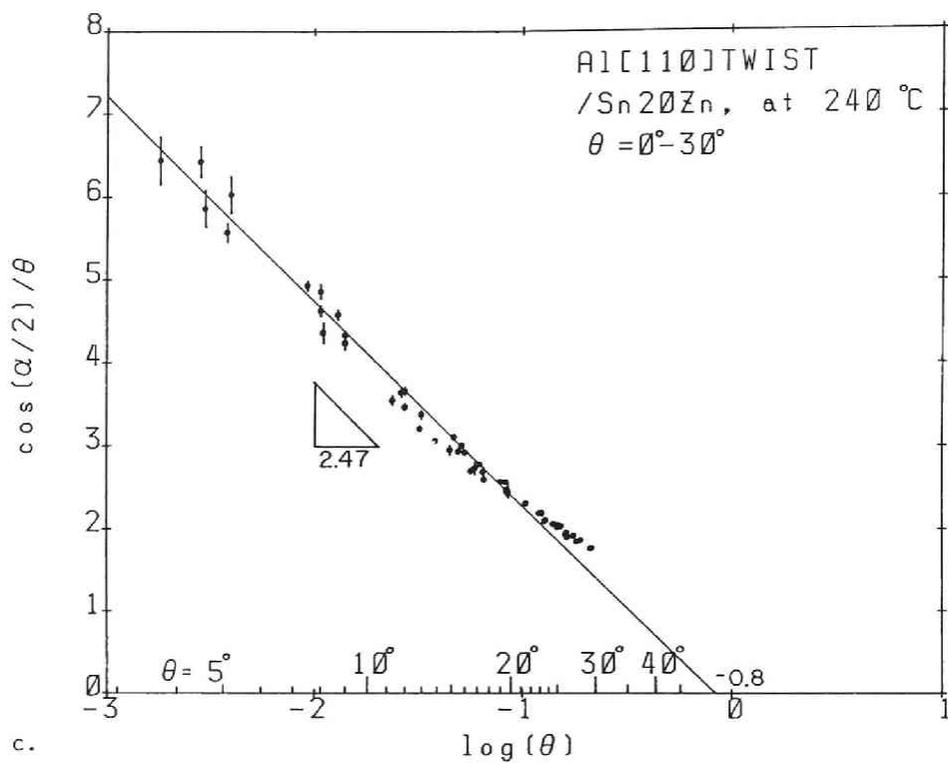


Fig.5-33 -continued.

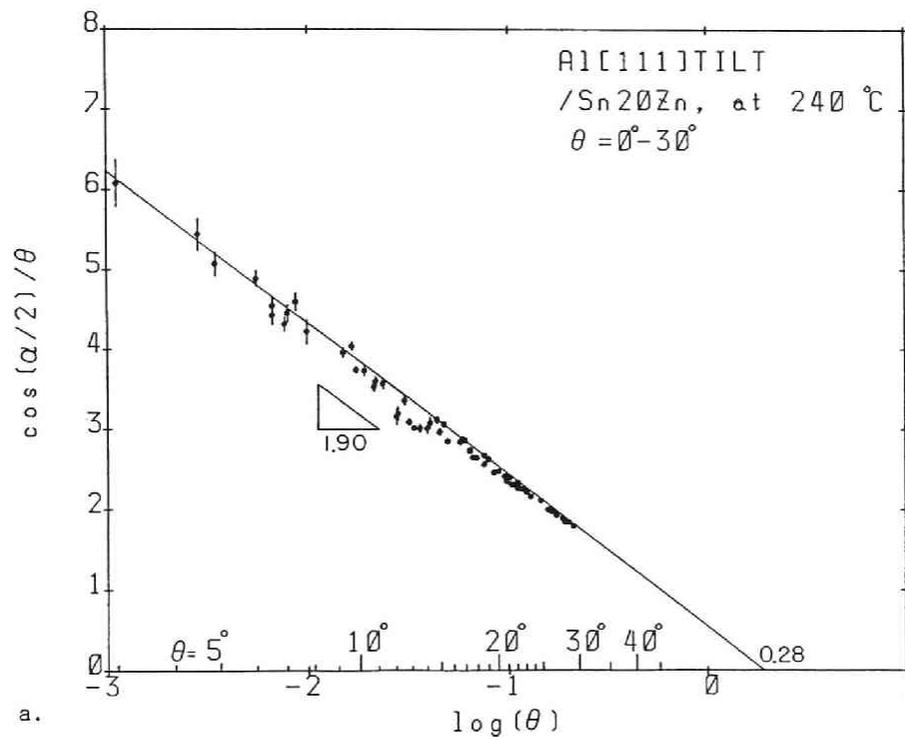
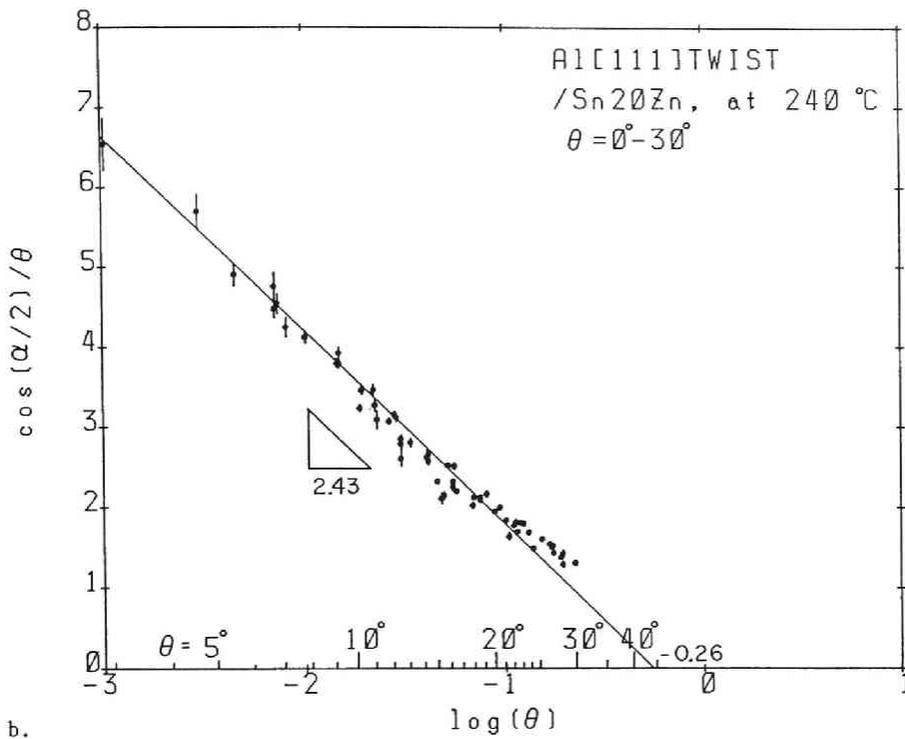


Fig.5-34 Plots of $\cos(\alpha/2)/\theta$ as a function of $\ln\theta$ for Al[111],
a. $\theta = 0^\circ \sim 30^\circ$ tilt, b. $\theta = 0^\circ \sim 30^\circ$ twist boundaries. Straight lines are
drawn by guess through the general boundary energies shown in Figs.5-,23
,24.

Table 5-5 Energy factor and geometrical Burgers vector, and Burgers vector and core radius obtained by Read-Shockley analysis of the energy of small angle boundaries in Al

Boundary	K Nm ⁻²	b(cal.)	E ₀ (cal.) mJ·m ⁻²	E ₀		γ _{sl} (obs.)	b(obs.)	A	r ₀ '/b
				2γ _{sl}					
[100] Tilt 0-30	346.2	a[100]	1119.1	1.93	290	<a/2[110] (205)	0.25	0.34	
Tilt 60-90		(a/2[110])							
Twist 0-30	222.5	a/2[110]	1017.0	2.41	211	a/2[110]	-0.16	0.50	
[110] Tilt 0-30	360.4	a/2[110]	823.8	2.04	202	a/2[110]	0.21	0.35	
Tilt 150-18	351.5	a[100]	1136.2	1.91	297	<a/2[110] (210)	0.24	0.34	
Twist 0-30		(a/2[110])							
Twist 0-30	222.5	a/s[110]	1017.0	2.47	206	a/s[110]	-0.08	0.47	
Twist 0-30	249.3	a[100]	1611.0						
[111] Tilt 0-30	350.0	a/2[110]	800.0	1.90	211	a/2[110]	0.28	0.32	
Twist 0-30	222.5	a/2[110]	1017.0	2.43	209	a/2[110]	-0.26	0.56	

$$E_0(\text{tilt}) = Kb/4\pi, E_0(\text{twist}) = Kb/2\pi$$

$$A = 1 + \ln(b/2\pi r_0)$$

以上のように [100] {100}s や [110] {100}s 粒界は公式的には $b = a\langle 100 \rangle$ の転位で構成されていると考えられるのに、実験データの Read-Shockley の解析からは $a/2\langle 110 \rangle$ よりも幾分小さい b を持つとする結果が得られた。なお {100}s 粒界とは、粒界に対して両結晶の {100} 面が粒界面に近く対称にある粒界を意味している。なおエネルギー係数 K を用いるためには弾性論が成り立っていないが数度以内の小角粒界を除いて転位芯のエネルギーが粒界エネルギーの大部分を占める θ の領域におけるエネルギー係数 K の値は分かっていない。

1) {100}s粒界 $\langle 100 \rangle$ {100}s 粒界の構造については、これまでのところこの粒界に関する高分解能観察の十分な報告は得られていないが、Au の粒界転位間隔の示すバーガス・ベクトルの大きさは [100] $\theta = 0^\circ$ {100}s 粒界で幾何学的に予想される $a\langle 100 \rangle$ に等しい [73, 74, 76]。Al に対する測定結果はないが Au と同じ構造と考えられる。一方、エネルギーの上から本実験で求められた b は $a/2\langle 110 \rangle$ であり、 $b = a\langle 100 \rangle$ の転位は、より低いエネルギーを持った転位構造に変換されているはずである。Darby and Balluffi は Au $\langle 100 \rangle$ {100} 粒界の電子顕微鏡観察を行い、粒界転位は Fig. 5-35a, b に示すように [001] 方位に並んだ転位線が $[0\bar{1}1]$ と $[011]$ の2つの方向の転位線に分かれていることを示した [98]。この serration の位相は各転位間で一致している。この転位の間隔は b が $a\langle 100 \rangle$ の転位に、構造の b は $a/2\langle 110 \rangle$ の転位になっていることを示している。これは本研究の b が

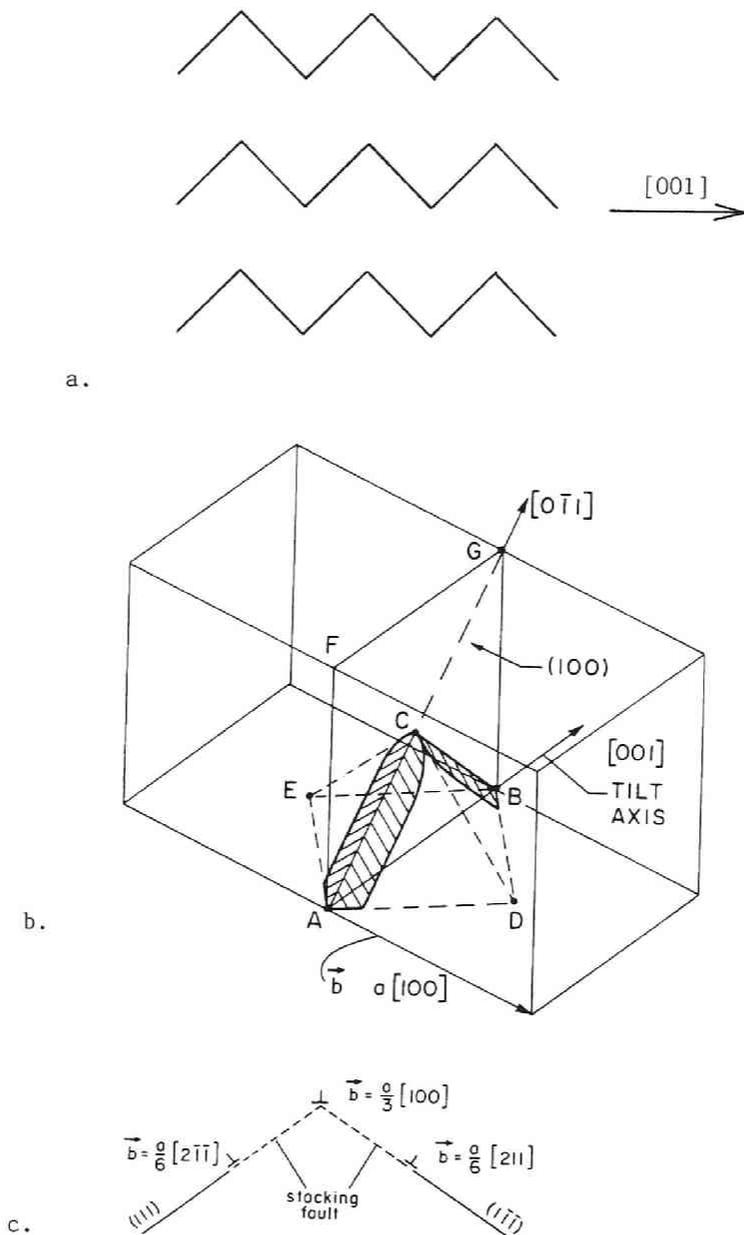


Fig.5-35 a.Serrated dislocations in (100)s symmetric tilt boundary with [001] tilt axis. b. Proposed model for serrated dislocation. A dislocation along AB cannot dissociate, but dislocation segments along AC and CB can dissociate on {111} planes into stair-rod dislocations and Shockley partial dislocations separated by stacking faults. c. End view of dislocation looking along AC, by Darby and Balluffi from Ref.[98].

エネルギー的には $a/2\langle 110 \rangle$ であることと一致している。さらに彼らは回転軸の方向が粒界面内で [001]から [011]に変わると、転位線の方向は [011]のみに変わり serration は見られなくなることを示した。このことは $\langle 001 \rangle \{100\}s$ と $\langle 011 \rangle \{100\}s$ の粒界の転位構造が類似していることを示している。本研究の結果においても Table5-5 に見られるように、測定された $E_0/2\gamma s l$ の値はこの両粒界において 1.93 と 1.91 とほぼ等しく、この観測結果を裏付けている。 $\langle 001 \rangle \{100\}s$ 粒界の転位はさらに 同図c に示すように $\{111\}$ 面上に拡張すると考えられておりエネルギーの減少が期待される。なお現在のところ Al についての同様の粒界に関する観察結果はない。

$\langle 011 \rangle \{100\}s$ 粒界については Al について Penisson and Bourret[69], Mills and Stadelmann [100]は Al の、Krakow and Smith[101]は Au の [110] 傾角粒界の高分解能観察より $\theta=180^\circ$ 側の $\{100\}s$ 粒界は Fig.5-36a に示すように転位の向きが粒界と 60° 異なる $a/2\langle 110 \rangle$ 転位で構成されていることを見いだした[69,100]。この転位は $a[001]=a/2[011]+a/2[0\bar{1}1]$ の反応で分解したもので、さらにこの転位は次の反応により分解し2つの $\{111\}$ 面上に拡張することができる。Fig.5-36a は1つの $1/2\langle 011 \rangle$ 転位が同時に2つの $1/6\langle 112 \rangle$ 転位に分解していないことを示している。正味のバーガース・ベクトルを $a\langle 001 \rangle$ とするためには1つの転位線上で Fig.5-36b に示すように $1/2[011]$ と $1/2[0\bar{1}1]$ が交互に繰り返す必要があり、かつ転位間でその位相は異なっていることになる。

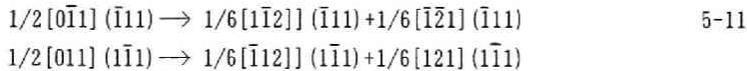


Fig.5-36a は1つの $1/2\langle 011 \rangle$ 転位が同時に2つの $1/6\langle 112 \rangle$ 転位に分解していないことを示している。正味のバーガース・ベクトルを $a\langle 001 \rangle$ とするためには1つの転位線上で Fig.5-36b に示すように $1/2[011]$ と $1/2[0\bar{1}1]$ が交互に繰り返す必要があり、かつ転位間でその位相は異なっていることになる。

Fig.5-36 に示す 60° 転位に対するこの構造のエネルギーは ReyとSaada の式に基づいて求められており [69, 70]

$$\begin{aligned} \gamma gb &= (\mu b \sqrt{2}(4-\nu)/16\pi(1-\nu)) \theta (A' - \ln \theta) & 5-12 \\ A' &= \ln(u\alpha_0/2\pi), \quad \alpha_0 = b/r_0 \\ u &= \exp(3/(4-\nu) - \nu \ln(2/(4-\nu))) \sim e \end{aligned}$$

E_0 に相当する係数は式5-4 に比べて $\sqrt{2}(4-\nu)/4 \sim 1.3$ 倍大きい。しかしながら、得られた結果は Table5-5 に示したようにほぼ $\theta=0^\circ$ と 180° 側の傾きは等しく、この式では実験結果を説明することが出来ない。

1) $\{110\}s$ 粒界 Darby and Balluffi[98]は Au $\langle 001 \rangle \{110\}s$ 粒界の転位を観察して、 $\langle 001 \rangle$ 方向の転位線が $\{001\}s$ 粒界と同じく serration を生じていることを見いだした。Fig.5-37a に示すように BF が BC と CF の2つの $b=1/6\langle 112 \rangle$ の転位線に分かれることにより同図b に示すように $\{111\}$ 面上への分解が可能になる。この場合の正味の b は $a/2\langle 011 \rangle$ で本実験の結果と矛盾しない。 $\langle 011 \rangle \{110\}s$ 粒界については Al の場合は 90° 転位であり [69, 100]が、Au の場合には、この粒界も 60° 転位になっていることを見いだされている [101]。

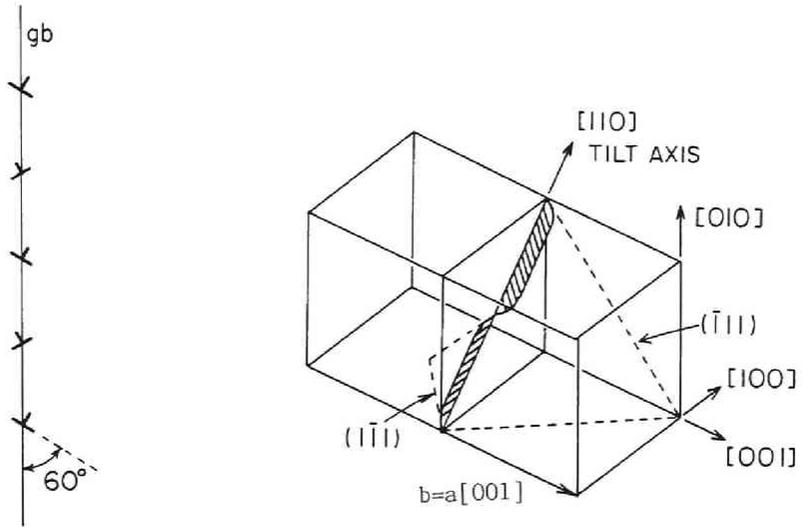


Fig.5-36 a. Schematic arrangement of 60° dislocations. b. Proposed model for dislocation in (100)s symmetric tilt boundary with [110] tilt axis.

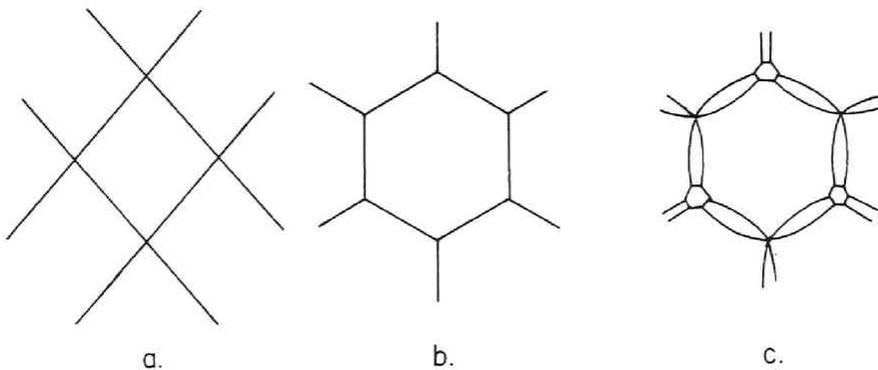
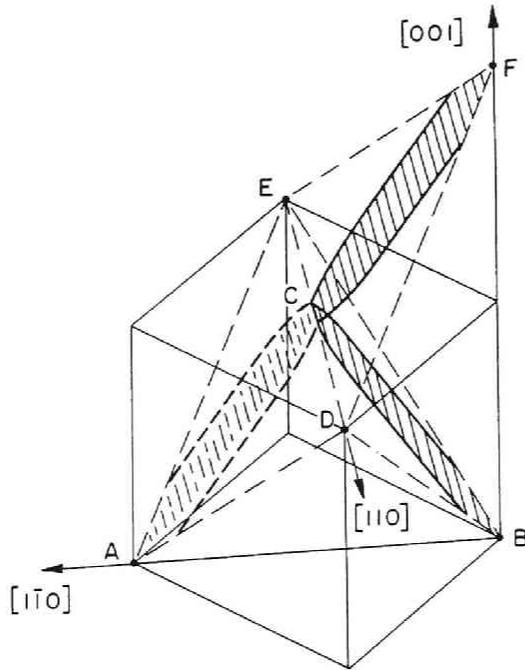
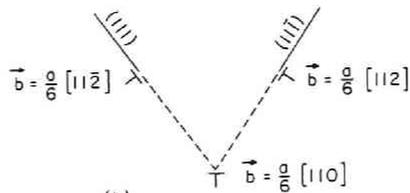


Fig.5-38 a. Lozenge- and b. and c. hexagonal-shaped dislocation nets. c. Net with branches extended to form an intrinsic stacking fault.



(a)



(b)

Fig.5-37 a. Proposed model for dislocations in (110) s symmetric tilt boundary. For a $[001]$ tilt axis, i.e. BF, a dislocation along the axis cannot dissociate, but dislocation segments along BC and CF, which are $\langle 112 \rangle$, can dissociate on $\{111\}$ planes into partial dislocations separated by stacking faults. For a $[110]$ axis, i.e. AB, the dislocations serrated into segments BC and CA. b. End view of conceivable dissociation of dislocation along BA.

{111}ねじり粒界は幾何学的には $a\langle 100 \rangle$ と $a/2\langle 110 \rangle$ の転位からなる矩形の転位網をとるが、エネルギーの上からは $b=a/2\langle 110 \rangle$ の転位になっている。Goodhewらは電子顕微鏡観察よりAu[110]ねじり粒界が $b=a/2\langle 110 \rangle$ の六角形の転位網(Fig.5-38b,c)で構成されていることを見いだした[102]。さらにVanderwalker and Vander SandeはAl-Zn-Mgの{110}粒界は同図aの菱形の転位網をとることを見いだした[99]。これらの結果のバーガス・ベクトルは本実験の結果と一致している。{111}ねじり粒界においても六角形と菱形の両方を見いだされており[99]、どのような場合にこの違いが生じるのかは分かっていない。いずれにしろバーガス・ベクトルは $a/2\langle 011 \rangle$ である。

粒界エネルギーの上からは、Alにおける粒界転位のバーガス・ベクトルは全ての小角粒界においてほぼ $a/2\langle 110 \rangle$ になっている。この現象は常にエネルギーを低くするバーガス・ベクトルを持つように決定されているように見える。しかしながら、このことを説明する粒界構造ならびに粒界エネルギーに関するモデルはこれままだのところ明確に示されていない。

以上の解析の結果AlとSn-20Zn間の固-液界面エネルギー γ_{sl} の値は約 $205\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ である。Al/SnZnとAl/Snとの γ_{sl} の比は0.867なので $\gamma_{sl}(\text{Al/Sn})=236\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ が得られる。この値は第3章で推定した231にほぼ近い。第3章の解析を用いるとAlの融点における値は $\gamma^{\circ}sl(\text{Al}(s)/\text{Al}(l))=126\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ が得られる。これは過冷から得られた固-液界面エネルギーの値 $121\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ にほぼ近い。

2. 大角粒界のエネルギー

すでにFig.5-30に示したように、大角粒界のエネルギーは傾角粒界の場合、どの回転軸の場合を比べても大きな違いはない(Table5-6)。一部[110]傾角粒界で $\theta=35^{\circ}$ 側より 100° , 150° 側で幾分低くなっている。一方、Fig.5-39に示すように[100], [111]ねじり粒界のエネルギー[110]はねじり粒界あるいは傾角粒界のそれに比べて大きく低下している。この低下は粒界面の原子の稠密さの順になっている。これは表面エネルギーの異方性と類似しており、より稠密な結晶面同志が粒界

Table 5-6 Energy of high angle boundaries of aluminium

[hkl]	Tilt Boundary	Twist Boundary	$\gamma(\text{twist})/\gamma(\text{tilt})$
100	381	328	0.86
110	366-381	374	1.02-0.98
111	381	295	0.77

$$\gamma_{sl}=205\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$$

面を構成すること自体が粒界エネルギーを決定していると考えられることもできる。事実Ichinoseらは粒界面の一方が{111}面に平行になる粒界が頻りに現われることを電子顕微鏡観察により見いだしている[77]。しかしながら、Fig.5-30に見られるように小角粒界のエネルギーにそのような傾向はなく、むしろねじり粒界の方が僅かながら大きいぐらいである。従って、この現象は大角粒界におけることであり、粒界構造にその原因を求めなければならない。

ねじり粒界の転位芯の大きさ r_c は式5-5により計算するとFig.5-40に示すように粒界エネルギーの低さの順である[110], [100], [111]の順に大きくなっている。小角でもともと大きかった転位芯は大角になるに従い縮小するが[111]粒界ではその程度が小さいと言える。

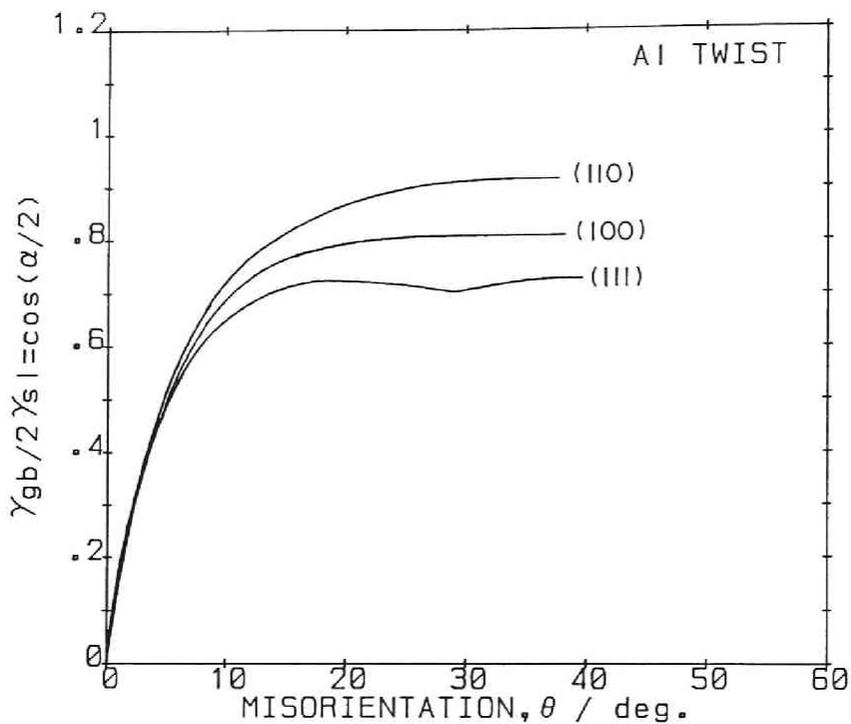


Fig.5-39 General boundary energy, γ_{gb} , as a function of θ for Al twist boundaries.

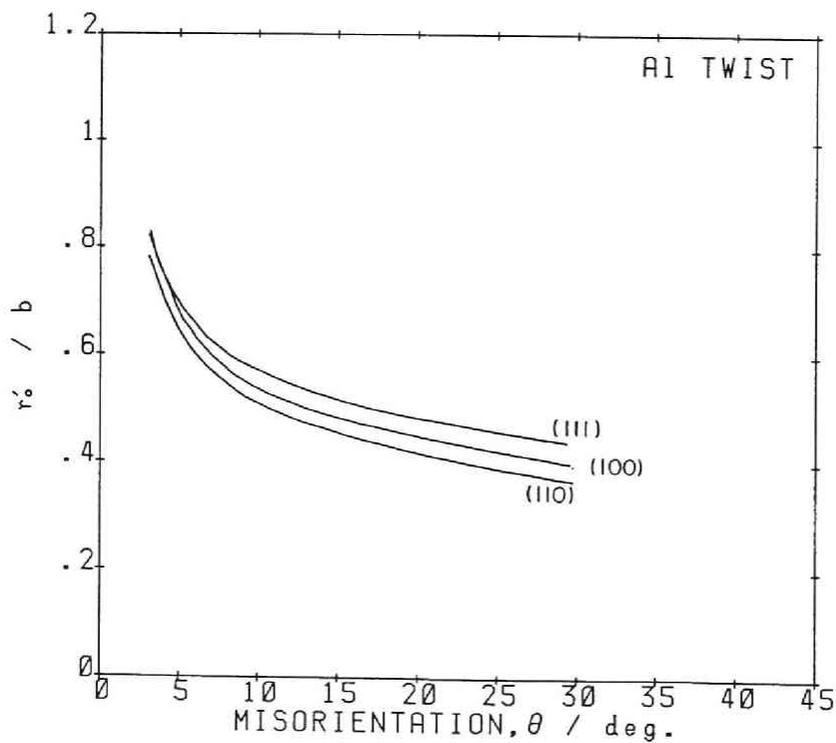


Fig.5-40 Core radius, r_c , of grain boundary dislocation as a function of θ for Al twist boundaries.

孤立した転位は一般に積層欠陥エネルギーに反比例して部分転位に分解し拡張していると考えられており、(111)ねじり粒界面上の $a/2\langle 110 \rangle$ の転位は容易に Shockley の部分転位 (2組の $a/6\langle 112 \rangle$) に分解することが可能である [31]。この分解に伴うバーガース・ベクトルの平方は $1/2$ から $1/3$ になりエネルギー的に可能である。(100)ねじり粒界面上の $a/2\langle 110 \rangle$ の転位については Cottrell の不動転位をつくり $a/2\langle 110 \rangle$ は $a/6\langle 112 \rangle + a/6\langle 112 \rangle + a/6\langle 110 \rangle$ に分解する可能性が考えられる。バーガース・ベクトルの平方和は $1/2$ から $7/18$ にわずかであるが減少するので分解しないときの $a/2\langle 110 \rangle$ より分解した方が安定であり粒界面と異なった2つの{111}面に分解している可能性がある。(110)ねじり粒界に関しては、上で述べた様に $a/2\langle 110 \rangle$ の転位が存在しており、六角形の転位網の一部は Shockley の部分転位に分解している可能性がある。

実際の転位の幅がいくらかということはまだ十分分かっていないが電子顕微鏡で観察される転位は個々に十分孤立しておりそれほど拡張していないと考えられている [73, 74]。一方、Pumphrey らは (100)ねじり粒界の $\Sigma 5$ の2次転位ならびに1次転位の転位幅がかなり広がっているという観察結果を示した [78]。この結果に対して電子顕微鏡像の解釈上に誤りがあり、実際は拡張していないという反論が出されている [79]。本実験の転位芯 (r_c) の結果は (Fig. 5-40) 各粒界間の r_c に大きな差があるわけではなく、僅かな r_c の違いが粒界エネルギーに大きな影響を与えている。

もう一つの粒界エネルギーを低くしている考え方の可能性は、粒界転位同志の反応である。(111)ねじり粒界では2組の $a/2\langle 110 \rangle$ の交叉により Fig. 5-38a に示す菱形から同図b. の六角形の網目構造をとる方がエネルギー的に望ましい場合には転位の長さを減少させることにより全体のエネルギーを減少させることができる [31]。六角形の転位網の形成により単純に転位線の長さだけを考えて正六角形の時のエネルギーは $\sqrt{3}/2 = 0.87$ に減少する。実際には傾角粒界のエネルギーの 0.77 なのでさらに転位が拡張している可能性がある。このような六角形の転位網は多くの (111)ねじり粒界で観察されている [80, 81]。さらに積層欠陥エネルギーが低い場合同図c. のように転位線ならびに転位節が拡張した転位網をとることが出来る [31]。Scott and Goodhew [82] は、Auの (111)ねじり粒界がこの転位構造をとっていることを見いだした。これに対し Hamelink and Schapink [83] は単に回析条件によりそのように見えたに過ぎないと反論している。

以上のように (111)ねじり粒界は、六角形の転位網の形成と部分転位への分解により粒界エネルギーを低くしている可能性がある。一方、(100)ねじり粒界に関しては粒界転位網に関する多くの観察結果があり、正方形の転位網を形成している [45, 46]。転位間の反応の報告はなく、(100)ねじり粒界のエネルギーの低さは部分転位への分解による転位芯の拡張が考えられるが、これを具体的に示した観察結果はない。以上の考察は定性的であり、ねじり粒界の構造の解明とエネルギー計算方法の確立が望まれる。

5.2 エネルギー・カスプ

1. 深いエネルギー・カスプと浅いエネルギー・カスプ

$\Sigma 3$ (111) や $\Sigma 11$ (113) の深いカスプに比べて対応格子点密度の高い $\Sigma 5$ (013) や $\Sigma 19$ (331) 対応粒界のカスプが浅い理由として対応格子点が両結晶に共有されずに両結晶が互いに剛性的に並進移動していることが考えられた。このことは計算機シミュレーションによって対応格子点を共有しないほうがエネルギー的に低いことが示され、実験的にも並進移動の大きさを測定することに努力が払われてきた [30, 97]。しかしながらその後の計算機シミュレーションの結果 [64] や最近の高分解電子顕微鏡観察の結果は $\Sigma=5, 9, 19$ などカスプが浅い傾角対応粒界においても対応方位関係からのずれがなければ対応格子点は互いに共有されていることを示している [85, 86]。ねじり粒界においても $\Sigma=5, 13$ 対応粒界の対応格子点が共有されていることが電子線ならびに x 線回折像の解析結果より分かってきている [29]。つまりこのことは深いカスプを生じるかどうかを対応格子点の共有の有無によって説明することができないことを示している。

従って、粒界において共有されていない原子が重要になってくる。Fig. 5-41 は対応粒界の粒界近傍の原子位置を示している。小さな丸印と × 印は一層上或は下の原子面を示している。なお、原子位置は緩和されていない。図中に示した転位間隔は Frank の式 (2-5) に基づいて求められたものである。

深いエネルギー・カスプを生じる同図 a の $\Sigma 3$ (111) では粒界面において全ての原子が共有されており粒界面近傍にも原子対が fcc の 12ヶから減少している原子はない。転位間隔は対応格子点の間隔すなわちこの場合格子間隔に等しいために転位は存在しえず消滅する。 $\Sigma 3$ (111) 粒界の構造は電子顕微鏡による観察 [60] によって Fig. 5-41a と同じ原子配列をとることが示されており粒界面において転位が存在しないことを理解することができる。同図 d の $\Sigma 11$ (113) では粒界面近傍の図中の点線で囲まれた原子は共有されていない。しかしながら原子間距離は大きいので、この 2 原子間の反発力は小さく粒界エネルギーをそれほど高くしていないと思われる。 $\Sigma 11$ (113) の計算機シミュレーションの結果 [61] はこの原子対の一方の原子が取り去られず少し粒界面を膨張させることにより存在できることを示している。この粒界は大角粒界の約半分の粒界エネルギーを有し、転位芯のエネルギーも減少していることを示している。これは共有されていない原子対の部分が転位の位置に相当することを示しており、転位そのものが無くなった分けではなく、原子配列により転位芯のエネルギーが減少したことを示している。大角粒界の転位の構造は小角粒界に比べて分かりやすいとは言えないが、大角粒界における転位の間隔は 1 次転位のバーガス・ベクトルによる大きさに一致していることが電子顕微鏡による観察結果から分かっている [73, 74]。したがって大角粒界の構造を転位モデルで考えることは意味がある。

Sutton and Vitek による電子計算機シミュレーションの結果は、原子位置に存在する静水圧による歪の粒界における周期的間隔は、この転位間隔に一致していることを示している [90]。Fig. 5-42a は $\Sigma 11$ (113) 粒界の場合であり 3 角形に 3 つの 3 角形がくっついたものを 1 つの単位として、この単位の間隔がバーガス・ベクトルが $a[100]$ の格子転位に一致している。この中央の三角形成転位芯に相当する。同図 b の静水圧の分布から転位芯の回りの弾性エネルギーが零にならず存在していることを示している。同じく Fig. 5-43 は $\Sigma 107$ (3, 3, 14) 粒界の場合で、a. の粒界構造からは 5 角形の部分が転位芯であり、その間隔は $b=a[100]$ の格子転位の間隔に等しいことが分かる。図 b の静水圧には、かなり大きな間隔で歪の大きな領域が存在する。これはこの粒界が $\Sigma 27$ から $\Delta\theta=2.13^\circ$ 離れていることによる 2 次転位の存在を示している。

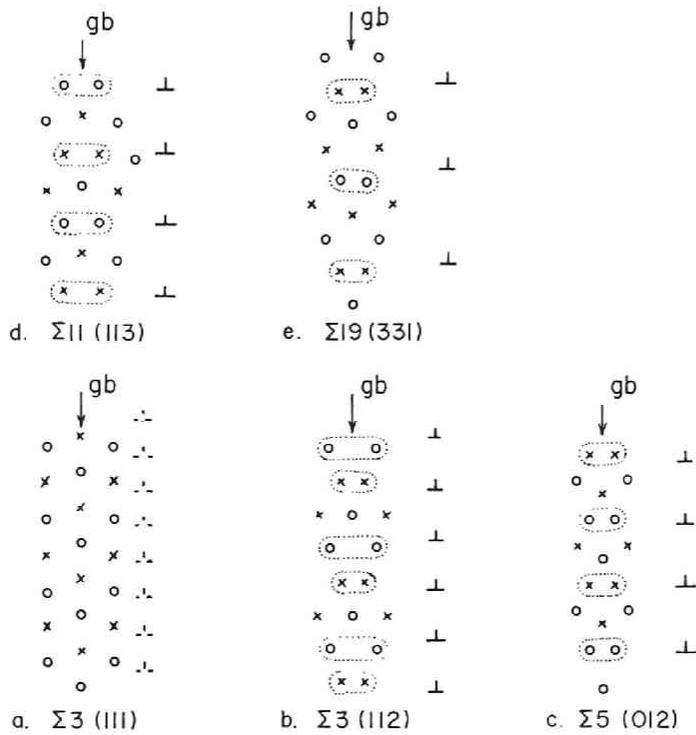


Fig.5-41 Unrelaxed crystal lattice site at and near grain boundaries. Circle and cross show the site on and under lattice planes. Broken lines show dangling bond pair. \perp denotes grain boundary dislocation.

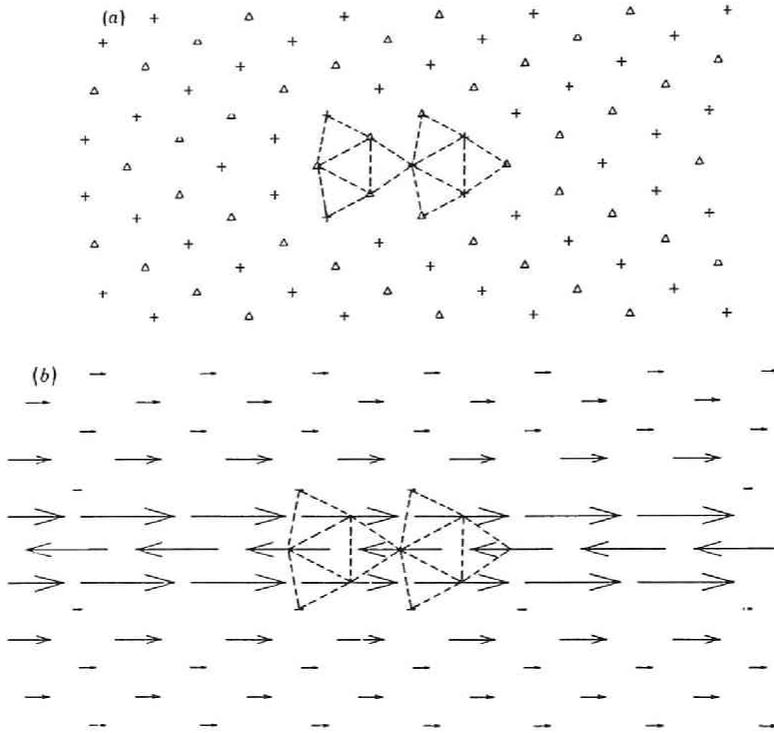


Fig.5-42 (a) Relaxed structure of $\Sigma 11(113)\theta=50.48^\circ/[110]$ boundary in Al; the two capped trigonal prisms in one boundary period are indicated by broken lines. (b) Corresponding hydrostatic stress field map, by Sutton and Vitek from Ref.[90].

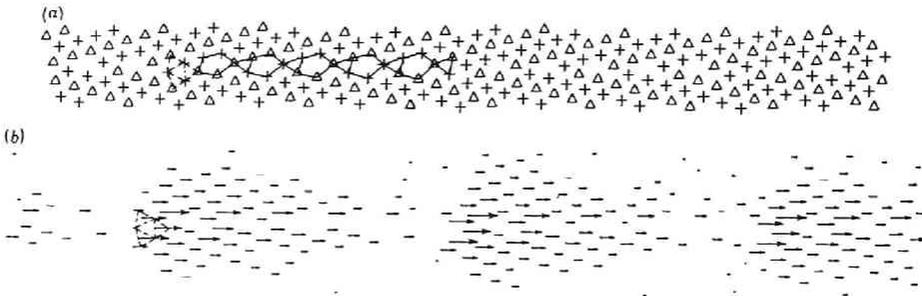


Fig.5-43 (a) Relaxed structure of $\Sigma 107(3\ 3\ 14)\theta=33.72^\circ/[110]$ boundary in Al; the five A units and one B unit in one period of the boundary are indicated by full and broken lines respectively. (b) Corresponding hydrostatic stress map, by Sutton and Vitek from Ref.[90].

浅いエネルギー・カスプを生じる他の $\Sigma 3(112)$ 、 $\Sigma 5(013)$ 、 $\Sigma 19(133)$ については粒界面に原子間距離の小さい原子対が存在する。この原子対はある限界よりも間隔が小さくなれば粒界から取り除かれるか、あるいは取り除かれずにより大きな粒界面間隔をとることになる。 $\Sigma 19(331)$ 粒界は Γ が大きいにもかかわらず粒界面の共有されていない原子間の距離が $\Sigma 11$ より小さいためより粒界面の間隔を大きくしなければならない。電子顕微鏡による観察では約45%の大きな粒界面間の膨張を示している[62]。同時に観察結果は1次転位の存在を示しており不對原子対の部分が転位の位置に存在している。

以上のように、深いカスプが生じるかどうかは対応格子点が共有されているかどうかによって決まるのではなく、粒界面における対応格子点の密度と、共有されていない原子対の原子位置が決定していると考えることができる。すなわち1次転位の芯のエネルギーが減少したかどうかによって困っている。しかしながら、以上の考察は定性的であり深いカスプと浅いカスプを定量的に分離する尺度が得られたわけではない。この議論をさらに進めるためには転位芯に関する理解が必要である。

同じく定性的ではあるが、不對原子の存在は粒界を生じたことによる粒界の持つ過剰体積 V_{ex} の大きさが粒界エネルギーと大きく関連していることを示している。これまでもKoiwara[8]やFrost[88,89]による剛体球モデルに基づく系統的な計算があり、 $\Sigma 3(111)$ 、 $\Sigma 11(113)$ につづいて $\Sigma 5(013)$ も V_{ex} が小さいことが示されている。これらの計算における $\Sigma 5(013)$ は対応格子点位置が共有されない位置を極小エネルギーの原子配列としており、電子顕微鏡により観察された対応格子点位置が共有された構造と異なっている。これは原子の積層と粒界の構造の間に関係があることを示している。従って電子計算機による計算において、体積項[36,93,96]の取扱が重要であり今後の問題と考えられる。

電子顕微鏡による観察や回析により測定された粒界面の膨張の大きさはFig.5-44に示すように粒界エネルギーが大きいほど大きくなっている。 γ_{gb} は本実験の測定結果を、膨張量はAuの測定結果[60,62,85]を示している。膨張量の大きな粒界は高いエネルギーを有していることが分かる。Wolf[96]は粒界エネルギーと膨張量の関係を計算機シミュレーションにより求め、ほぼ比例するという結果を得ているが $\Sigma 3$ や $\Sigma 11$ の対応粒界がこの関係に一致するかは明らかにされていない。

2. 深いエネルギー・カスプの形状

すでに前項で述べたように $\Sigma 3(111)$ では転位がなく、 $\Sigma 11(113)$ では転位芯のエネルギーの半分がなくなっていると考えた。この対応粒界からずれた回転角($\Delta\theta$)におけるエネルギーはこれまで次式のRead-Shockleyのタイプで示されると考えられてきているが[1,94,95]、実際に実験的に実証された例はない。

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_0 + E_0 \Delta\theta (A' - \ln \Delta\theta) \\ E_0 &= \mu b_s / 4\pi (1 - \nu) \quad \text{or} \quad = \mu b_s / 2\pi \end{aligned} \tag{5-13}$$

ここに γ_0 は対応粒界のエネルギー、 b_s は2次転位のバーガース・ベクトルである。 $\Sigma 11(113)$ では $a/11\langle 113 \rangle$ あるいは $2a/11\langle 113 \rangle$ の b_s を有することが見いだされている[60,90]。一方、 $\Sigma 3(111)$ 対応粒界の2次転位の b はIchinoseらによる観察結果によると $\Delta\theta=4^\circ$ において $a/3\langle 111 \rangle$ 、さらに $\Delta\theta=9^\circ$ においては $a/3\langle 111 \rangle$ あるいは $a/2\langle 110 \rangle$ のどちらでも考えられる結果を示している[10]。

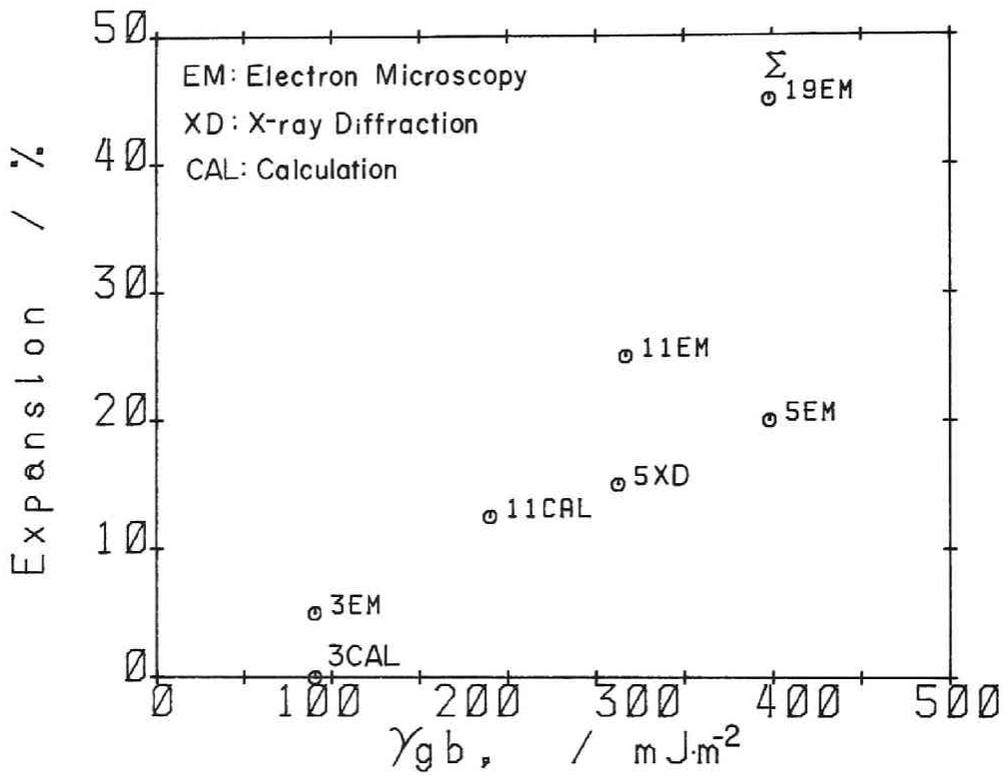


Fig.5-44 Excess volume with grain boundary, V_{ex} , as a function of γ_{gb} at 240°C of Al. Each data of V_{ex} are quoted from Ref.[60,62,85].

後者についての粒界は対称粒界から $20^\circ \sim 30^\circ$ 傾いており facet の間隔と転位の間隔が一致していて解析を分かりにくくしている。従って、 E_c の大きさは 1 次転位の $b_p = a/2\langle 110 \rangle$ に比べて、約 8 割 ~ 4 割に減少するはずである。しかしながら、Fig. 5-20 に示したように対応方位からのずれに対してエネルギーは急激に立ち上がっており、式 5-13 が成り立っていないことを示唆している。上に示した式の妥当性を検討するために上の式を小角粒界の解析に習って変形する。

$$(\gamma_{gb} - \gamma_o) / \Delta \theta = E_c (A' - \ln \Delta \theta) \quad 5-14$$

実験で得られた 2 面角 α の値より左辺の値を $\ln \Delta \theta$ に対して整理する。Fig. 5-45 に $\Sigma 3(111)$ の対応粒界の結果を示している。対応粒界 θ_c における α_c の値より γ_o を求めた。 $\theta = 70.53^\circ$ に対して一側、+側の角度において上の式で示される直線関係が成り立っている。但しデータが少ないので直線は目の子で引かれている。直線の傾き $E_c/2\gamma_{sl}$ は 1.91 で、 γ_{sl} を $205 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 b の値を $a/2\langle 110 \rangle$ の場合の傾き 2.0 にほぼ近い。ほぼ妥当と考えられる。しかしながら、 $\Sigma 3(111)$ の $b = a/3\langle 111 \rangle$ から予想される傾き 1.55 よりもかなり大きい (Table 5-7)。切片から得られる転位芯の径は $r_c' = 0.48b \sim 0.49b$ であり小角粒界のそれ ($0.35b$) に比べ大きい。一方、 $\Sigma 11$ も直線の傾きは Fig. 5-46 に示すようにバーガス・ベクトルを $a/2\langle 110 \rangle$ と考えた傾きに相当している。切片から得られる r_c' の値は $0.63b \sim 0.66b$ と $\Sigma 3$ よりもさらに大きい。ねじり粒界における $\Sigma 3(111)$ のエネルギー・カスプについても Fig. 5-47 に記した直線は b を $a/2\langle 110 \rangle$ としたときの傾き 2.4 に近い。

Table 5-7 Burgers vector and core radius of $\Sigma 3$ and $\Sigma 11$ coincidence boundaries derived by Read-Shockley analysis

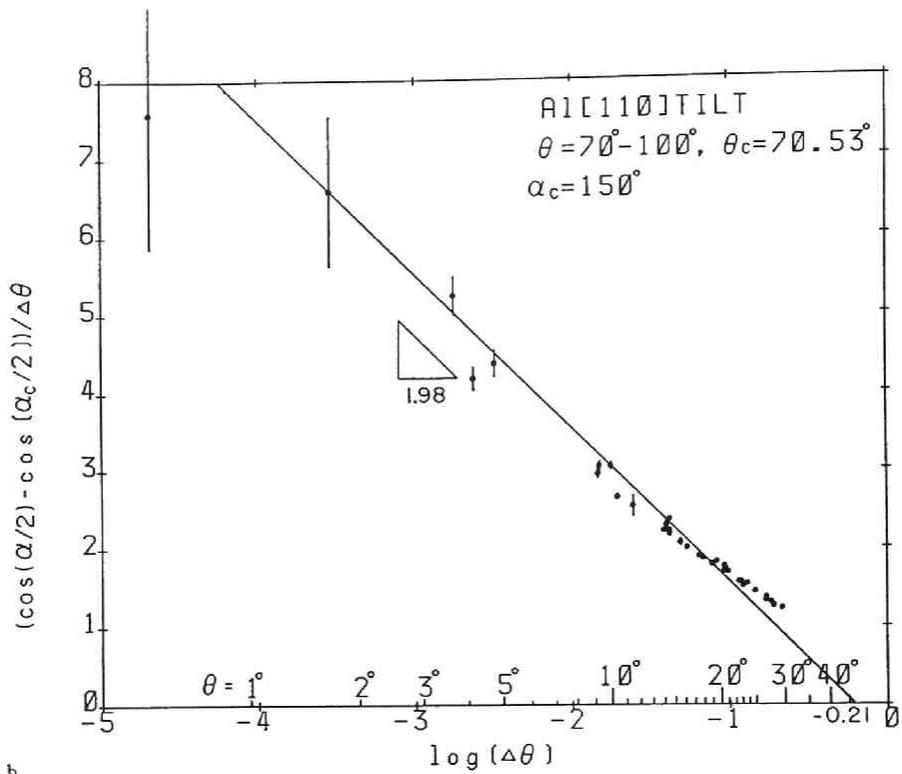
Σ	θ	bs	b(obs.)	A	r_c'/b
[110]	$50^\circ - 70.5^\circ$	$a/3\langle 111 \rangle$	$a/2\langle 110 \rangle$	-0.23	0.54
$\Sigma 3(111)$	$70.5^\circ - 90^\circ$	$a/3\langle 111 \rangle$		-0.21	0.55
[110]	$110^\circ - 129.4^\circ$	$a/11\langle 113 \rangle$	$a/2\langle 110 \rangle$	-0.70	0.87
$\Sigma 11(113)$	$129.4^\circ - 150^\circ$	$a/11\langle 113 \rangle$		-0.70	0.87
[111]	$40^\circ - 60^\circ$	$a/2\langle 110 \rangle$	$a/2\langle 110 \rangle$	-0.855	1.02
$\Sigma 3(111)$					

実験結果は形の上では式 5-13 が成立ち、しかしながらバーガス・ベクトルは 1 次転位のそれに等しくなっていることを示している。

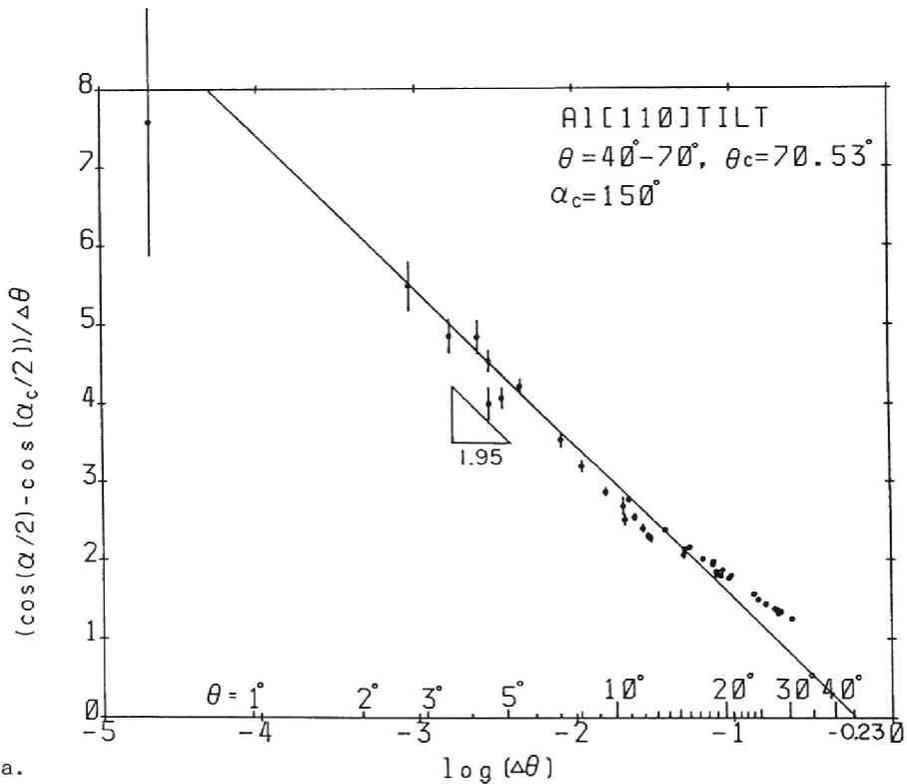
以上の結果は、 $\Sigma 3(111)$ と $\Sigma 11$ のエネルギー・カスプの形状が 2 次転位の形成にもかかわらずバーガス・ベクトルが 1 次転位の大きさを持つ Read-Shockley タイプの次式で示されることを意味している。

$$\gamma_{gb} = \gamma_o + \mu b_p / 4\pi (1 - \nu) \cdot (A' - \ln \Delta \theta) \quad 5-15$$

既に述べたように、Ichinose らによる転位の観察結果は、これらの対応粒界の小角領域において、1 次転位の存在を示す明確な fringe pattern を見いだしていない。しかしながら、これらの対応



b.



a.

Fig.5-45 Plots $(\cos(\alpha/2) - \cos(\alpha_c/2)) / \Delta\theta$ vs. $\ln \Delta\theta$ for $\Sigma 3$ energy cusp in Al[110], a. $\theta = 40^\circ \sim 70^\circ$, and b. $\theta = 70^\circ \sim 100^\circ$ tilt boundaries.

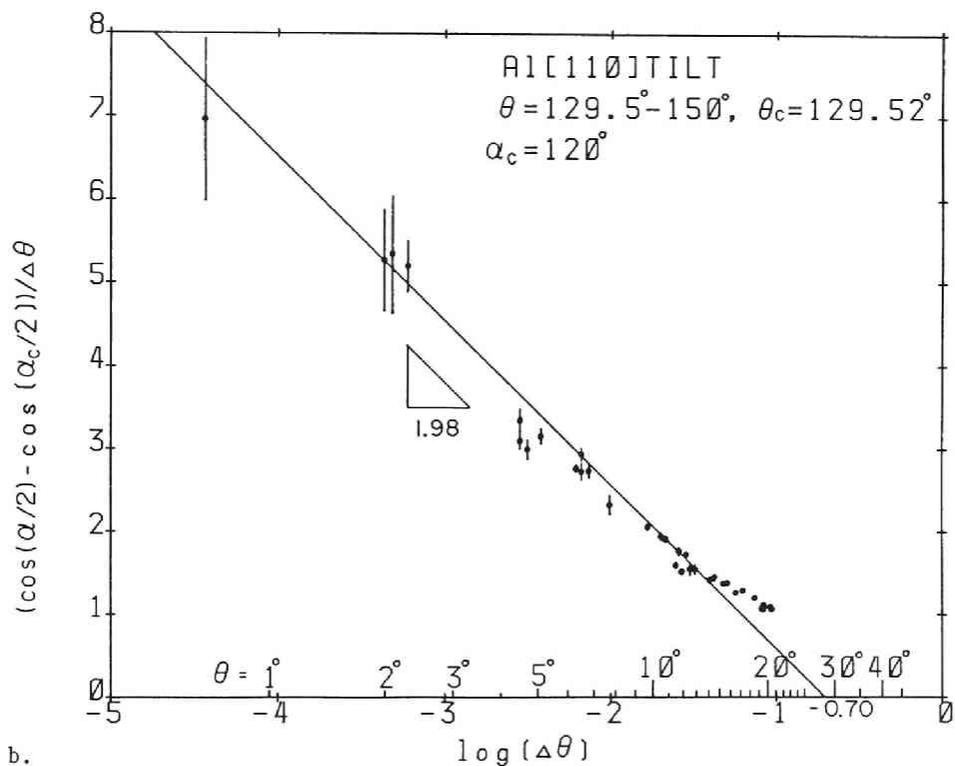
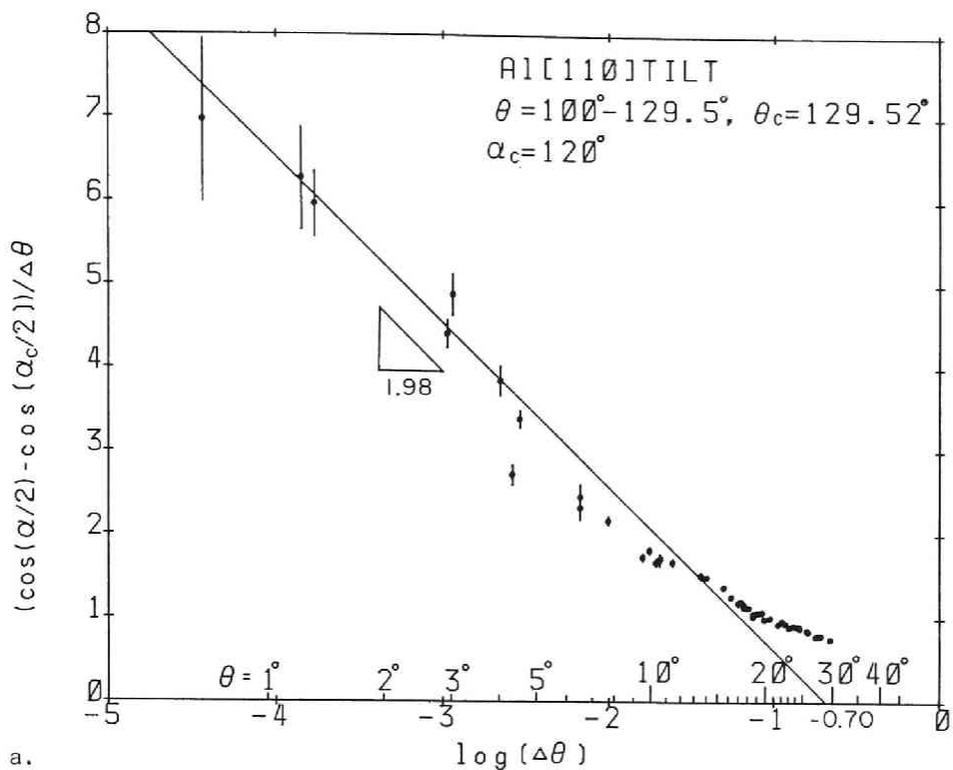


Fig.5-46 Plots $(\cos(\alpha/2) - \cos(\alpha_c/2)) / \Delta\theta$ vs. $\ln \Delta\theta$ for $\Sigma 11$ energy cusp in Al[110], a. $\theta = 100^\circ \sim 130^\circ$, and b. $\theta = 130^\circ \sim 160^\circ$ tilt boundaries.

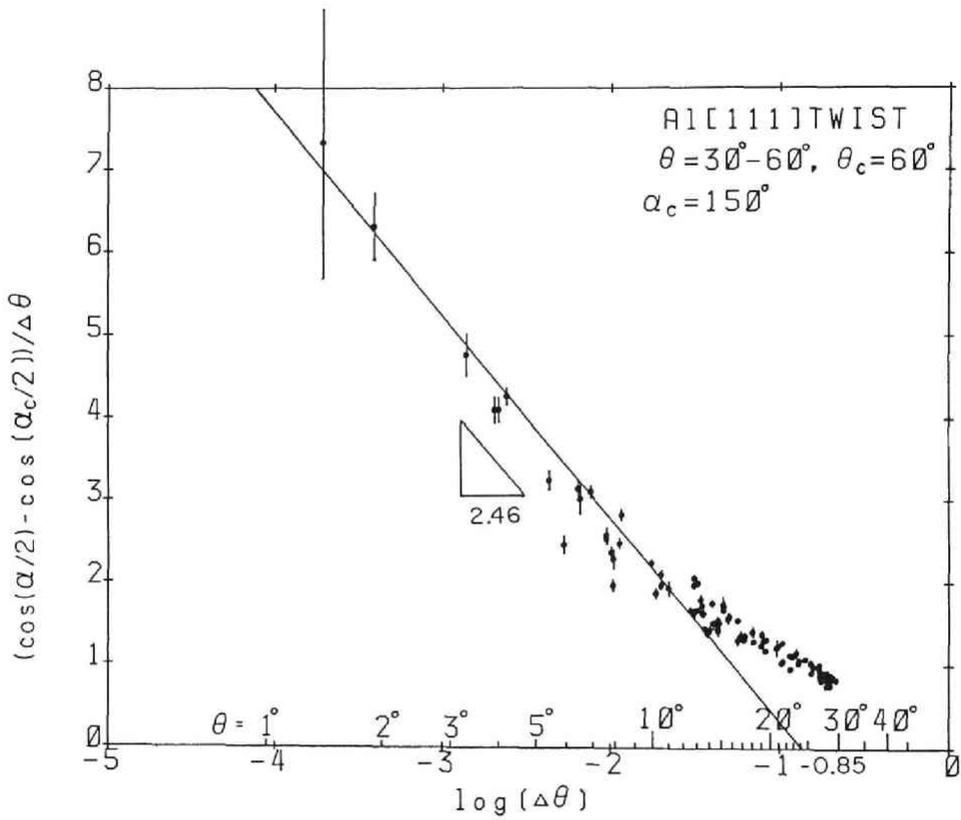


Fig.5-47 Plot $(\cos(\alpha/2) - \cos(\alpha_c/2)) / \Delta\theta$ vs. $\ln\Delta\theta$ for $\Sigma 3$ energy cusp in Al[111] $\theta = 30^\circ \sim 60^\circ$ twist boundary.

粒界は本質的には大角粒界であり潜在的に1次転位を有しており、単に転位芯並びに弾性エネルギーが減少した対応粒界である。したがって対応粒界から角度がずれると回復した1次転位は次式のように2次転位と再配列した1次転位に分解すると考えることができる。

$$b_p = b_{p'} + b_s \quad 5-16$$

ここで1次転位の再配列によりどのぐらいのエネルギーが解放されたかを考えて見る。1個の転位の持つ弾性エネルギーの大きさは $E_0(A - \ln \theta)$ で表わされるので、小角粒界にと対応粒界の1次転位1個当りのエネルギーの比を次式で表わすと

$$(A' - \ln \Delta \theta) / (A - \ln \theta) \quad 5-17$$

これを Fig.5-48 に示す。対応方位からのずれ $\Delta \theta$ が小さい間は1次転位の発生によるエネルギーの増加は小角粒界のそれに近いが $\Delta \theta$ が大きくなるに従って小さくなる。Σ3 より Σ11 の方が1次転位当りのエネルギーは小さい。

3. 浅いカスプのエネルギー

前章において浅いエネルギーのカスプが1次転位の弾性エネルギーの減少で生じるという考え方を示した。本章第2～4節においてこのモデルによってA1に関するデータの解析を行い妥当な結果を得た。この考え方において大事なことは大角まで対応粒界において1次転位が存在することである。対応粒界における1次の粒界転位の存在は電子顕微鏡観察によりΣ5(36.87°), Σ13(22.62°), Σ17(28.07°)などの対応粒界において大角までその存在が見いだされている[71, 73, 74]。浅いカスプにおける1次転位の弾性エネルギーが回復する量は2次転位の数に比例するので対応粒界からのずれ角にほぼ比例する。A1に対するカスプの幅 $\Delta \theta_w$ は $w=10a$ の実験値より第4章の式4-16を用い次のようになる。

$$\Delta \theta_w \quad b_s/w = 6^\circ b_s/a \quad 5-18$$

この式は b_s が $\Sigma^{-1/2}$ に比例するため、Brandon[91]の式 $\Delta \theta = \theta \cdot \Sigma^{-1/2}$ と同じ型をしている。 θ は小角粒界の範囲として一般に12°～15°である。浅いカスプの存在する範囲は式5-18に示すように $\theta = 6^\circ$ なので小角粒界より狭く、 $\Delta \theta$ の増大によりかなり急激に1次転位の弾性エネルギーが回復することを示している。なお第4章でも述べたようにこの式はBrandonの式とは考え方を異にしている。

A1の粒界において対応粒界は少なくともΣ100以下の全てにおいて存在することが認められ、さらに高いΣ値の対応粒界の存在の可能性もある。カスプの深さ γ_{cu} は、次式で与えられている(式5-3より)。

$$\gamma_{cu} = a^2 \beta \Gamma \gamma_{el} \quad 5-19$$

ここでβはA1に対して傾角粒界で5.7、ねじり粒界で50と別々の値を用いた。これは、ねじり

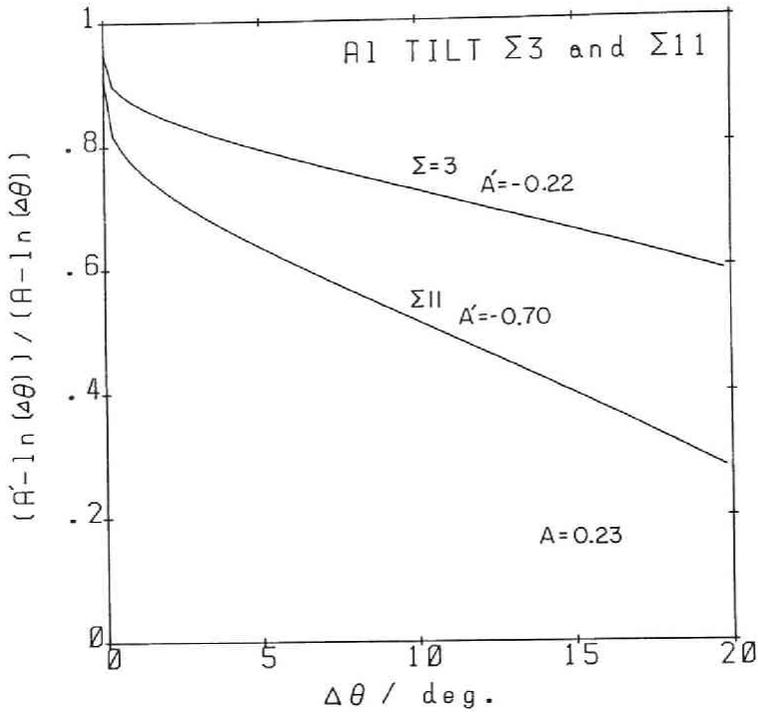


Fig.5-48 Relative energy per dislocation for $\Sigma 3$ and $\Sigma 11$ csl-boundaries compared with $\Sigma 1$ small angle boundaries.

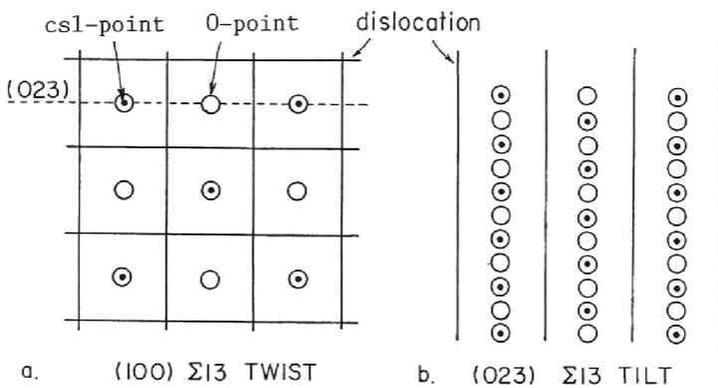


Fig.5-49 Shows cell walls drawn midway between the 0-points; in a. the $\Sigma 13(001)$ twist boundary and b. the $\Sigma 13(023)$ tilt boundary.

粒界では高い Σ 値(Γ の小さい)の対応粒界でもカスプが存在することによる。 β の妥当性を検討するためには、カスプの深さが γ_{em} を越えない粒界で Γ とカスプの深さの関係を知ることが必要になるが本研究の実験精度では調べることができない。 β をねじり粒界で大きな値にとりながらカスプの最大値を γ_{em} で規制することは Γ の対応粒界による変化を無視していることに他ならない。 Γ は傾角粒界では $1/\Sigma^{1/2}$ に比例し、ねじり粒界で $1/\Sigma$ に比例していることがねじり粒界で大きな β を取らざるを得ない理由である。ここで傾角粒界とねじり粒界の対応格子点の分布を考えてみる。Fig. 5-49 は $\Sigma 13$ 対応粒界の対応格子点を示している(2重丸)。図aのねじり粒界と図bの傾角粒界で対応格子点の分布が異なっている。ねじり粒界では対応格子点同志が離れて分布しており、弾性エネルギーを緩和する能力 β が等方的に有効に働くのに対し(すなわち β が大きい)、図bの傾角粒界では例えば $[100]$ 傾角粒界では $cs1$ より分かるように(第2章参照)常に $a/2\langle 110 \rangle$ の接近した距離に対応格子点があり、弾性エネルギーの緩和が有効に行われていない可能性がある(β が小さい)。このように傾角粒界とねじり粒界における β の違いは一応定性的には説明される。

第3章で提唱した浅いカスプの生成のモデルは定性的には、次の2項目について実験結果を良く説明する。

- 1) カスプの最大深さが弾性エネルギーの大きさに規制される。
- 2) カスプの広がりとは2次転位の生成に伴う1次転位の弾性エネルギーの回復による。

しかしながら、このモデルの問題点は、なぜ対応粒界でエネルギーが減少するかと言うことに本質的には答えていないことである。この点を明らかにするためには β に対する理論的な取扱が必要である。

ー計算機シュミレーションと実験結果との比較ー

これまで計算機による粒界エネルギーの計算のシュミレーションは数多く行われている。Fig. 5-50a, b, c は $[100]$ 傾角粒界の計算結果を示している。図aは Hasson and Goux [2]による Al の、図c は Wang ら [66]による Cu の計算結果であり、計算は前者が Morth、後者が Maeda らの2体間ポテンシャルを用いて行われている。Cu の Young 率は Al の約 1.6 倍であるがエネルギーは 2倍以上あり大きく異なっている。カスプの深さは Cu で浅く Al で深い。計算に用いられた構造は $\Sigma 5$ 対応粒界のそれは $\Sigma 5 (013)$ は両者で同じであるが $\Sigma 5 (012)$ は互いに異なった構造で計算されている。Hasson and Goux は同図のエネルギーを便宜的に粒界面における最近接原子間のエネルギーを芯のエネルギー(γ_c)、その外側の原子との間のエネルギーを弾性エネルギー(γ_{el})に分けてみた(図b)。図aで見られた浅いエネルギー・カスプは弾性エネルギーのみの減少によることを示している。この結果は本章で示した実験結果ならびに前章で示したモデルと一致している。Hasson and Goux の計算が正しいとすればカスプのエネルギーの深さを求めるためにはカスプのエネルギーに対して一般粒界のエネルギーが計算されなければならない。これらの計算では高指数面の粒界が一般粒界の代わりに用いられている。本章で示したように少なくとも $\Sigma 100$ までの対応粒界でエネルギー・カスプが生じている可能性がありどの粒界を一般粒界のエネルギーとするか、エネルギーを計算する際に注意が必要である。その上これらの一般粒界の構造がエネルギーの極小の原子配列になるように十分な緩和が行われているかも問題になる。これまでの計算は $[100]$ 粒界では $\Sigma 5$ 付近の計算は細かく行われているが、本章で示したようにカスプが深くなるのは弾性エネルギーが大きくな

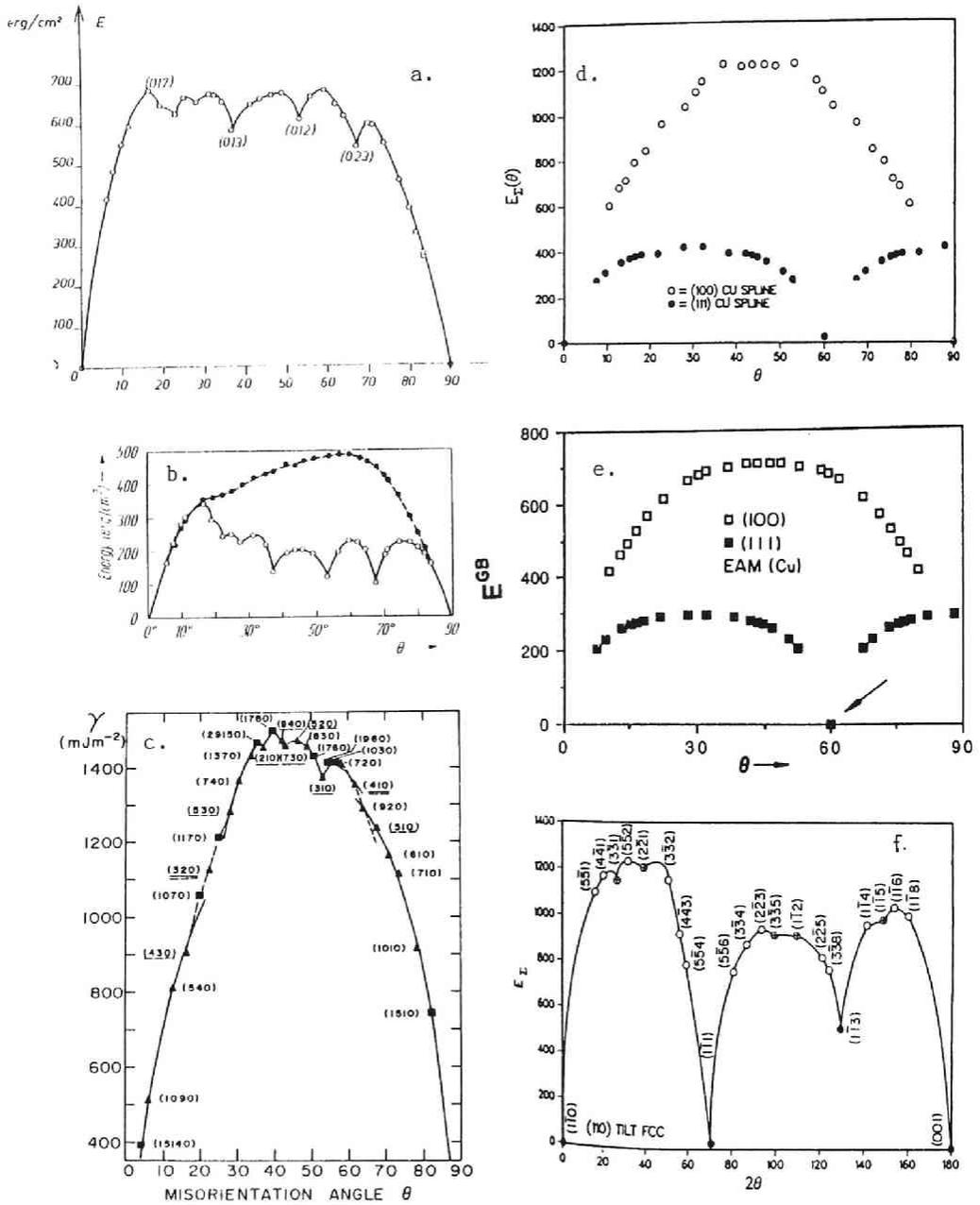


Fig.5- 50 Grain boundary energy calculated by computer simulation for various materials. a. and b. [100]tilt bopoundary in Al from Ref.[10]. In a. the curve shows the sum of the core and the elastic energies shown as full and open circles in b. c.[100] tilt boundary in Cu from Ref. [66]. d. and e. [100] and [111] twist boundaries in Cu comparing spline and EAM potentials from Ref.[65,67]. f.[110] tilt boundary in Cu from Ref.[67].

る $\theta=10^\circ\sim 20^\circ$ であるのに、この回転角の範囲の計算は主な対応粒界に限られており、一般粒界のエネルギーが計算されていない。従って対応粒界のみのエネルギーの計算値からカスプの深さを知ることが出来ない。Wolf は同一材料についてポテンシャルの違いや、ポテンシャルの cutoff radius を変えて計算を行った。エネルギーのレベルはこれらの変数の違いにより大巾に変わりエネルギーを一義的に計算することが出来ないことを示した [34]。

本来粒界の近傍は結晶部分に比べて膨張しており電子濃度が低くなっている。そこに完全な結晶のポテンシャルを2体間ポテンシャルに置き換えて計算することは疑問があり、その上計算上の系の体積を一定に置いていることも問題になる。Wolf [65,67]は 2体間と多体間のポテンシャルの計算結果を比較している。同図d,e は各々 Cu[100]ねじり粒界についての 2体間 spline ポテンシャルと多体間 EAM(embedded-atom-method)ポテンシャルによる計算結果を示しており、EAM ポテンシャルの方が低い値を与えている。両者共に (100)ねじり粒界より (111)ねじり粒界の方がエネルギーが低く、定性的には本実験の結果と一致している。カスプについては残念ながら対応粒界のみのエネルギーが計算されており一般粒界との差が分からない。同図f は Wolf [67]による spline ポテンシャルによる Cu[110]傾角粒界のエネルギーの計算値を示している。浅いカスプは別にして $\Sigma 3$ (111)、 $\Sigma 11$ (113)の深いカスプのエネルギーはよく実験結果と一致している。以上のように現在の計算機シミュレーションでは絶対値を求めることは困難であり、浅いエネルギー・カスプの深さを知ることがはまだ十分出来る状態にないが、粒界エネルギーの定性的な傾向は十分知ることが出来る。

第6節 総論

Alの[100],[110],[111]を回転軸とする対称傾角粒界ならびにねじり粒界のエネルギーを測定し次の項目が明らかとなった。

1. 小角粒界について

- 1) 得られたエネルギーを Read-Shockley の式により解析した結果、粒界を構成する転位のバーガス・ベクトル b はエネルギー的には全て $a/2\langle 110 \rangle$ であり幾何学的に考えられる $a\langle 100 \rangle$ のバーガス・ベクトルは存在しなかった。
- 2) 幾何学的に $b=a\langle 100 \rangle$ と考えられる $\{100\}$ s 小角粒界のエネルギーは $b=a/2\langle 110 \rangle$ の $\{110\}$ s 小角粒界よりも幾分小さい。
- 3) ねじり粒界のエネルギー係数 K は傾角粒界のそれより弾性論で示されるように $2(1-\nu)=1.3$ 倍大きくなり、小角粒界を転位で記述する Read-Shockley のモデルは実験的にも良く成り立っていることが分かった。
- 4) 小角粒界のエネルギーは稠密面粒界である (100), (111)ねじり粒界でも傾角粒界よりわずかだが大きく、稠密面が粒界面と平行になることは顕著に粒界エネルギーを低くする効果を持っていないことが明らかとなった。

2. 大角粒界について

- 1) 傾角粒界では[100],[110],[111]のいずれの回転軸の粒界もそのエネルギーは大きく変わらない。公式上の $b=a\langle 100 \rangle$ の転位で構成された大角粒界のエネルギーは $a/2\langle 110 \rangle$ 転位による粒界よりも低く、特に[110]傾角粒界において著しい。
- 2) 上記2.-1)の傾角粒界は[100],[110],[111]を共通回転軸を持った粒界で、両結晶の[100],[110],[111]の低指数面は互いに平行で面一致粒界でもあるが、特に最も稠密な[111]面一致粒界のエネルギーが低くなる傾向はない。

- 3) 上記1.-4)と反対に大角粒界では[100], [111]ねじり粒界のエネルギーは傾角粒界に比べて大きく低下した。[110]ねじり粒界のエネルギーは低下しなかった。この現象は1.-4)で述べたことから、粒界が稠密面にあることの効果よりも粒界の転位構造にその原因があると考えられる。
3. $\Sigma 3$ (111), $\Sigma 11$ (113)対応粒界の深いエネルギー・カスプについて
 - 1) 深いエネルギー・カスプの形状はRead-Shockleyの式で表わされることが明かとなった。その解析よりバーガス・ベクトルは $a/2\langle 110 \rangle$ の大きさに一致した。
 - 2) 3.-1)の解析より深いエネルギー・カスプの転位構造は1次転位が $a/2\langle 110 \rangle$ のバーガス・ベクトルを持ち、これに各々の2次転位が重畳していると考えられる。
4. 浅いエネルギー・カスプについて
 - 1) 浅いエネルギー・カスプを示す $\Sigma 3$ (112)ならびに $\Sigma 3$ (110)対応粒界のカスプは巾が広く($\pm 2^\circ \sim 3^\circ$)浅い皿状の凹みになっており、もはやいわゆるカスプの形を示さなかった。このカスプの形状は緩和した弾性エネルギーの形状を示していると考えられる。すなわち浅いエネルギー・カスプの形成は弾性エネルギーの緩和のみに限られており、対応粒界が十分に弾性エネルギーを緩和される能力があっても弾性エネルギーが小さければカスプは皿状になる浅いエネルギー・カスプに対するモデルを支持していると思われる。
 - 2) 浅いエネルギー・カスプの深さは弾性エネルギーの大きさを反映して、高角粒界よりも中角粒界において、あるいはエネルギーが高くない(111), (100)ねじり粒界において深くなり、4.-1)を合わせて浅いカスプに対して第4章で示したモデルを支持していると考えられる。
 - 3) 4-2)の結果はこれまでうまく解釈出来なかった $\Sigma 5$, $\Sigma 7$, $\Sigma 19$ などの対応格子点密度が高い粒界であるのにカスプが浅く、逆にこれより対応度の低い $\Sigma = 13, 25, 33$ などのカスプが深くなる理由を明かにすることが出来た。すなわち $\Sigma = 5, 7, 19$ は対応粒界は高角粒界にあるために緩和できる弾性エネルギーが小さく、一方、 $\Sigma = 13, 25, 33$ 対応粒界は中角粒界にあり緩和する弾性エネルギーが大きいことに対応している。
 - 4) カスプの存在はその全てを確認したわけではないが少なくとも $\Sigma 100$ 以下の全ての対応粒界においてカスプの生じる可能性がある。
 - 5) 対応格子点がカスプを作る能力を示す β はねじり粒界で大きく、傾角粒界で小さくなった。これはねじり粒界の Γ の値が傾角に比べて Σ 値の大きな対応粒界においても小さくなるためであり、このことはモデルが正しいのかどうかは今後の問題として残された。

第5章の参考文献

1. W.T.Read and W.Shockley, Phys. Rev., 75(1949)692., ibid 78(1950)275.
2. G.C.Hasson, J.B.Guillot and B.Baroux, phys.stat.sol. (a)2(1970)551.
3. C.G.Dunn, F.W.Daniels and M.J.Bolton, Trans. AIME., 188(1950)1245.
4. G.C.Hasson and C.Goux, Scripta Met., 5(1971)889.
5. Y.Ishida and T.Yamamoto, Trans. JIM., 18(1977)221.
6. G.Herrmann, H.Gleiter and G.Baro, Acta metall., 24(1976)353.
7. H.Sautter, H.Gleiter and G.Baro, Acta metall., 25(1977)467.

8. R.W.Balluffi and R.Maurer, *Scripta Met.*,22(1988)709.
9. R.Maurer, *Acta metall.*,35(1987)2557.
10. H.Ichinose,Y.Ishida,N.Baba, and K.Kanaya, *Phil.Mag.*,A52(1985)51.
11. G.Dimou and K.T.Aust, *Acta metall.*,22(1974)27.
12. K.T.Aust and B.Chalmers, *Proc.R.Soc.Lond.A*,204(1950)359.
13. K.T.Aust and B.Chalmers, *ibid.*201(1950)210.
14. N.A.Gjostein and F.N.Rhines, *Acta metall.*,7(1959)319.
15. R.S.Wagner and B.Chalmers, *J.Appl.Phys.*,31(1960)581.
16. B.Chalmers, R.King and R.Shuttleworth, *Proc.R.Soc.,A*,193(1948)465.
17. K.A.McCarthy and B.Chalmers, *Can.J.Phys.*,36(1958)1645.
18. R.L.Moment and R.B.Gordon, *J.Am.Ceram.Soc.*,47(1964)570.
19. W.H.Class and E.S.Macklin, *ibid.*,49(1966)306.
20. D.W.Readey and R.E.Jech,*ibid.*,51(1968)201.
21. G.Dhalenne, M.Dechamps and A.Revcolevschi, "Grain boundaries in Semiconductors",ed. by H.J.Leamy,G.E.Pike and C.H.Seager,North Holland, Amsterdam,(1982)13.
22. T.Mori, H.Miura, T.Tokita, J.Haji and M.Kato, *Phil.Mag.Let.*,58(1988)11.
23. M.E.Glicksman and C.L.Vold, *Scripta Met.*,5(1971)493.
24. Y.S.Avraamov, A.G.Gvuzdev and V.M.Kutsak, *Phys.Met.Metallog.*,36(1973)596.
25. J.W.Rutter and K.T.Aust. Referred to by K.T. Aust, "Surfaces and Interfaces I-Chemical and Physical Characteristics",Syracuse Uni.Press,N.Y., (1967)435.
26. 佐藤和明、宮崎裕一、幾原雄一、栗下裕明、吉永日出男、日本金属学会誌、53(1989)536.
27. M.McLean, *J.Mats.Sci.*,8(1973)571.
28. A.P.Sutton and R.W.Balluffi,*Acta metall.*,356(1987)2177.
29. S.L.Sass and P.D.Bristowe, "Grain-Boundary Structure and Kinetics",ed. by R.W. Balluffi,ASM,Ohio,(1979)71.
30. R.C.Pond and V.Vitek, *Proc.R.Soc.Lond.*,A357(1977)43.
31. J.P.Hirth and J.Lothe, "Theory of Dislocations",John-Wiley, NY,(1982).
32. V.Vitek, *Scripta Met.*,21(1987)711.
33. P.J.Goodhew,"Grain-Boundary Structure and Kinetics",ed.by R.W. Balluffi,ASM,Ohio,(1979)155.
34. D.Wolf, *Acta metall.*,32(1984)245,735.
35. G.Dhalenne, A.Revcolevschi and A.Gervais, *phys.stat.sol.(a)*,56(1979)267.
36. V.Vitek, A.P.Sutton, D.A.Smith and R.C.Pond., "Grain-Boundary Structure and Kinetics",ed. R.W.Balluffi, ASM(1979).
37. S.E.Babcock and R.W.Balluffi, *Phil.Mag.*,A55(1987)643.
38. S-W. Chan and R.W.Balluffi, *Acta metall.*,33(1985)1113.,*ibid.*,34(1986)2189.
39. R.Maurer and H.Gleiter, *Scripta Met.*,19(1985)1009.
40. W.Lojkowski, H.Gleiter and R.Mauer, *Acta metall.*,36(1988)69.
41. W.Lojkowski and H.Gleiter, *J.de Physique*,46(1985)C4-89.
42. R.C.Pond and D.A.Smith, *Scripta Met.*,11(1977)77.

43. P. Chaudhari and J. W. Matthew, *J. Appl. Phys.*, 42 (1971) 3063.
44. H. Mykura, P. S. Bansal and M. H. Lewis, *Phil. Mag.*, A42 (1980) 225.
45. T. Schober and R. W. Balluffi, *Phil. Mag.*, 20 (1969) 511., *ibid.*, 21 (1970) 109.
ibid., 24 (1971) 165.
46. T. Y. Tan, S. L. Sass and R. W. Balluffi, *Phil. Mag.*, 31 (1975) 575.
47. H. Wawra, *Aluminium*, 48 (1972) 533.
48. K. H. Westmacott, R. E. Smallman and P. S. Dobson, *Met. Sci. J.*, 2 (1968) 177.
49. E. Pelzel, *Berg-U. huttenmann*, 93 (1948) 248.
50. 前田正雄、表面物性工学、朝倉書店 (1974) 53.
51. T. Schober, *Phil. Mag.*, 22 (1970) 1063.
52. R. L. Fullman, quoted in Ref. 53. General Electric Co. Research Report No. RL-422 (1950).
53. L. E. Murr, *Acta metall.*, 21 (1973) 791.
54. J. W. Edington and R. E. Smallman, *Phil. Mag.*, 36 (1965) 1109.
55. V. C. Kannan and G. Thoms, *J. Appl. Phys.*, 37 (1966) 2363.
56. P. J. Goodhew, P. S. Dobson and R. E. Smallmann, *Met. Sci. J.*, 1 (1967) 198.
57. 森 勉、三浦博己、土師純治、加藤雅治、日本金属学会秋期講演概要集 (1987) 497.
59. A. G. Crocker, M. Donegan and K. W. Ingle, *Phil. Mag.*, A41 (1980) 21.
60. H. Ichinose and Y. Ishida, *Phil. Mag.*, A43 (1981) 1253.
61. M. Hashimoto, H. Ichinose, Y. Ishida, R. Yamamoto and M. Doyama, *Jap. J. Appl. Phys.*, 19 (1980) 1045.
62. W. Krakow, J. T. Wetzel and D. A. Smith, *Phil. Mag.*, A53 (1986) 739.
63. R. L. Fullman, *J. Appl. Phys.*, 22 (1951) 456.
64. G. J. Wang, A. P. Sutton and V. Vitek, *Acta metall.*, 32 (1984) 1093.
65. D. Wolf, *Scripta Met.*, 23 (1989) 377.
66. G. -J. Wang and V. Vitek, *Acta metall.*, 34 (1986) 951.
67. D. Wolf, *J. de Physiq.*, C4-46 (1985) C4-197.
68. V. Vitek, *Scripta Met.*, 21 (1987) 711.
69. J. M. Penisson and A. Bourret, *Phil. Mag.*, 40 (1979) 811.
70. C. Rey and G. Saada, *Phil. Mag.*, 6 (1961) 1147.
71. E. P. Kvam and R. W. Balluffi, *Phil. Mag.*, A56 (1987) 137.
72. T. Schober and R. W. Balluffi, *phys. stat. sol. (B)* 44 (1971) 115.
73. F. Cosandey and C. L. Bauer, *Phil. Mag.*, A44 (1981) 391.
74. S. Hagege, C. B. Carter, F. Cosandey and S. L. Sass, *Phil. Mag.*, A45 (1982) 723.
75. C. P. Sun and R. W. Balluffi, *Phil. Mag.*, A46 (1982) 49.
76. T. Schober and R. W. Balluffi, *phys. stat. sol. (b)* 44 (1971) 103.
77. H. Ichinose and Y. Ishida, *J. de Physiq.* C46 (1985) C4-39.
78. P. H. Pumphrey, H. Gleiter and P. J. Goodhew, *Phil. Mag.*, 20 (1969) 511.
79. D. H. Warrington and R. C. Pond, *Phil. Mag.*, 39A (1979) 821.
80. T. Schober and R. W. Balluffi, *Phil. Mag.*, 20 (1969) 511.
81. C. T. Forwood and L. M. Clarebrough, *Acta metall.*, 30 (1982) 1443.

82. R.F.Scott and P.J.Goodhew, *Phil. Mag.*, A44(1981)373.
83. J.JC.Hamelink and F.W.Schapink, *Phil. Mag.*, A44(1981)1219.
84. J.Th.M.Dehosson, Y.O.V.Vitek and F.W.Schapink, *Trans.JIM.*, 27S(1986)285.
85. F.Cosandey, S.-W.Chan and P.Stadelmann, *Scripta Met.*, 22(1988)1093.
86. W.Krakow, J.T.Wetzel and D.A.Smith, *Phil.Mag.*, A53(1986)739.
87. M.Koiwa, H.Seyazaki and T.Ogura, *Acta metall.*, 32(1984)171.
88. H.J.Frost, M.F.Ashby and F.Spaepen, *Scripta Met.*, 14(1980)1051.
89. H.J.Frost, F.Spaepen and M.F.Ashby, *ibid.*, 16(1982)1165.
90. A.D.Sutton and V.Vitek, *Phil.Trans.Roy.Soc.London*, A309(1983)1,37,55.
91. D.G.Brandon, *Acta metall.*, 14(1966)1479.
92. C.B.Carter, D.L.Kohlstedd and S.L.Sass, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63(1980)623.
93. D.Wolf, *Scripta Met.*, 23(1989)1913.
94. P.A.Pumphrey, *Scripta Met.*, 9(1975)151.
95. R.W.Balluffi, Y.Komen and T.Schober, *Surf.Sci.*, 31(1972)68.
96. D.Wolf, *Acta metall.*, 37(1989)1983,2023.
97. J.W.Matthews and W.M.Stobbs, *Phil.Mag.*, 36(1977)373.
98. T.P.Darby and R.W.Balluffi, *Phil.Mag.*, 36(1977)53.
99. D.M.Vanderwalker and J.B.Vander Sande, *Met.Trans.*, 12A(1981)1787.
100. M.J.Mills and P.Stadelmann, *J.de Phys.*, 49(1988)c5-257, *Phil.Mag.*, 60(1989)355.
101. W.Krakow and D.A.Smith, *Ultramicroscopy*, 22(1987)47.
102. P.J.Goodhew, T.P.Darby, and R.W.Balluffi, *Scripta Met.*, 10(1976)495.

第6章 粒界面方位による粒界エネルギーの変化

第1節 はじめに

粒界を一般粒界と規則粒界に分けて考えるとき、何が規則粒界かを明らかにすることが必要である。この規則粒界のうち、第5章では対応粒界 ($\Sigma 1$ の小傾角粒界を含む)、ならびに稠密面粒界 (低指数面のねじり粒界) について一般粒界とのエネルギーの違いを明らかにした。これ以外に粒界を規則粒界として特徴づけるものとして、さらに次のことがらが考えられる。

- 1) 対称傾角粒界のエネルギーはその他の粒界に比べて低いか
- 2) 面一致粒界 [1] のエネルギーは低いか
- 3) 稠密面粒界 [2] のうち一方の結晶の (111) や (100) 面などの低指数面が粒界面に平行になる「面平行粒界 [2]」のエネルギーは低いか

これらについてエネルギー面からの検討は十分でなく、エネルギーの直接的な測定はほとんどない。1) については、対称傾角粒界と非対称傾角粒界あるいは傾角-ねじり混合粒界とのエネルギーを比較することにより明らかにすることができる。第3節において、[100], [110] 粒界ならびに $\Sigma 3, \Sigma 5$ 対応粒界について述べる。2) の面一致粒界は Pumphrey により多結晶粒界の電子顕微鏡観察においてしばしば見いだされたもので粒界面を横切って両結晶の低指数面が一致している粒界である [1]。この粒界は [100] や [111] を回転軸とする粒界に他ならないので [3]、面一致の効果をみるためには他の方位を回転軸とする粒界のエネルギーとの比較が必要である。少なくとも [100], [110], [111] を回転軸とする傾角粒界のエネルギーは前章で示したように、いずれの回転軸の場合もエネルギーが等しく、その効果が現れていないことが分かる。第4節では高指数 [0 12 29] を回転軸とする傾角粒界のエネルギーの測定を行い第5章の低指数の回転軸の結果と比較する。3) については一方の結晶の (111) 面あるいは (100) 面が粒界面に平行になる場合についてのエネルギーの変化を第2節の中で述べる。

第2節 対称-非対称傾角粒界ならびに傾角-ねじり混合粒界のエネルギー

2.1 緒言

前章では [100], [110] ならびに [111] を回転軸とする対称傾角粒界ならびにねじり粒界についてエネルギーの測定結果を示した。粒界を規定する幾何学的自由度のうち回転軸以外に、粒界面を定めるための2つの自由度があり、任意の粒界面は球面上の任意の点で定められる。この全ての粒界面方位の影響を明らかにするのは困難なので、ここではその一部の対称-非対称傾角粒界の場合と対称傾角-ねじり混合粒界の場合について検討する。回転軸は [100] ならびに [110] の場合について述べる。

粒界面方位による粒界エネルギーの変化はこれまでほとんど測定されていなくて唯一 Gleiter による測定値があるにすぎない [5, 6]。Al-0.5Cu の圧延集合組織中に形成された再結晶粒と回りの小角粒界を含むほぼ同一の結晶方位を有する結晶の間に形成された円形の対称-非対称傾角粒界に対して、粒界 3重点における粒界 2面角の測定が行われた。粒界は [100] 傾角粒界と $\Sigma 3$ 対応粒界について行われたが、この方法では粒界 2面角の形成によりすでに粒界面の方向が変化しており正しい測定が行えないため $\Sigma 3$ 双晶境界の深いカスプを除いて、測定結果は妥当な評価を受けていない [4]。

古くより焼鈍双晶の粒界は平面状になることが知られており、いわゆる facet を形成する。Herring は結晶の表面形状が表面エネルギーにより定められるとする Wulff の理論 [7] を粒界面の形状にも適応した [8]。この考え方を逆に用いると facet の形成された粒界は他の粒界に比べてエネルギーが低いことが期待される。このような考え方にに基づき多くの粒界の観察が行われた [9, 28, 32, 40, 48~51]。一方、facet の形成には不純物元素が影響しており、純度が悪いほど facet が形成されやすい [14, 17, 19, 22, 50]。さらに facet は焼鈍時の粒界移動の容易さも反映している [15, 27, 29]。これらの因子は粒界 facet と粒界エネルギーを定量的に結びつけることを困難にしている。 $\Sigma 3(111)$ 双晶境界や $\Sigma 11(113)$ 対応粒界の顕著な facet は粒界エネルギーの深いカスプの形成によって問題なく説明できるが、その他の粒界の facet 形成については対応格子との関係も小さく [26] うまく説明されていない。光学顕微鏡の観察レベルで巨視的には平面に見える粒界も電子顕微鏡的には数原子面の大きさの facet に分解している場合や粒界面に新たな結晶粒を生じた「複合粒界」を形成している場合がある [10, 15, 21, 30]。このような原子サイズの facet は積層欠陥エネルギーが小さいほど形成され易いと言われている [31]。NiO では対称面からずれた粒界面が 0-格子点を通るように鋭く折れ曲がる場合も見いだされているが [20]、金属における粒界はそれほど平面的でない [13, 15, 32]。対称面からずれた方位を持つ粒界面は以上のような facet や複合粒界ならびに原子サイズの粒界ステップ (レッジ) で構成されていることが明らかにされてきている。しかしながら、エネルギーそのものの測定結果がなく facet の形成をうまく説明するにいたっていない。

2.2 [100] 粒界

1. [100] 粒界と粒界面方位

粒界が Fig. 6-1 に示す a. の単結晶中の球状の領域 b. の回転で生じるとき任意の粒界面は、球面上の点で与えられる。[100] 粒界は点 A の (100) ねじり粒界と点 B, C の $\{110\}_s$, $\{100\}_s$ 対称傾角粒界ならびに BC 間の対称-非対称傾角粒界、AB, AC 間の対称傾角-ねじり混合粒界、面 ABC の非対称傾角-ねじり混合粒界で示される。球面の全ては ABC と等価な面で覆われる。本実験では A-B-C の線上的についてのみ粒界エネルギーの測定を行う。[100] 粒界では $\theta \{110\}_s$ と $\theta \{100\}_s (=90^\circ - \theta \{110\}_s)$ 粒界は同図から分かるように同一方位関係の粒界において互いに粒界面が 45° 異なった粒界である。ここで $\theta \{110\}_s$ とは $\{110\}$ 対称傾角粒界からの回転角を示している。 $\theta \{100\}_s$ についても同じ意味である。添え字 s は対称傾角粒界を意味する。これまでの facet 形成の実験結果は $\{110\}_s$ 傾角粒界が $\{100\}_s$ 傾角粒界に比べて facet を形成されやすいことが見いだされており [15]、この結果よりこれまで $\{110\}$ 傾角粒界の方のエネルギーが小さいと予想されてきた。しかしながら、前章で示した実験結果はむしろわずかに $\{100\}$ 傾角粒界の方のエネルギーが低く facet の形成とエネルギーの大きさは直接結びつかないことを示している。

2. [100] 粒界の実験方法

Fig. 6-1 の AB, BC, CA の各粒界エネルギーを各々 1 つの双結晶で測定するために円柱状の粒界を有する双結晶を作製した。BC の対称-非対称傾角粒界は Fig. 6-2a に示されている。a, b 両結晶の共通回転軸 [100] a, b は紙面に垂直にあり、双結晶は紙面に垂直に成長し、粒界は [100] a, b に平行に形成される。この章では両結晶の $[011]_{a,b}$ のなす角度を $\theta \{110\}_s$ で、対称粒界からの傾き角 (インクリネーション) を ϕ で示す。図中、点 B, C は各々 $\{110\}_s$, $\{100\}_s$ 対称傾角粒界を表わ

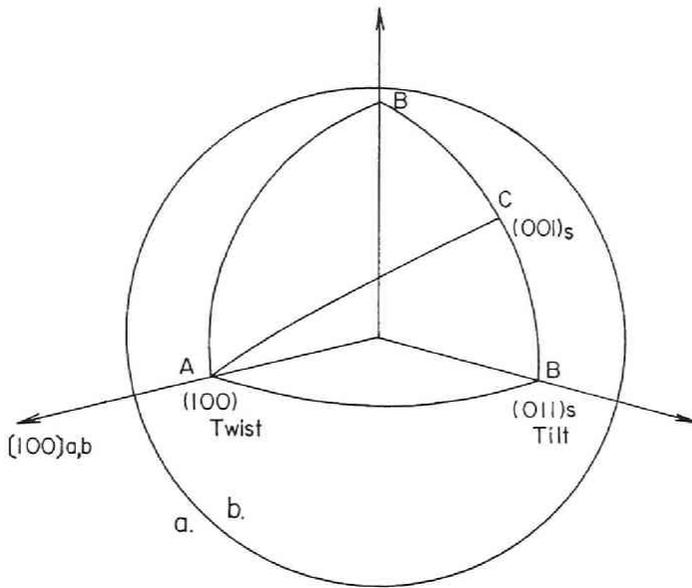


Fig.6-1 Spherical boundary showing grain boundary inclination for [100] boundary. A.[100]twist boundary. B. and C. show {110}s and {100}s tilt boundaries. BA and CA denote symmetric tilt-twist mixed boundaries. BC denote symmetric-asymmetric tilt boundary.

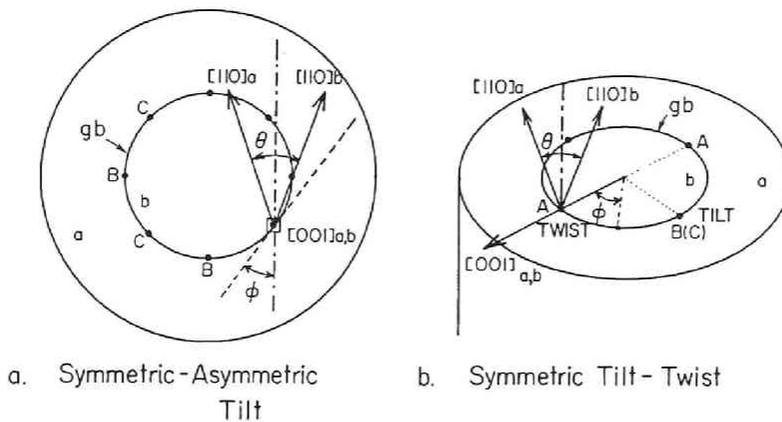


Fig.6-2 Crystallographic geometry of bicrystals with a cylindrical boundary.

している。一方、AB あるいは AC の対称傾角-ねじり混合粒界を有する円柱状双結晶は Fig.6-2b に示すように両結晶の共通回転軸は双結晶の成長方向と垂直になっている。図中、点 A はねじり粒界を、点 B(C)は対称傾角粒界を、BA(CA)は混合粒界を示している。

双結晶は純度 99.99%Al を素材としてブリッジマン法により炉の移動速度 25mm/hr の条件で育成した。粒界は Fig.6-3a に示すように完全な円形でなく比較的平らな部分が存在するので、その部分より Fig.6-3b に示すような形状の試片を切り出し、2面角の測定に用いた。平らな部分の形成はインクリネーションに対して特に強い優先性がなく、測定はインクリネーションのすべてについて測定することが可能である。実験を行った回転角は傾角粒界については $\theta=4.5^{\circ}-37.4^{\circ}$ 、混合粒界については、 $\theta=4.5^{\circ}-45^{\circ}$ である。なお、 $\theta=45^{\circ}$ の混合粒界の双結晶は前章と同じ平らな形状の双結晶を用い、各インクリネーション個々の双結晶を製作した。

3. [100]粒界の実験結果

1) [100]粒界エネルギーの粒界面インクリネーションによる変化

Fig.6-4は対称-非対称傾角粒界のエネルギーの粒界面方位による変化を示している。 $\phi=0^{\circ}$ は{110}s対称傾角粒界を、 $\phi=45^{\circ}$ は{100}s対称傾角粒界を示している。{110}s傾角粒界の方が{100}s傾角粒界よりわずかにエネルギーは大きい。インクリネーションによるエネルギーの変化は小さいが $\theta=4.5^{\circ}-8.9^{\circ}$ の粒界では $\phi=0^{\circ}$ から $\phi=10^{\circ}-15^{\circ}$ にインクリネーションが大きくなるに従ってわずかに粒界エネルギーが大きくなり、 $\phi=30^{\circ}$ 付近でもう一度小さくなっている。 $\theta=18.7^{\circ}-23.8^{\circ}$ の粒界もほぼ同様の傾向がある。 $\theta=37.4^{\circ}$ の粒界では ϕ によるエネルギーの変化はほとんどないが幾分{100}sと{110}sの中間の ϕ の方が僅かにエネルギーが小さい。図中、実線に付けた矢印は一方の結晶の{100}面が粒界面に平行になる回転角を示しているが特にその角度で低くなる徴候はない。

Fig.6-5は対称傾角-ねじり混合粒界のエネルギーの測定結果を示している。 $\phi=0^{\circ}$ は{100}s対称傾角粒界を、 $\phi=90^{\circ}$ はねじり-粒界を示している。 θ {100}s $=4.5^{\circ}, 9.5^{\circ}$ では傾角粒界よりねじり粒界のエネルギーが高く、その間の混合粒界のエネルギーはほぼ直線で示される。一方 $\theta=45^{\circ}$ 粒界ではねじり粒界の方がエネルギーが低くなる。ねじり粒界のエネルギーの低さは、 $\phi=50^{\circ}\sim 90^{\circ}$ の広い範囲に及んでいる。

Chan とBalluffi は $\phi=80\sim 90^{\circ}$ 付近の粒界について微小単結晶粒の単結晶板での回転を電子顕微鏡により直接観察した。傾角成分を持った単結晶は全てねじり粒界の方向へ($\phi=90^{\circ}$ の方向へ)移動したことから彼らはねじり粒界($\phi=90^{\circ}$)がエネルギー・カスプになっていると考えた。本実験の測定では $\phi=90^{\circ}$ 付近の細かなデータがないので明確には分らないが、おそらく $\phi=90^{\circ}$ のカスプは浅いと思われる。

2) [100]粒界の形状

Fig.6-6は $\theta=26^{\circ}$ の対称-非対称傾角粒界を有する双結晶の粒界の形状を示している。粒界は明瞭に見えないので線で描かれている。図a,bは双結晶の成長方向の異なった位置から切り出されたものである。粒界は比較的なめらかで鋭いfacetは見られない。比較的平らな部分は双結晶の成長方向の位置で異なり一定した傾向はない。Fig.6-7は $\theta=6.5^{\circ}, 18.7^{\circ}$ の回転角の粒界形状を示している。いずれの回転角も{110}s粒界に相当する $\phi=0^{\circ}, 90^{\circ}, 180^{\circ}, 270^{\circ}$ の方向に面を成長させようとする傾向がある。Fig.6-8に示す $\theta=23.8^{\circ}, 28.0^{\circ}$ の回転角では、{100}s粒界に相当する ϕ

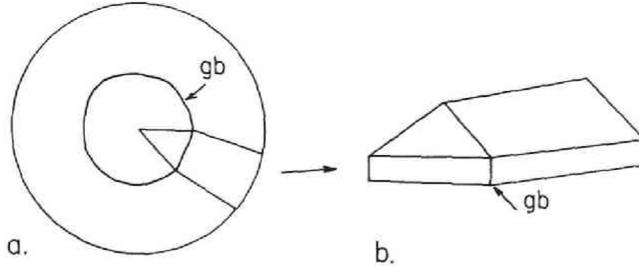


Fig.6-3 Schematic view of specimen, a. cutting out, and b. cutted out from bicrystal for dihedral angle measurements.

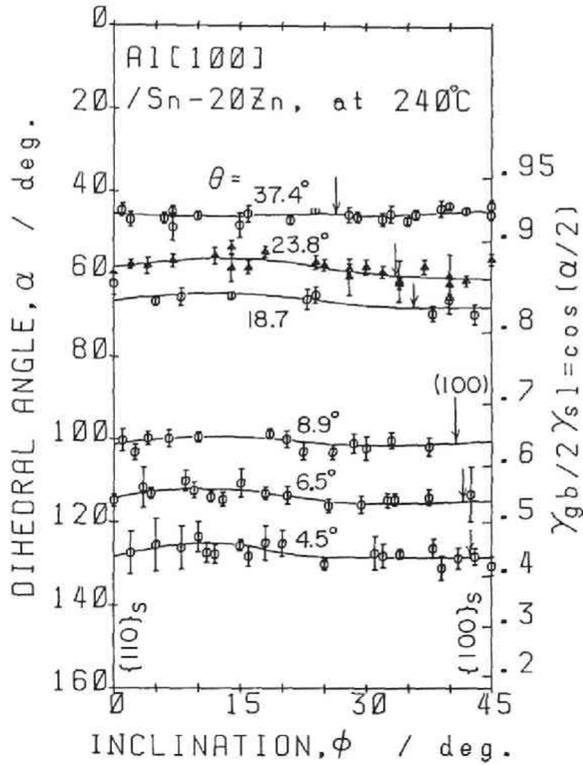


Fig.6-4 Dihedral angle, α , as a function of inclination, ϕ , for various misorientations in Al[100] symmetric-asymmetric tilt boundaries. Arrows indicate of the boundary parallel to {100} lattice plane in one side of crystals.

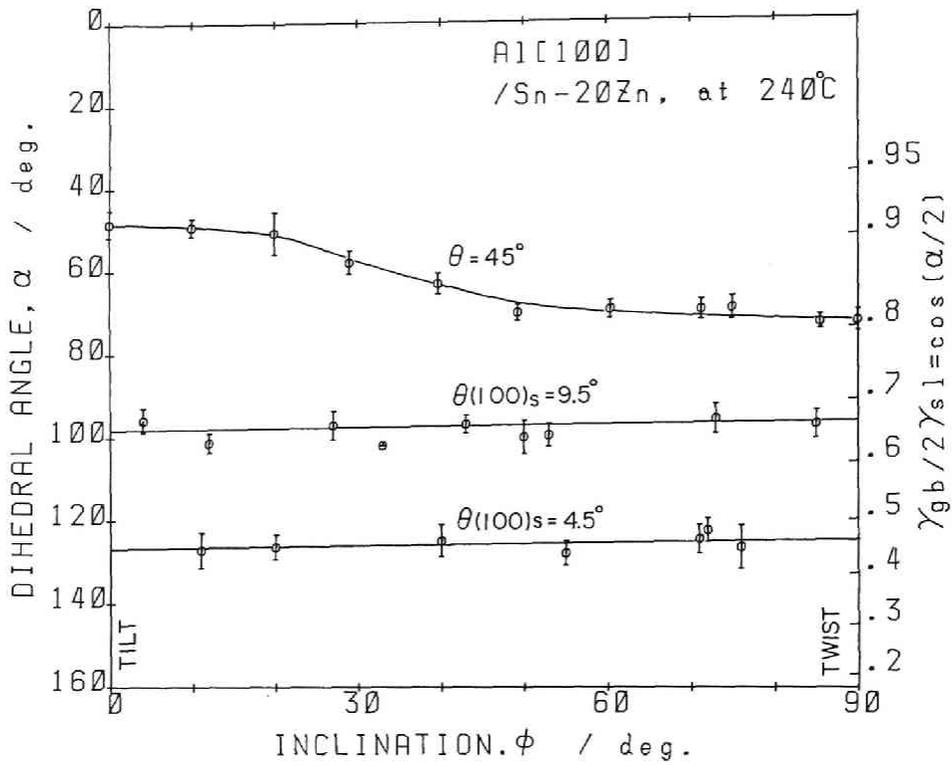


Fig.6-5 α as a function of ϕ in Al[100] symmetric tilt-twist mixed boundaries.

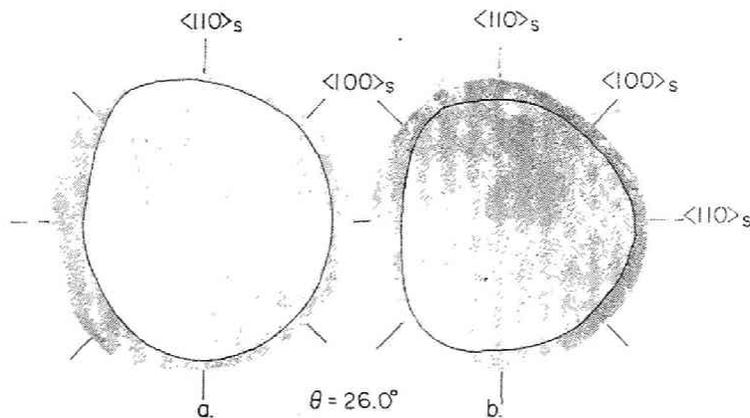


Fig.6-6 Macrostructure of the bicrystal with cylindrical Al(4N)[100] $\theta=26.0^\circ$ symmetric-asymmetric tilt boundary. a. and b. are macrostructures of samples showing the different sections in growing direction.

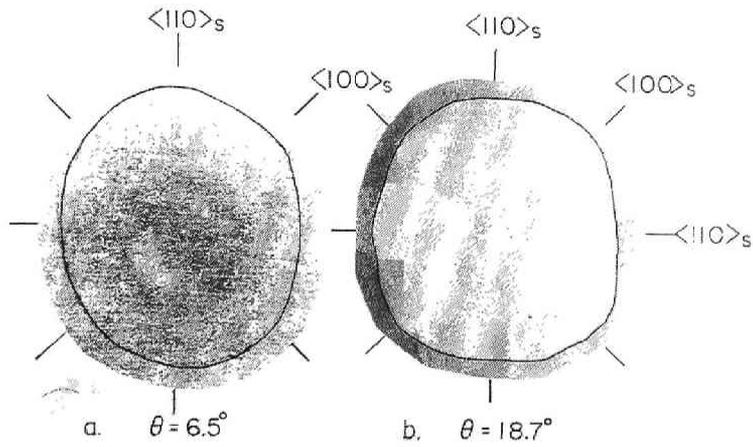


Fig.6-7 Typical macrostructure of the bicrystals with cylindrical boundary for, a. $\theta = 6.5^\circ$, and b. $\theta = 18.7^\circ$ in Al(4N)[100] symmetric- asymmetric tilt boundary.

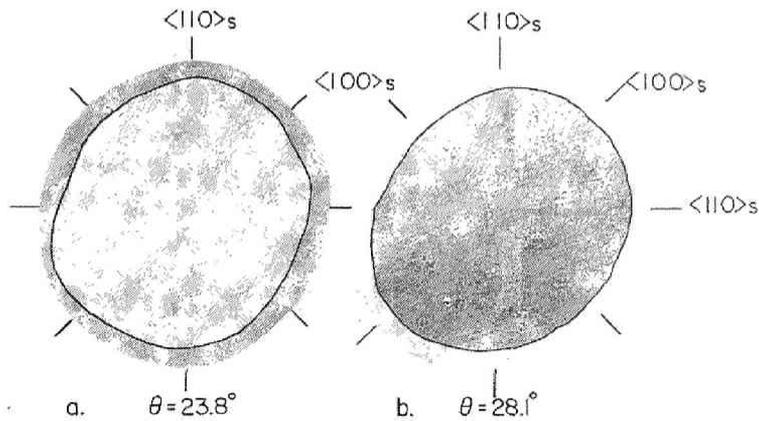


Fig.6-8 Typical macrostructure of the bicrystals with cylindrical boundary for, a. $\theta = 23.8^\circ$ and b. $\theta = 28.1^\circ$ in Al(4N)[100] symmetric- asymmetric tilt boundary.

=45° に等価な 4つの面に近い粒界が形成されやすく、円より矩形に近い形になっている。一方さらに θ が $\sim 37^\circ$ に大きくなると Fig. 6-9 に示すように、 $\phi = 0^\circ$ と 45° の間に巨視的に facet を持つ傾向が見られる。

4. [100]粒界に関する考察

1) [100] 対称-非対称傾角粒界のエネルギー

電子顕微鏡を用いた粒界転位の観察により、そのバーガース・ベクトルの大きさはその多くは転位の間隔より決められており、 $\langle 110 \rangle \{100\}$ s 傾角粒界では Al, Cu, Au 共に $b = a \langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle \{110\}$ s 傾角粒界では $b = a/2 \langle 110 \rangle$ である。一方、前章で述べたように粒界エネルギーの Read-Shockley モデルに基づく解析より得られたバーガース・ベクトルの大きさは $\{100\}$ s, $\{110\}$ s 粒界共にほぼ $a/2 \langle 110 \rangle$ である。このバーガース・ベクトルの食い違いについて考えるためには転位の構造に対する知識が必要である。 $\{110\}$ s 粒界に対しては転位の高分解能観察による格子像の解析があり、そのバーガース・ベクトルは $a/2 \langle 110 \rangle$ であるが [33]、 $\{100\}$ s 粒界については現在のところ明らかにされていない。

粒界の転位構造の解析には Bolmann の 0-格子解析が役に立つことが知られている [34]。0-格子は両結晶を重ね合わせたときに形成される回転操作の等価な点群よりなる格子である。両結晶の原子位置を緩和させることにより食い違いは 0-格子点の間の部分に集中させられ転位となる。これは 0-格子間に Wigner-Seitz 型の cell を構成したことに相当している。0-格子は Bolmann の示した式 (2-15) により求められる。

$$x^{(0)} = (I - A^{-1})^{-1} b^{(1)}$$

6-1

ここに I は単位マトリックス、 A は格子 1 から格子 2 への回転マトリックス、 $x^{(0)}$ は 0-格子のベクトル、 $b^{(1)}$ は格子 1 の格子ベクトルである。0-格子は簡単には両格子のモアレ模様を両格子点のよく一致した領域の中心で示される。Fig. 6-10a は (001) 面についてのモアレ模様を示している。○印が 0-格子点であり、両格子の一致の悪い領域は互いに直交した 2 つの直線群で示され、これが転位に相当している。この 2 組の転位のバーガース・ベクトルは転位の間隔より $a/2 \langle 110 \rangle$ であることが分かる。この粒界は (100) ねじり粒界に相当しており電子顕微鏡観察の結果と一致している [35]。傾角粒界の場合は、紙面に垂直な面が粒界になり、粒界面と Wigner-Seitz cell の境界との交点で転位構造が示される。このモデルより粒界は転位密度の低い面を通る方がエネルギーが低いと考えられる。図の矢印は $\{100\}$ s 並びに $\{110\}$ s 粒界に相当する。このモデルによると $\{100\}$ s 対称傾角粒界の b は転位間隔より $a[100]$ と考えられるのでエネルギー的に実験事実と一致しないが、 $\{110\}$ s 対称傾角粒界の b は $a/2[110]$ で実験事実と合っている。すなわちこのモアレ図は実際の傾角粒界の転位構造を正確に表しているわけではない。

このモデルによる非対称傾角粒界の構造は Fig. 6-11 に示すように 2 つの場合を考えることができる。図 a. は $\{110\}$ 面から ϕ の粒界に対して各々 $\cos \phi$, $\sin \phi$ 個の $b_1 = a/2[110]$ と $b_2 = a/2[110]$ の転位で構成されている場合、同図 b. は、 $b_1 = a/2[110]$ と $b_2 = a/2[110]$ の各々の転位で構成された粒界の長さ $\cos \phi$, $\sin \phi$ の facet で構成されている場合である。同図 a. の場合の粒界エネルギーは Read-Shockley により最近では Rey and Saada 並びに Shi らにより求められている [36, 37, 54]。これを式 (6-2) に示す。

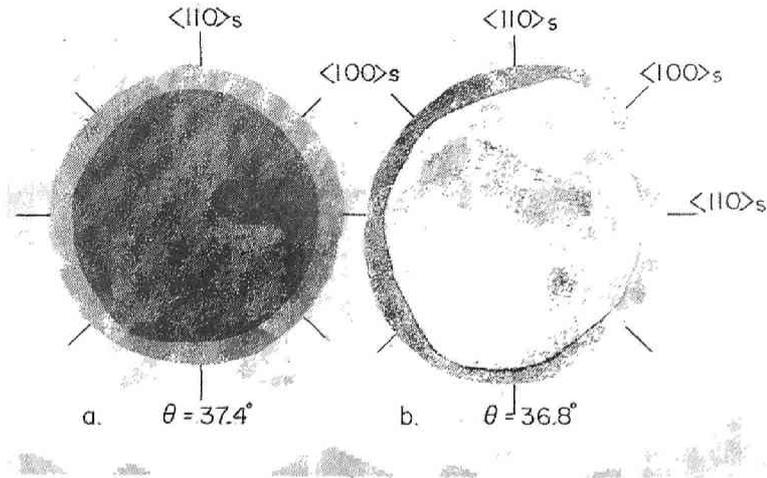


Fig.6-9 Typical macrostructure of the bicrystals with cylindrical boundary for, a. $\theta = 37.4^\circ$ and b. $\theta = 36.8^\circ$ in Al(4N)[100] symmetric- asymmetric tilt boundary.

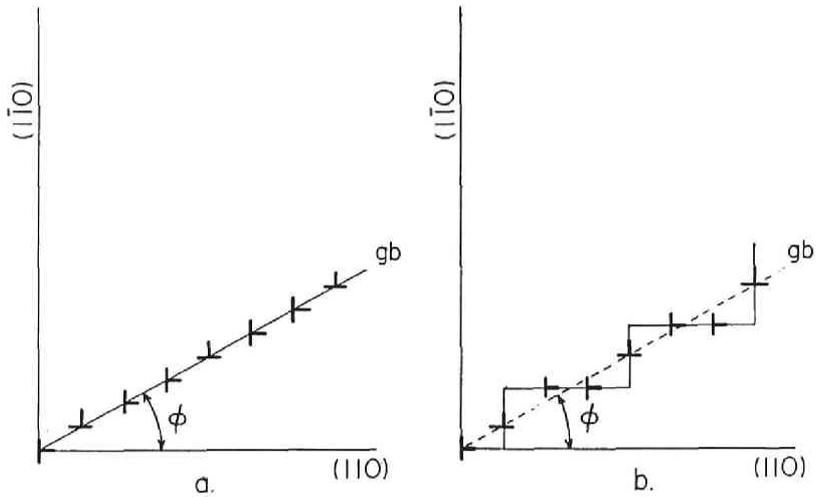


Fig.6-11 Schematic arrangement of dislocations for inclined boundaries, a. composed of mixed $a/2\langle 110 \rangle$ dislocations, and b. composed of mixed (110) and $(1\bar{1}0)$ facets.

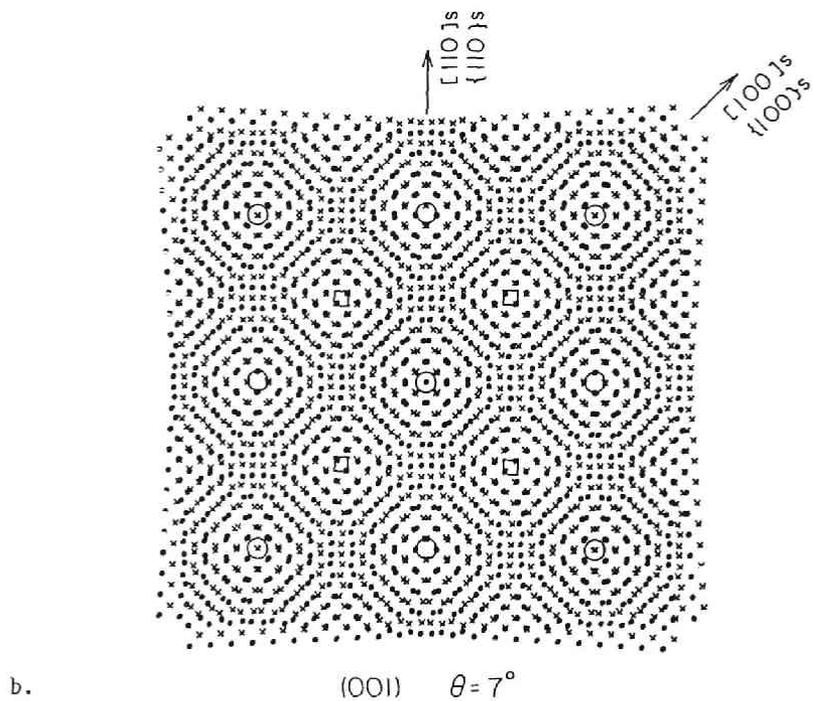
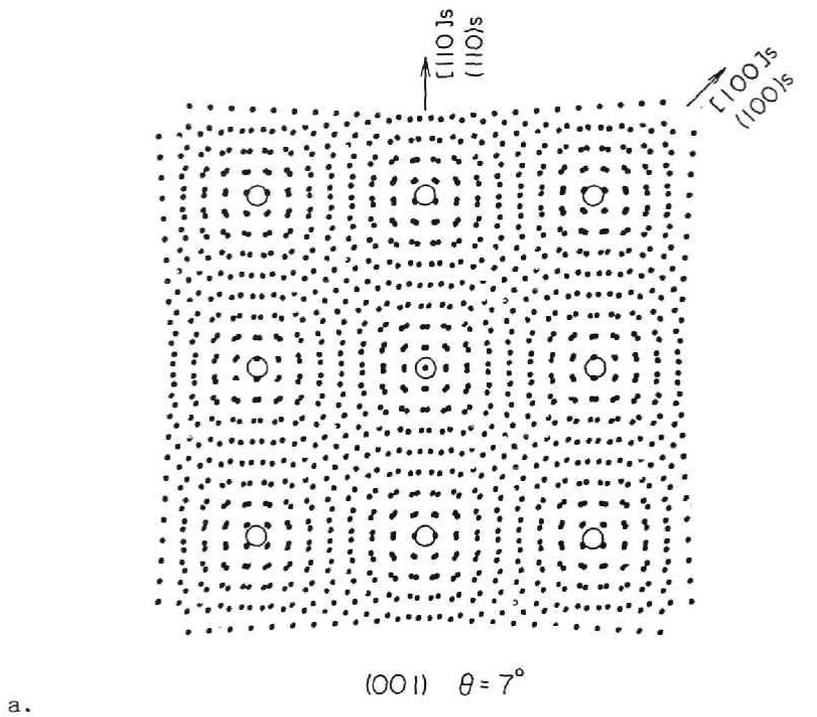


Fig.6-10 Moiré pattern in $\theta = 7^\circ$ for fcc-lattice (001)twist boundary. a. on (001)lattice plane. b. on and under (001)lattice plane. Open circles show the O-points and squares show the O-points for stacking fault.

$$\gamma_{ge} = E_0 \theta (\sin \phi + \cos \phi) (A - \ln \theta) \quad 6-2$$

$$A = 1 + \ln(b/2\pi r_0) - \sin \phi \cos \phi$$

$$- (\sin \phi \ln(\sin \phi) + \cos \phi \ln(\cos \phi)) / (\sin \phi + \cos \phi)$$

係数 $(\sin \phi + \cos \phi)$ は転位の数を示しており、() 中の A は転位芯の径が ϕ により変化する事を示している。この式による計算結果を Fig.6-12 に実線 a で示す。実験結果と大きく異なっている。Fig.6-11b の場合のエネルギーは転位芯の径が ϕ により変わらないと仮定し、粒界が γ_1 と γ_2 の2つの facet で構成され facet 間の稜のエネルギーを無視すると式 (6-3) で与えられる。

$$\gamma_{ge} = E_0 \theta \frac{(\gamma_1 \sin \phi + \gamma_2 \cos \phi)}{(\sin \phi + \cos \phi)} (A - \ln \theta) \quad 6-3$$

この式は facet の粒界の全面積のエネルギーを粒界の長さ $(\sin \phi + \cos \phi)$ で基準化している。 γ_1 と γ_2 が等しければ粒界エネルギーは ϕ によって変わらない。したがって実験結果とは異なり粒界が facet で出来ているとは考えにくい。

Fig.6-10 に示した 0-格子モデルにさらに粒界面に平行な上下の原子面を考慮する。Fig.6-10b の黒点は紙面上の、x 印は紙面より $a/2$ 上あるいは下の原子面を考慮したときの (001) 面からみたモアレ模様である。同図 a との違いは図 a の 0-格子点 (○印) 同志が作る正方形の中心に新しく 0-格子点 (口印) が加えられていることが分かる。この口印の点のまわりは○印の0-格子点とことなり積層欠陥になっている。図より {100}s 粒界のエネルギーが転位密度が低く転位間隔が小さい (バーガース・ベクトルが小さい) ため最も低いことが分かる。このことは定性的には Fig.6-4 のエネルギーの ϕ による変化と一致している。このモアレ模様は $b=a/2\langle 100 \rangle$ の転位の網目から成り立っているがこれまで $a/2\langle 100 \rangle$ 転位の存在は認められていない。したがって {100}s 粒界では $a/2[110]$ と $a/2[1\bar{1}0]$ の2つの転位が反応を生じ、より安定な転位を構成していると考えられる。実際の転位構造は Darby and Balluffi によって電子顕微鏡による Au 粒界の観察が行われた [57]。その結果は既に第5章において Fig.5-35 に示したように {001}s 粒界の $b=a\langle 001 \rangle$ 転位線は $b=a/2\langle 110 \rangle$ の2つの転位線に折れ曲がっていることが分かっている。一方、{011}s 粒界でも同じく Fig.5-37 に示したように $b=a/2\langle 011 \rangle$ は $b=a/6\langle 11\bar{2} \rangle$ の2つの転位線に折れ曲がっている観察結果が示されている。これらの粒界では転位の b は全て $a/2\langle 011 \rangle$ になっており実験結果と一致している。、さらに {111} 面上での転位の拡張が生じていると考えられており、その転位反応は次ぎに示すとおりである。

$$\{100\}s: \quad [100] = 1/3[100] + 1/6[211] + 1/6[2\bar{1}\bar{1}] \quad 6-4$$

$$\{110\}s: \quad 1/2[110] = 1/6[110] + 1/6[11\bar{2}] + 1/6[112] \quad 6-5$$

これらの転位反応が生じたときのエネルギーは各々 $8/18, 7/18$ となり {100}s 粒界の方が僅かに大きい。これに転位の折れ曲がりによるエネルギーも併せて考えなければならない。いずれにしる弾性論などによる正確な計算が必要である。これらの粒界の間の ϕ による粒界構造の変化は分かっている。したがって $\langle 100 \rangle$ 対称-非対称傾角粒界の ϕ による変化も十分に説明することができない。

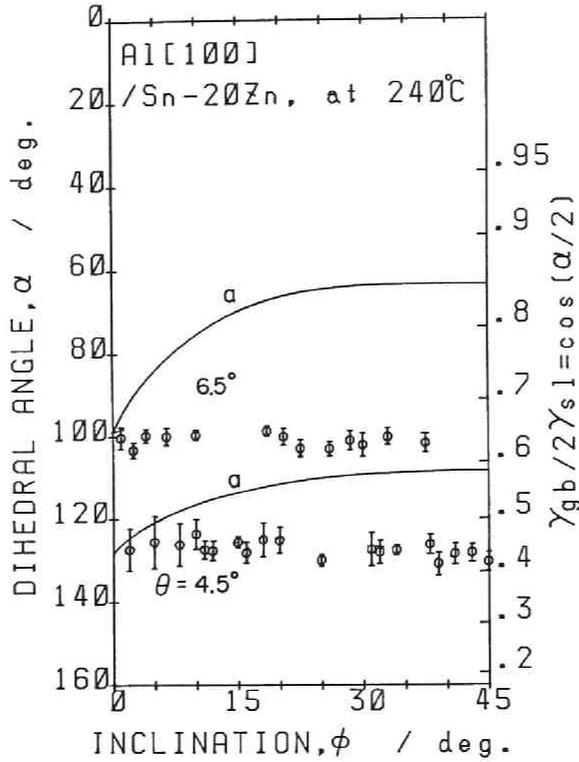


Fig.6-12 Calculated boundary energies for [100] symmetric-asymmetric tilt boundary. a. energies calculated by eqs. 6-2 .

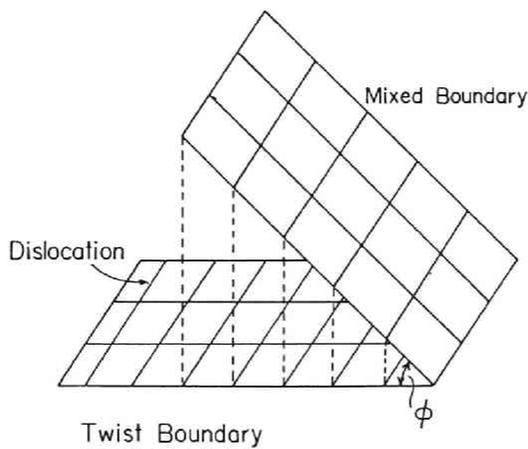


Fig.6-13 Schematic view of dislocation nets for twist and mixed boundaries.

2) [100]傾角-ねじり混合粒界

混合粒界の構造は Fig.6-13 の転位網の模式図から分かるように粒界面がねじり粒界から対称傾角粒界の方へずれるに従い粒界面の回転軸に平行な転位の間隔が広がってゆき、最初、正方形だった転位網は長方形となり、最後に傾角粒界では平行な刃状転位のみとなる。このときの Read-Shockley 型の式は、次式のように求められている [55]。

$$\begin{aligned} \gamma_{ge} &= E_0 B \theta (A - \ln \theta) & 6-6 \\ B &= \sin \phi - \nu (\sin^2 \phi + \sin \phi) \\ E_0 A &= E_0 (A_0 - 1) + \cos^2 \phi - \sin \phi \ln (\sin \phi) + \nu \sin \phi \ln (\sin \phi) \\ A_0 &= 1 + \ln (b^2 \pi r_0) \end{aligned}$$

この式の値を $\theta = 4.5^\circ, 9.5^\circ$ の場合について Fig.6-14 に実線 a で示す。実験結果とは一致せず、計算ではねじり粒界の転位の径が実際よりも大きくなったことを示している。なお μ の値の方位による変化は補正されている。実線 b は式6-3 の facet の場合を示している。結果は一見よく一致しているが $\theta = 45^\circ$ では一致していないので、むしろ式6-3 の γ_1 と γ_2 の差が大きいときに facet になり易いと考えられるので低角度での一致は見掛けの一致に過ぎないと考えられる。

3) 粒界形状

前節で示したように Al の [100] 粒界に顕著な facet は見られない。小さな facet はランダムに形成されているが、巨視的には、ある facet に近くなろうとする傾向が出ているように思われる。固体材料の表面形状が表面エネルギーの異方性の影響を受けることはよく知られているが、表面エネルギー以外に環境条件にも影響され、さらに体積が小さいときにのみ表面エネルギーの効果がよく表れることはよく知られている [38]。しかしながら、ここで問題にしている粒界形状は巨視的な場合であり、このような場合にも表面エネルギーの効果が表れるかどうかは興味を持たれる。

— 結晶の平衡形 (Wulff の作図) —

Gibbs [39] ならびに Curie [56] は気相または液相と平衡にある結晶の形状は球形でなく全表面エネルギーの和 $\sum \gamma_i S_i$ が極小になるように熱力学的に決定されると考えた。表面エネルギーが方位によって変化するとして $\gamma(n)$ と書く。n は面の法線ベクトルである。この場合、平衡条件は

$$\sum \gamma_i S_i = \int_S \gamma(n) dS = \min. \quad 6-7$$

になる。積分はこの表面 S にわたって行うものとし、この積分を最小にする S がこの結晶の表面の形を与える。Wulff はこの考えを発展させて γ -surface (表面エネルギー γ の極座標プロット、Wulff プロットとも言う) から作図的に結晶の平衡形を求める方法を示した [7]。この方法は Fig.6-15 のように γ surface 上の各点に中心 O から線を引き動径ベクトルの先端において、これと直交する平面 (Wulff-surface ととも言う) を作るときこれらの平面群によって囲まれる最小の体積 (破線で囲まれた部分) が求める平衡形であるというものである。Herring は以上の考え方が結晶粒界

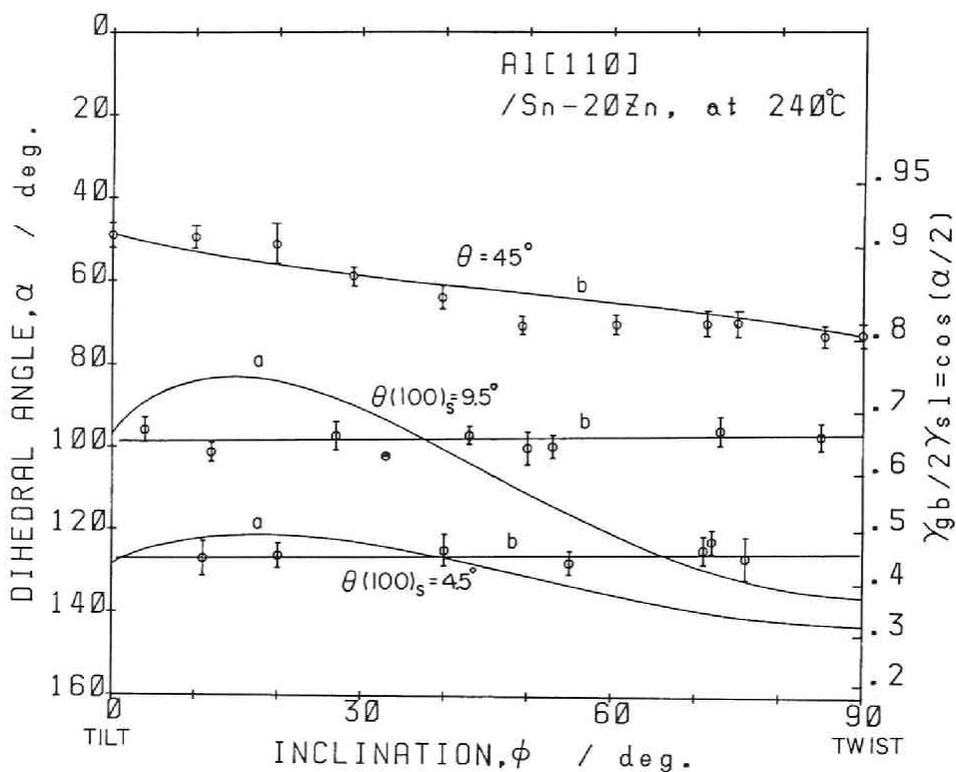


Fig.6-14 Calculated boundary energies for [100] symmetric tilt-twist mixed boundary. a. and b. energies calculated by eqs. 6-9 and 6-3.

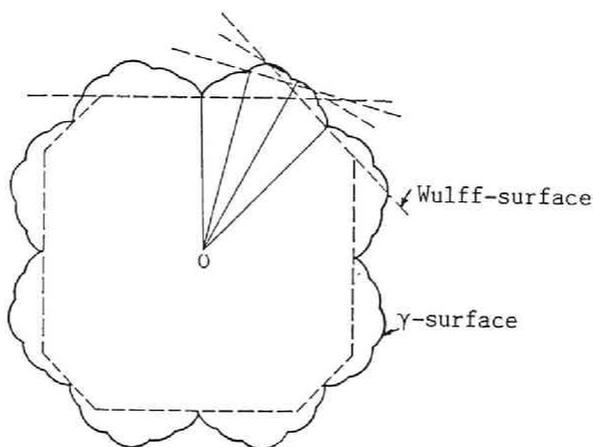


Fig.6-15 Wulff construction composed of γ -surface and Wulff-surface.

の形状にも適応できることを示した [8, 39]。

Fig. 6-16a は、 $\theta = 6.5^\circ$ の対称-非対称傾角粒界の γ -surface と粒界の平衡形を示している。ほぼ粒界の平衡形は円形であるが $\phi = 0$ の $\{110\}$ s 粒界に小さいが facet が見られる。 $\{100\}$ s 粒界の方がエネルギーは低いので、このことは facet の形成にエネルギーの極小の大きさよりも極小値のエネルギーの形が ϕ に対してカスプ (とがり) をなしているかどうかによることを示している。Fig. 6-7 に示した粒界形状は $\{110\}$ s 粒界に近い facet が形成される傾向があることを意味している。Fig. 6-16b は $\theta = 28^\circ$ の対称-非対称傾角粒界の γ -surface と粒界の平衡形を示している。 γ -surface にはデータのバラツキからカスプが明瞭でなく、それに対応して平衡形には facet がないが $\{100\}$ s 粒界エネルギーの低さを反映して 45° に等価な方向に辺をもつ矩形に近い形状を示している。Fig. 6-8 の粒界形状は $\{100\}$ s 粒界に辺をもつ矩形に近い形をなしており、やはり粒界の平衡形を顕著にした形になっている。Fig. 6-16c の 37.5° の γ -surface にもデータのバラツキからカスプは明瞭でなく、粒界の平衡形もほぼ円形である。 $\phi = 0^\circ$ と 45° の中間で γ が小さくなるのを反映して平衡形もわずかな凹みがあるが明瞭でない。Fig. 6-9 に示した粒界形状には $\{100\}$ s と $\{110\}$ s の間の粒界に facet を形成する傾向があり、粒界平衡形のより顕著になった形を示している。以上のように実際の粒界形状は γ -surface のカスプによる facet があればその粒界面の成長した形、あるいは facet がなくてもエネルギーの最小値に対応した粒界面の成長した粒界の形状をもつ傾向がある。

Al の $\{110\}$ s, $\phi = 0$ の粒界にはエネルギー・カスプから期待される facet が形成され易いことを示したが、Cosandey and Bauer は Au の電子顕微鏡観察において小角から高角粒界まで $\{110\}$ s 粒界が発達しやすいことを見いだしている。同様の結果を Allen and Goodhew も得ている [27]。Au の場合も粒界のエネルギーの傾向は大きく変わらないと思われるので Au の場合にも facet の形成の傾向は $\{110\}$ s 粒界にエネルギー・カスプが存在することを示している。

2.3 [110]粒界

1. 緒言

前章で示したように $\langle 110 \rangle$ 傾角粒界において $\{110\}$ s 粒界と $\{100\}$ s 粒界は $\{100\}$ s がわずかに低いほぼ等しいエネルギーを示すことが明らかになった。この 2 つの対称傾角粒界の間の粒界面を持つ非対称傾角粒界のエネルギーの測定結果は報告されていない。Goodhew らによる粒界面の facet 形成の研究によると $\langle 110 \rangle$ 傾角粒界は $\langle 100 \rangle$ 傾角粒界に比べ facet が生じやすいことを示している [15]。従って、 $\langle 110 \rangle$ 傾角粒界は $\langle 100 \rangle$ 粒界より ϕ に対するエネルギーの大きな変化が期待される。さらに彼らは $\langle 110 \rangle$ 傾角粒界の場合、顕著な特定の低指数面などの粒界に生じるのではなく facet の面が 2 つの結晶の $\langle 110 \rangle$ s の方向にできる傾向があることも見いだしている。すなわち $\{100\}$ s に近い粒界面が発達することを意味している。

$\langle 110 \rangle$ 傾角粒界の構造は $\langle 100 \rangle$ 粒界に比べて明らかになっており、 60° 転位 (粒界面のパーガス・ベクトルの方向がほぼ 60° 傾いた転位) が粒界面の方位の変化に重要な働きをしている [32, 41, 42, 44]。従って、粒界エネルギーが粒界構造とどのように関連しているか大いに興味を持たれる。

2. 実験方法

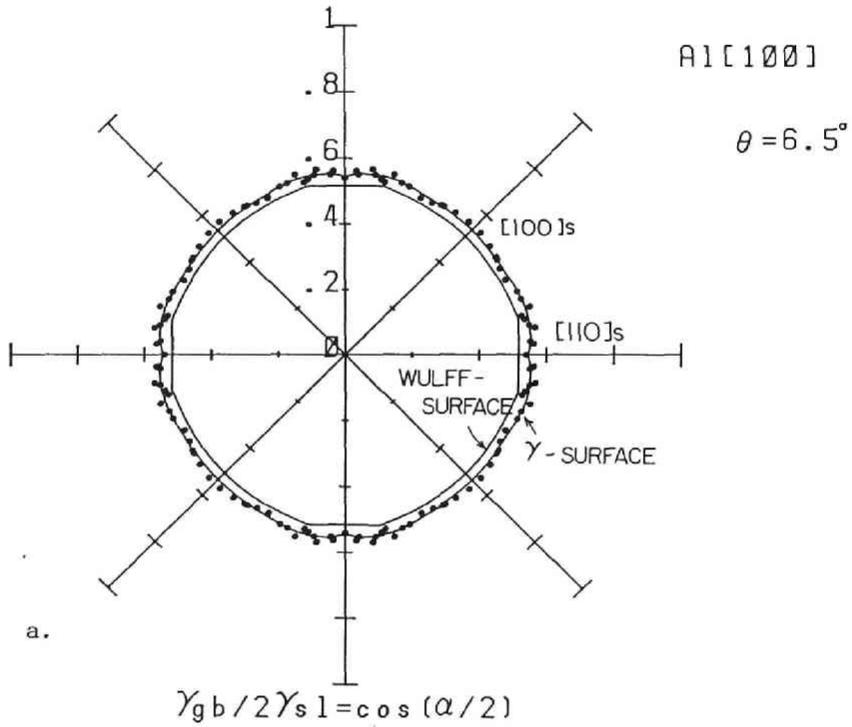


Fig.6-16 Wulff constructions for , a. $\theta = 6.5^\circ$, b. $\theta = 28.0^\circ$, and c. $\theta = 37.4^\circ$ in Al[100] symmetric-asymmetric tilt boundaries.

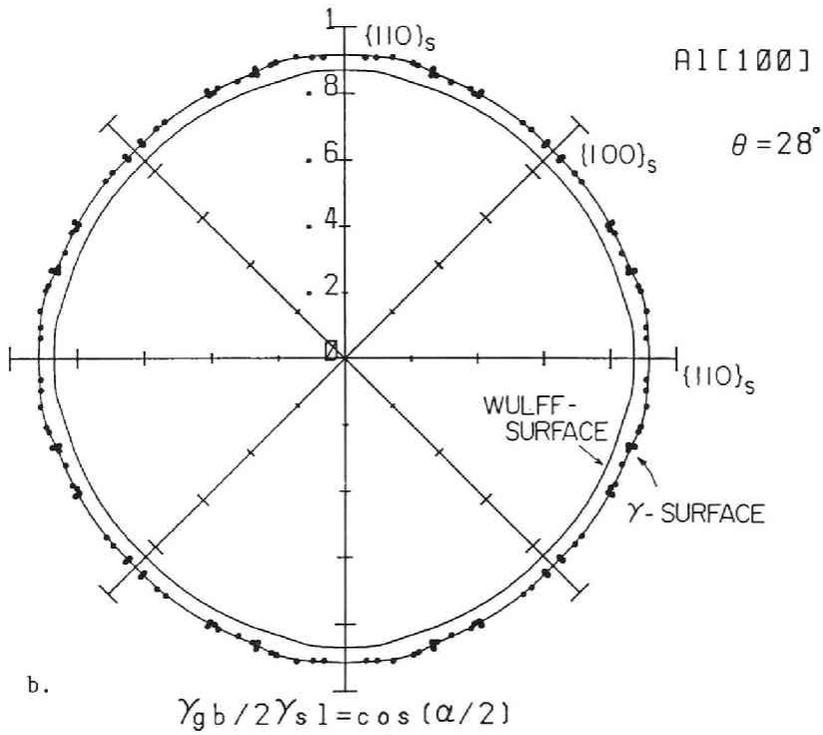
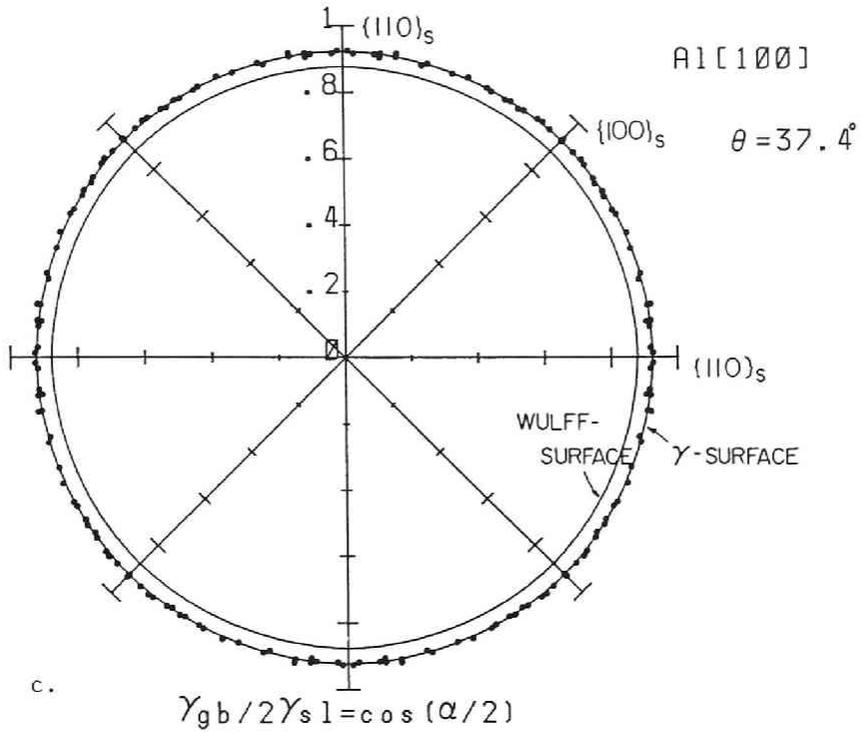


Fig.6-16 continued.

<110>対称-非対称傾角粒界の面方位は Fig.6-17 に示すステレオ投影のBCにより表わされる。B,C は各々{110}s, {100}s 対称傾角粒界を示している。<100>傾角粒界と同様に円柱状の粒界を有する Al(純度99.99%) 双結晶を作製した。その双結晶の成長方向から見た方位関係は図のステレオ投影と同じである。回転角 θ は 7.5° と 9.0° を用いた。

3. 実験結果

Fig.6-18 に 2 面角 α の測定結果を示す。 $\phi=0^\circ$ は {110}s 対称傾角粒界、 $\phi=90^\circ$ は {100}s 対称傾角粒界を示している。 {110}s と {100}s 粒界のエネルギーはわずかに {100}s 粒界の方が低い。 {110}s 粒界は浅いがエネルギー・カスプになっている。 $\phi=30^\circ$ 付近のエネルギーは大きく $\phi=70^\circ$ 付近に極小がある。 $\theta=7.5^\circ$ と 9.0° についてのエネルギーの ϕ による変化はほぼ同じ傾向を示しており、その変化は回転角による原子面の一致などに起因するのではなく、 ϕ に依存した共通の粒界構造を反映していることを示唆している。 図中矢印は一方の結晶の {111}面が粒界面と平行になる面平行粒界の ϕ の位置を示しているがエネルギーは他の ϕ に比べてむしろ高く面平行粒界での粒界エネルギーの減少は見いだされていない。

Fig.6-19 に円柱状粒界の粒界形状を示す。 その形状は<100>傾角粒界に比べて滑らかさが少なく Au の観察結果と同じく<110>粒界の方が facet を生じやすい形状を示している [15,40]。 巨視的な粒界の形は {110}s より {100}s 粒界を成長しようとする傾向のある矩形に近く、 $\phi=70^\circ$ 付近のエネルギーの極小値に依存していることを示している。

4. 考察

Pennison and Bourret は Al<110>小傾角粒界の高分解能観察を行った [41]。 その結果を模式的に Fig.6-20a に示す。 {110}s 粒界は $a/2<110>90^\circ$ 転位で構成されている。 粒界面が対称面から傾きを変えるとときは 60° 転位を介して粒界面はその方向を変える。 {100}s 粒界は $a<100>$ 転位でなく全てこの 60° 転位が交互に並んだ構造を持ちこの粒界もこの転位を介して粒界面の方向を変化する。 その後 Mills and Stadelmann もほぼ同様の結果を得ている [42]。 Au に関しては Krakow and Smith はいくつかの ϕ の非対称傾角粒界を観察し、 同図 b に示す転位で構成されていることを見いだした。 Au では {110}s 粒界も 60° 転位で構成されている。 60° 転位のバーガス・ベクトルは $a/2<110>$ だが2つの $a/6<112>$ Shockley の部分転位に拡張している。 (111)面上の 60° 転位は $a/3<111>$ 転位が $a/6<110>$ Shockley の部分転位と $a/6<110>$ Stair rod 転位に分解している。

Fig.6-20a より Pennison and Bourret は<110>粒界の 0-格子を次の Fig.6-21 のように考えた [41]。 0-格子点密度の小さい方向は<100> ({110}s粒界)と<112>の2つの方向があり、前者は $a/2<110>90^\circ$ 転位、後者は 60° 転位で構成されていると考えた。 この 0-格子は [100]粒界と同じように次のように考えると得られる [43]。 {110}面の ABAB \cdots 積層のA原子面のみ 0-格子 (○印) を Fig.6-22a のモアレ模様を示す。 粒界は $a<100>$ と $a/2<110>$ の2種類の互いに直交する転位で構成されている。 同図 b は B 原子面 (小さな x 印) も加えたものである。 同図 a に加えて○印の 0-格子点のなす対角線の交点上に新たに□印で示す 0-格子点を加えられている。 この部分は積層欠陥の 0-格子点になっている。 この図より<110>ねじり粒界は Fig.6-21 に示すように $a/2<110>$ 転位のなす六角形の転位網で構成されていることが分かる。 Goodhew らは Au<110>ねじり粒界がこの粒界構造を有することを電子顕微鏡による観察より見いだしている [43]。 定性的にはこの図より転位間隔が小さく (バーガス・ベクトルが小さく) 転位密度が低い $\phi=54.7^\circ$ {112}s の粒界エネルギーが

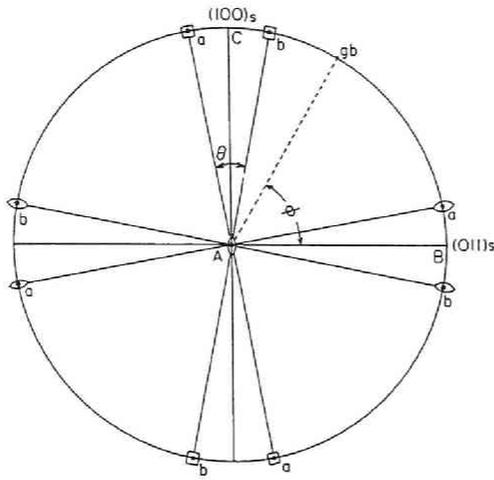


Fig.6-17 Stereographic projection in [011]direction. B and C show {110}s and {100}s symmetric grain boundaries. Line of BC show the directions of symmetric-asymmetric tilt boundaries.

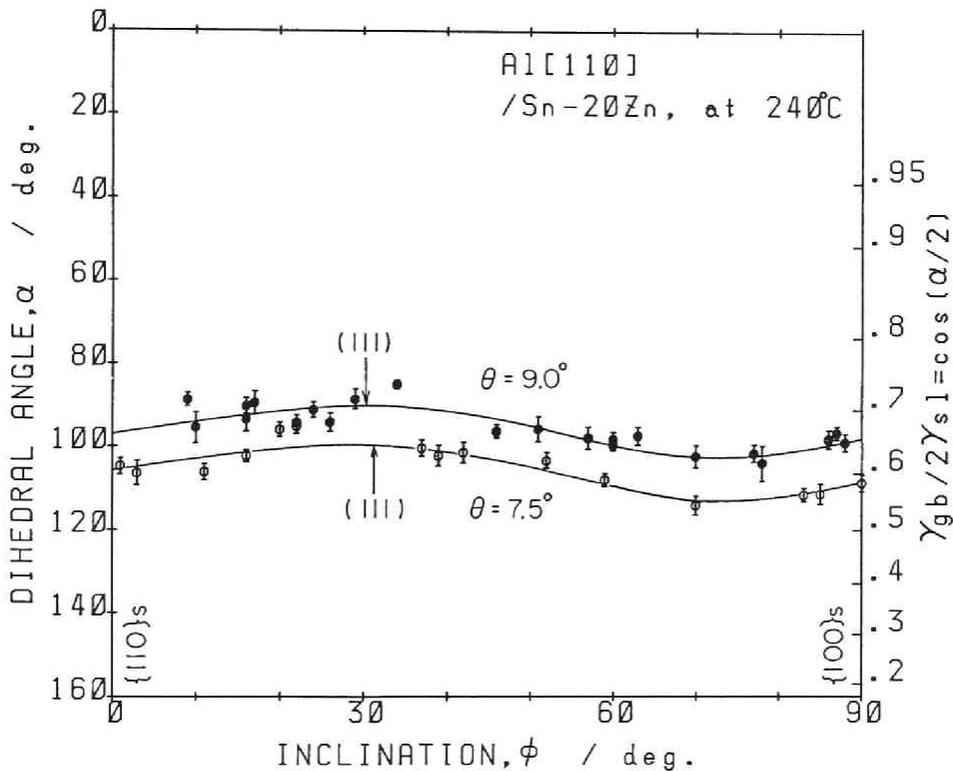


Fig.6-18 Dihedral angle, α , as a function of inclination, ϕ , for $\theta = 7.5^\circ$ and 9.0° misorientations in Al[110] symmetric-asymmetric tilt boundaries. Arrows indicate of the boundary parallel to {111} lattice plane in one side of crystals.

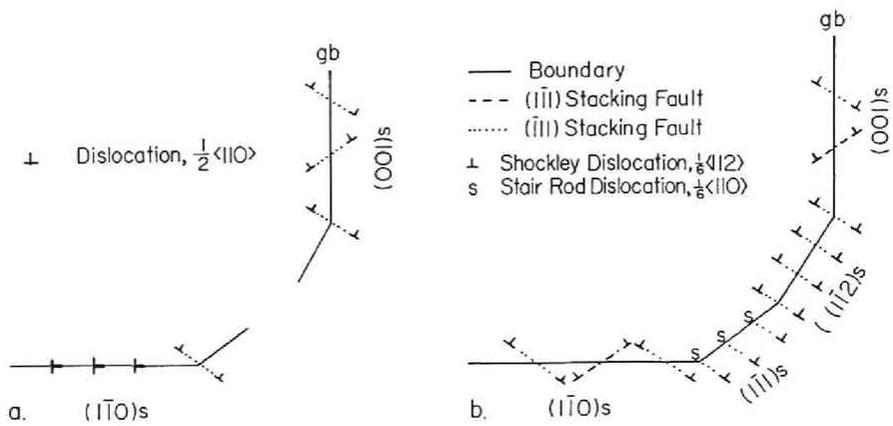


Fig.6-20 Schematic diagram indicating the relative orientations of grain boundary facets and dislocation arrays for, a. Al[110]tilt boundary taken from Ref.[41] and b. Au[110]tilt boundary taken from Ref.[44].

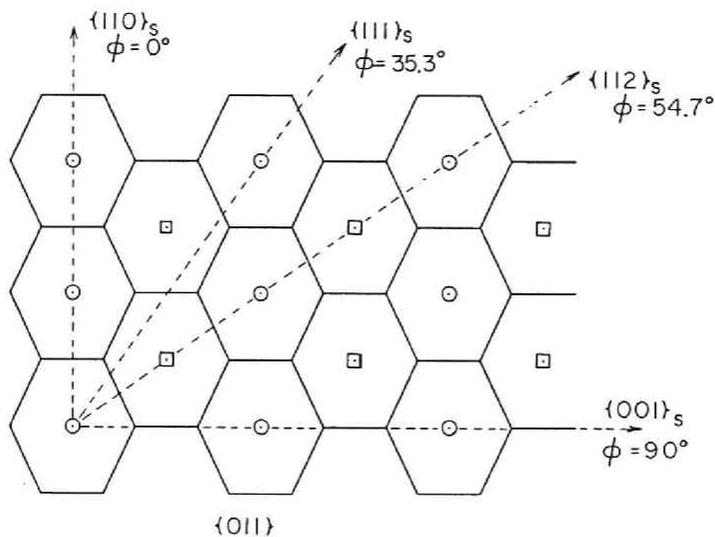


Fig.6-21 Cell walls, in projection, drawn midway between 0-points for (110) boundary.

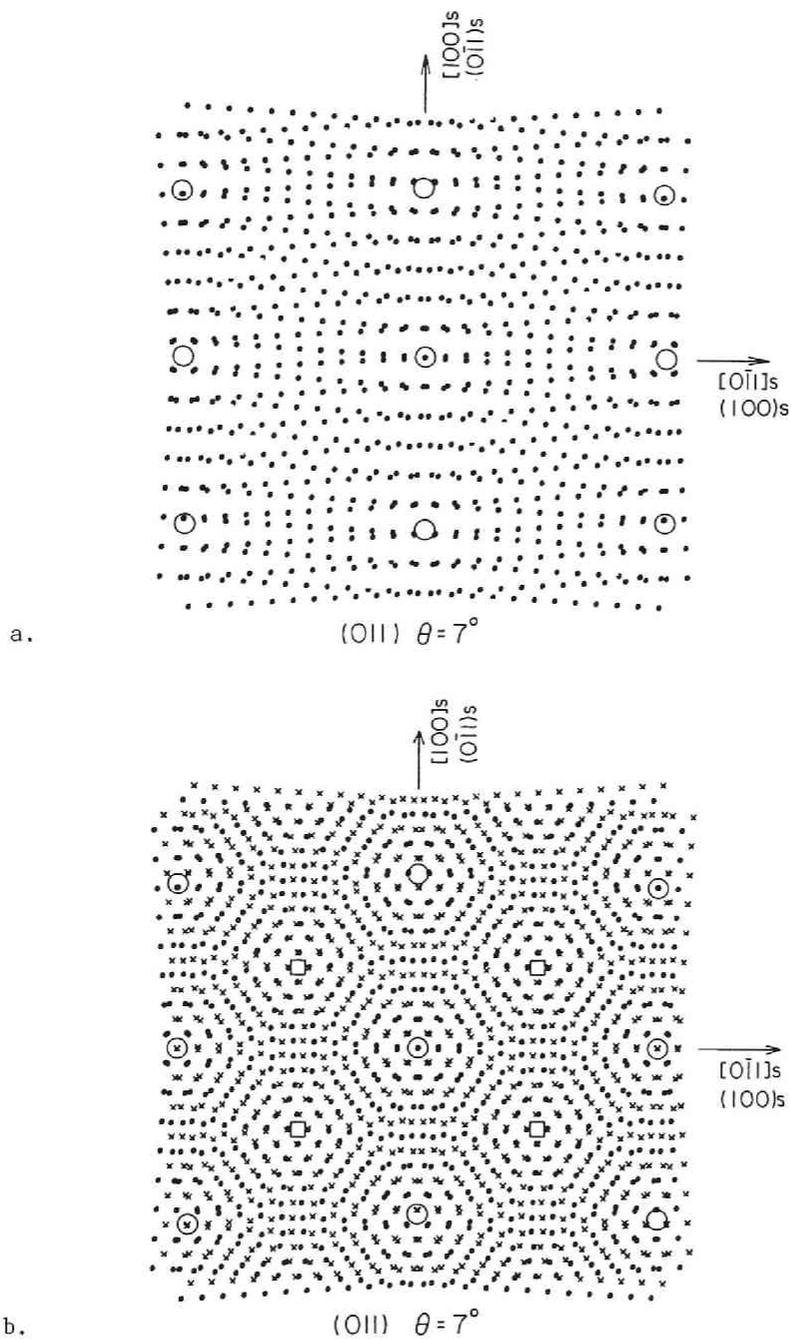


Fig.6-22 Moiré pattern in $\theta=7^\circ$ for fcc-lattice (011)twist boundary. a. on the (011)lattice plane. b. on and under (011)lattice planes. Open circles show the 0-points and squares show the 0-points for stacking fault.

一番低く、次いで $\phi=0^\circ$ $\{110\}$ s さらに $\phi=90^\circ$ $\{100\}$ s となっている。実験結果は $\phi=70^\circ$ が最も低く $\phi=0^\circ, 90^\circ$ が同じくらいである。計算の $\phi=54.7^\circ$ が 70° に移動したとすると計算の転位構造と実験結果は良く一致している。 $\phi=30^\circ$ 付近の $\{111\}$ s に近い粒界は転位密度が高くエネルギーが高いことをよく説明している。

Pennison and Bourret は Fig.6-21 に基づき、0-格子点密度の高い面を通る粒界のエネルギーは低いと考えた。彼らの計算によると $\{110\}$ s 粒界のエネルギーを1とすると、 $\{100\}$ 粒界のそれは式 5-12 より弾性エネルギーの係数部分より $\sqrt{2}(4-\nu)/4 \sim 1.3$ と大きい、一方、 $\{112\}$ s 粒界の弾性エネルギーの係数部分は $\mu b(4-\nu)/8\pi\sqrt{3}(1-\nu)$ なので $\{110\}$ 粒界の 1.05 とほぼ等しい。つまり粒界エネルギーは $\{110\}$ s 粒界が一番低く、 $\{112\}$ s 粒界もこれとほぼ等しく、 $\{100\}$ s 粒界は前の2つよりかなり大きくなることを弾性論による計算で示した [41, 54]。実験結果は $\{112\}$ s 粒界 ($\phi=54.7^\circ$) が一番低く、 $\{100\}$ s と $\{110\}$ s 粒界はほぼ等しく、厳密にはこの計算と合わないが、この計算が弾性エネルギーを示していることを考えると転位芯のエネルギーを考慮すると、定性的には上に述べたように実験結果の傾向と良く一致していると言える。

一方、Au の $\langle 110 \rangle$ 傾角粒界では Fig.6-20b に示すように $\{111\}$ s 粒界 (2つの $\{111\}$ 面の対称位置にある粒界) に沿う粒界では転位のバーガース・ベクトルは次のように分解している。

$$1/2\langle 110 \rangle = 1/3\langle 111 \rangle + 1/6\langle 112 \rangle \quad 6-8$$

さらに $1/3\langle 111 \rangle$ は分解し

$$1/3\langle 111 \rangle = 1/6\langle 112 \rangle + 1/6\langle 110 \rangle \quad 6-9$$

以上のエネルギー変化は $1/2 \rightarrow 7/18$ となり Shockley の部分転位への分解

$$1/2\langle 110 \rangle = 1/6\langle 112 \rangle + 1/6\langle 112 \rangle \quad 6-10$$

のエネルギー変化 $1/2 \rightarrow 1/3$ に比べて大きい。このことは定性的ではあるが $\{111\}$ s 粒界のエネルギーが高いことを示している。Al の $\langle 110 \rangle$ 非対称傾角粒界の電子顕微鏡観察はまだ十分に行われていないが Al も Au と同じ転位構造を持つとすると ϕ に対して $\{111\}$ s 粒界 ($\phi=35.3^\circ$) を最大とする粒界エネルギー変化を示すことが予想され実際の測定結果でもほぼこの傾向を示している。

$\{112\}$ s ($\phi=54.7^\circ$) 粒界のエネルギーが最小値を示すことは転位の分解によるエネルギー変化により説明できず、転位の配列の構造によるものであり、図 20b の $\{112\}$ s のように 60° 転位が平行に配列したときがエネルギー的に安定なことを示している。実際には平行に配列するよりも幾分傾いて配列した $\phi=70^\circ$ のときに最小になることは、さらに詳しい転位構造の解明と合わせてエネルギーの弾性論的な検討が必要である。

Fig.6-23は $\theta=7.5^\circ$ について Wulff の作図を示している。 γ -プロットは $\{110\}$ s 粒界にカスプがあり粒界の平衡形に facet を示している。さらに $\phi=70^\circ$ の極小値を反映して横長の矩形を示している。これは $\phi=0^\circ$ のカスプに加えて $\phi=70^\circ$ の極小値が粒界の形状に影響を与えており、粒界の平衡形と Fig.6-19 に示した粒界形状は良く一致している。

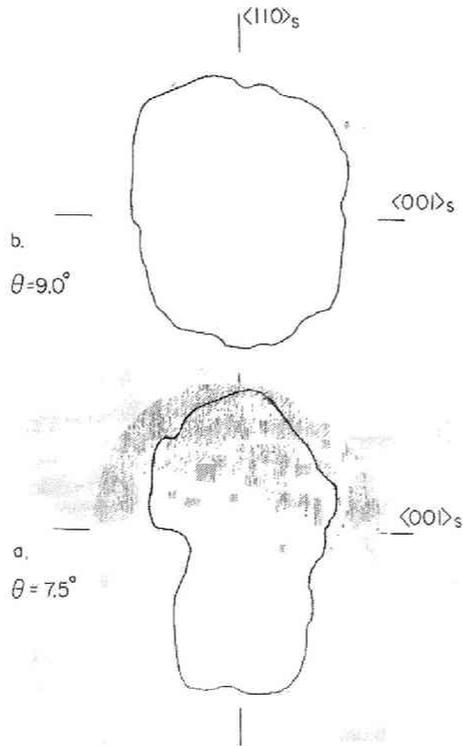


Fig.6-19 Typical macrostructure of the bicrystals with cylindrical boundary for, a. $\theta=7.5^\circ$, and b. $\theta=9.0^\circ$ in Al(4N)[110] symmetric-tilt boundary.

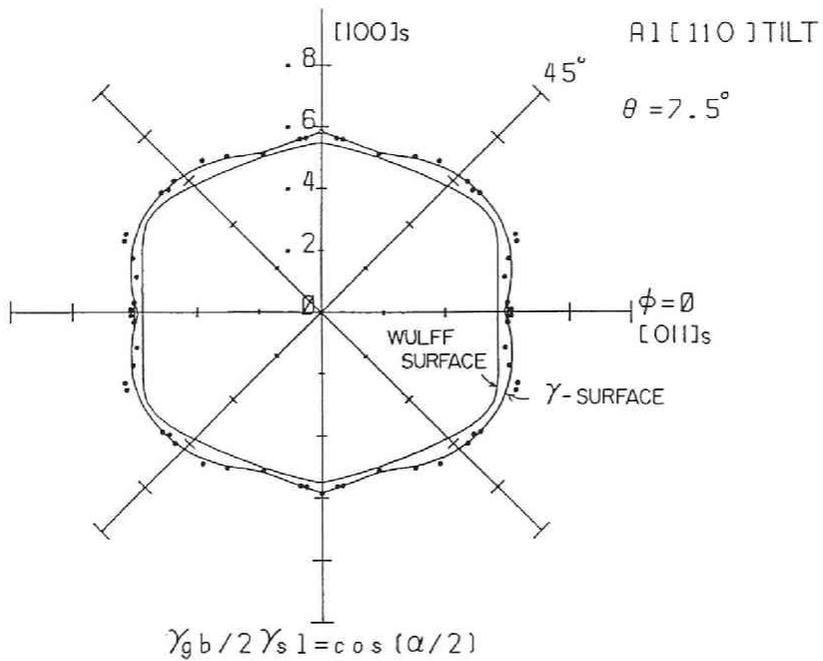


Fig.6-23 Wulff construction for Al[110] $\theta=7.5^\circ$ symmetric-tilt boundary.

5. 結論

$\langle 110 \rangle$ 対称-非対称傾角粒界の小傾角粒界についてエネルギーを測定し、合わせて粒界形状を観察した。その結果、次のことが明らかになった。

1. 傾角粒界エネルギーは $\{110\}$ s 粒界より $\{100\}$ s 粒界の方がエネルギーが少し低いほぼ同じである。
2. $\phi=70^\circ$ 付近のエネルギーが最も低い。このことはエネルギーは 0-格子点密度の高い面を粒界面とする場合よりも転位構造を反映して転位間隔が小さく（バーガース・ベクトルの小さい）、転位密度の小さい粒界のエネルギーが低いことを意味している。
3. $\phi=30^\circ$ 付近のエネルギーは高くこのことは転位密度の高さと $\{111\}$ s 粒界転位の構造の有するエネルギーに関連していると思われる。
4. 粒界の巨視的な形状は粒界エネルギーのカスプならびに最小値の粒界を形成しようとする傾向を反映している。

第3節 対応粒界のエネルギーの粒界面方位による変化

3.1 緒言

$\Sigma 3$ 対応粒界は前章で示したように同じ $\Sigma 3$ 対応粒界でも粒界面が(111), (112), (110)によってエネルギーは大きく異なる。粒界面方位によるエネルギーの変化は一部 Gleiter により測定されているが、その結果は明確でない[5]。 $\Sigma 3$ (111)粒界は facet を形成しやすいことが知られており、他の粒界面についても facet の形成について多くの報告がある[9, 10, 12, 18, 26, 44]が、必ずしもその facet は対応格子の低指数面 (Γ 値の大きい粒界)と一致しているわけではない[26, 29]。このことは ϕ による粒界エネルギーの変化と Γ 値の間に関係のないことを示している。一方、 $\Sigma 5$ 対応粒界のエネルギー・カスプは浅く(第5章)対応粒界において粒界1次転位の構造は大きく変化しないので $\Sigma 5$ 対応粒界のエネルギーのインクリネーションによる変化は一般粒界のそれと大きな変化はないと思われる。Gleiter の求めた $\Sigma 5$ 対称-非対称傾角粒界のエネルギー[6]は、まず対称傾角粒界のエネルギーが実際の傾向と異なり正しいと思われぬ[4]。その他 facet の形成については顕著な報告はない。ミクロな facet について、Wagner らは Au の $\Sigma 3$ 並びに $\Sigma 5$ 対応粒界について、ある粒界面が単独で存在しえるか或は他の粒界面の facet で構成されるかを調べた[12]。例えば $\Sigma 3$ では(111)/(111)や(112)/(112)粒界面はそれ自身で存在し得るがその他の例えば(100)/(122)粒界面は上記の2つの粒界面の facet によって構成される。積層欠陥エネルギーが大きく facet を生じにくい Al についての同様の観察結果はない。ここで記号 $\{h_1 k_1 l_1\}/\{h_2 k_2 l_2\}$ は両結晶1, 2 の各々の指数面が粒界において平行になっていることを示す。

3.2 実験方法

$\Sigma 3, \Sigma 5$ 対応粒界の結晶の方位関係を各々 $\langle 111 \rangle, \langle 110 \rangle$ 方位から見たステレオ投影によってその一部を Fig.6-24 に示す。AB, BC, CA の間には図のような両結晶の格子面の一致があり、対応格子の低指数面とも一致し Γ 値が大きい。実験には AB, BC, CA を各々粒界面とする円柱状双結晶を作製した。使用した Al の純度は 4N ならびに 5N レベルである。

3.3 実験結果

1. $\Sigma 3$ 対応粒界

Fig.6-25a, b, c は各々 $\Sigma 3$ 対応粒界の $\{111\}$ - $\{112\}, \{112\}$ - $\{110\}, \{110\}$ - $\{111\}$ 粒界の粒界インクリネーションによるエネルギー変化を示している。 $\{111\}$ - $\{112\}$ 粒界は $\langle 110 \rangle$ 方位を回転軸とする対称-非対称傾角粒界である。 $\phi = 0^\circ$ $\{111\}$ 粒界のエネルギーが最も低い。 $\phi = 90^\circ$ $\{112\}$ 粒界はカスプというより、回転角依存性で見られたカスプと同様に約 $\phi = 82^\circ \sim 90^\circ$ の間に渡って平らな皿状のカスプをなしていると思われる。 $\phi = 50^\circ, 75^\circ$ 付近に極大があり、 $\phi = 50^\circ - 60^\circ$ のエネルギーが低い。 $\phi = 55^\circ - 60^\circ$ における極小において、エネルギー曲線がカスプを示すか、あるいは滑らかな凹みなのかはデータ数が少なく明かでない。 $\phi = 60^\circ$ 付近の極小は $\phi = 54.7^\circ$ $\{100\}/\{221\}$ の低指数面の粒界に近い。しかしながら、 $\phi = 19.5^\circ$ $\{511\}/\{111\}$ の低指数面粒界の近傍の中には粒界エネルギーが小さくなるような変化は見られない。このことは粒界面が低指数面と一致する粒界と Γ 値の大きな粒界は一致するので、 ϕ による粒界エネルギーの変化は $\phi = 0^\circ$ $\{111\}/\{111\}$ 粒界を除き Γ 値に直接依存しないことを示している。

同図b の $\{112\}$ - $\{110\}$ 粒界のエネルギーは ϕ に対して大きな変化を示さないが、 $\{112\}$ 粒界

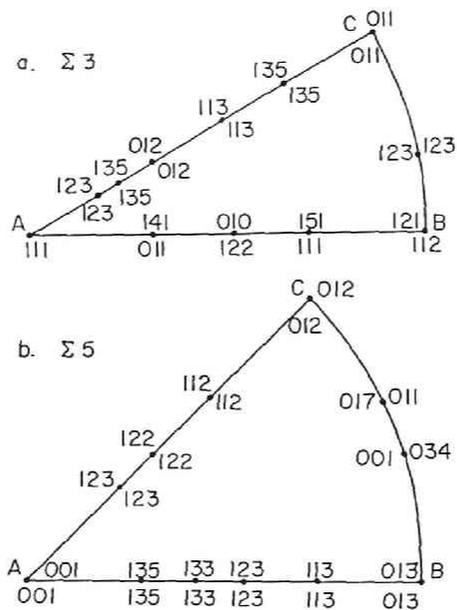


Fig.6-24 Parts of stereographic projection for, a. $\Sigma 3$, and $\Sigma 5$ csl-misorientations.

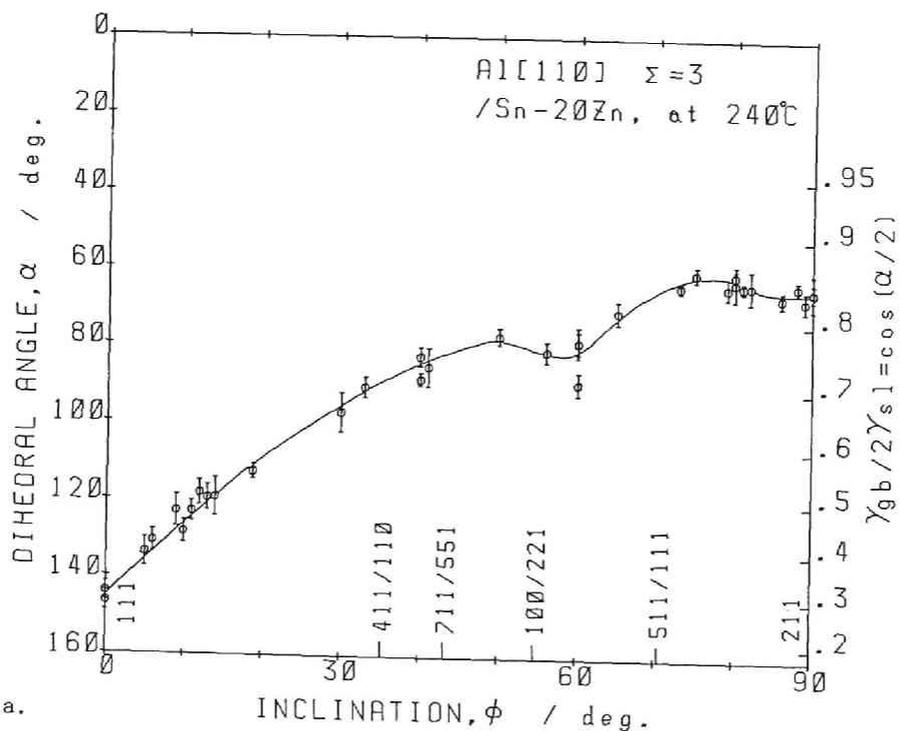


Fig.6-25 Dihedral angle, α , as a function of inclination, ϕ , for, a. $\{111\}$ - $\{112\}$, b. $\{112\}$ - $\{110\}$, and c. $\{110\}$ - $\{111\}$ inclination in Al(4N and 5NA) $\Sigma 3$ csl-misorientation.

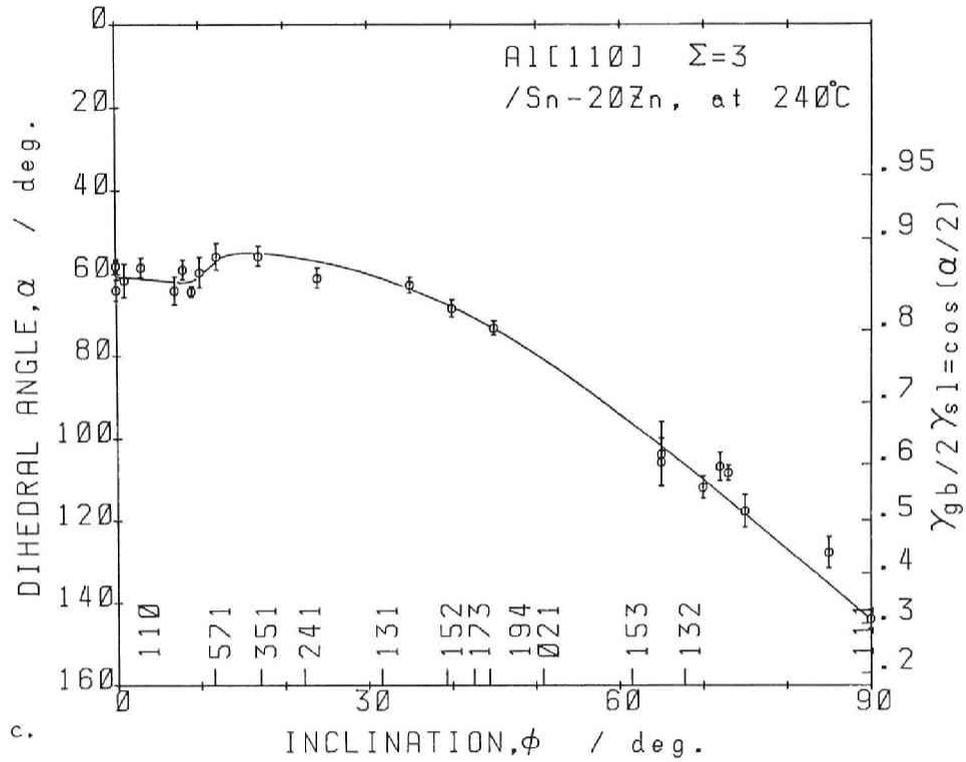
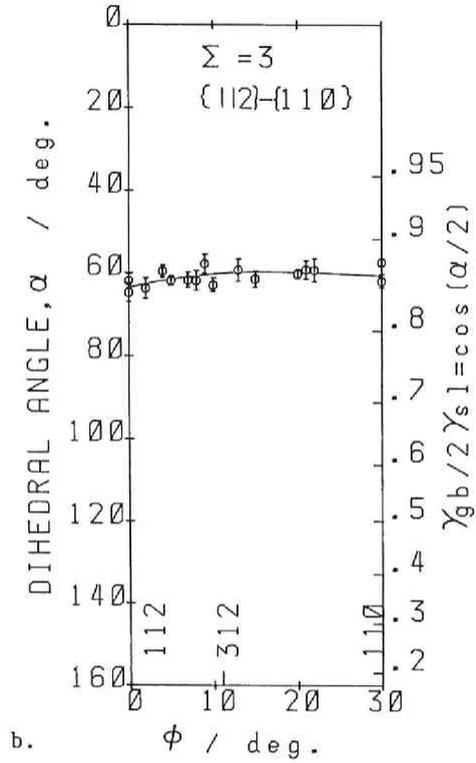


Fig.6-25 -continued.

のエネルギーの方が{110}粒界よりわずかに小さく、{112}粒界はカスプをなしており{112}粒界より ϕ が大きくなるとエネルギーは大きくなる。

同図cの{110}-{111}粒界のエネルギーは{110}粒界から ϕ が大きくなるにつれて $\phi=10^\circ$ 付近まではほとんど変化しない。 $\phi=15^\circ$ 付近に極大がありその後 ϕ の増大につれ滑らかに減少している。 $\phi=0^\circ-10^\circ$ のエネルギーの平らな部分は{110}粒界の弾性エネルギーの減少した領域を示す平らなカスプと考えられる。データが少ないが、低指数面と粒界面が一致する ϕ において顕著なエネルギーの変化は見られない。

Fig. 6-26a, b, c は各々 $\Sigma 3$ 対応粒界の{111}-{112}、{112}-{110}、{110}-{111}粒界を有する双結晶の粒界形状を示している。図は双結晶の成長方向に垂直な方向から観察したものである。図aの{111}-{112}粒界では{111}と{112}を各々辺にする矩形に近い形をしているが、{111}面に丁度一致するfacetは巨視的には見られない。同図bの{112}-{110}粒界ではほぼ円形に近い。Fig. 6-25bのエネルギー・カスプから期待される{112}facetは顕著に形成されていない。同図cの{110}-{111}粒界では{111}に近い面と{110}面を辺にする矩形に近い形をしている。その他、ミクロなfacetの形成については低指数面との間に顕著な傾向はない。

2. $\Sigma 5$ 対応粒界

Fig. 6-27a, b, c は各々{100}-{210}、{210}-{310}、{310}-{100}粒界の粒界インクリネーションによるエネルギー変化を示している。図a, cの{100}-{210}、{310}-{100}粒界では{100}面近傍と{210}、{310}面近傍のインクリネーション ϕ に比較的一定したエネルギーの領域がある。{100}ねじり粒界のエネルギーが低く、{210}、{310}傾角粒界のエネルギーは大きく、Fig. 6-4に示した $\theta=45^\circ$ の[100]傾角-ねじり混合粒界のエネルギー変化にはほぼ等しい。同図bの{210}-{310}のデータは前節の[100]対称-非対称傾角粒界の $\theta=36.8^\circ$ に示したデータと同じで ϕ に対して、エネルギーの変化はほとんどない。

Fig. 6-28a, b は各々 $\Sigma 5$ 対応粒界の{210}-{310}、{310}-{100}粒界を有する双結晶の粒界形状を示している。図aでは{310}、{210}対称傾角粒界よりもその間の ϕ の非対称傾角粒界にfacetができやすく、必ずしも対称傾角粒界のfacetができやすい分けではない。図bの{110}-{100}粒界では{310}と{100}の中間の ϕ にfacetができているが特定の結晶面との関係はない。

3.4 考察

1. $\Sigma 3$ 対応粒界

Fig. 6-25aで示したように{111}-{112}対称-非対称傾角粒界において{100}/{221}粒界の近くの ϕ に見られたエネルギーの減少は{511}/{111}粒界の近くの ϕ では見られない。他の{411}/{110}、{711}/{551}でも同様に顕著なエネルギーの変化はない。これまでに電子顕微鏡により観察されているfacetは、{111}、{112}面の他にAlでは{117}/{115}、{551}/{114}、{100}/{221}、Cuでは{115}/{117}、{335}/{13.13.7}、stainless steelでは{7.11.7}/{5.13.5}などに見いだされている[9, 10, 18, 44, 48, 52]。これらの結晶面は必ずしも低指数面に限られていない。一方、Masteller and BauerはAlのfacetは特定の指数面と粒界がほとんど平行になることはないことを示している[26]。Krakow and Smithは積層欠陥エネルギーが低いほどfacetが形成されやすいと指摘している[31, 44]。彼等はAuの電子顕微鏡観察において $\Sigma 3$ 対応粒界に多くの比較的低指数面に平行な粒界facetが形成されることを示した。AuがAlと同じ ϕ によるエネルギー変化を示

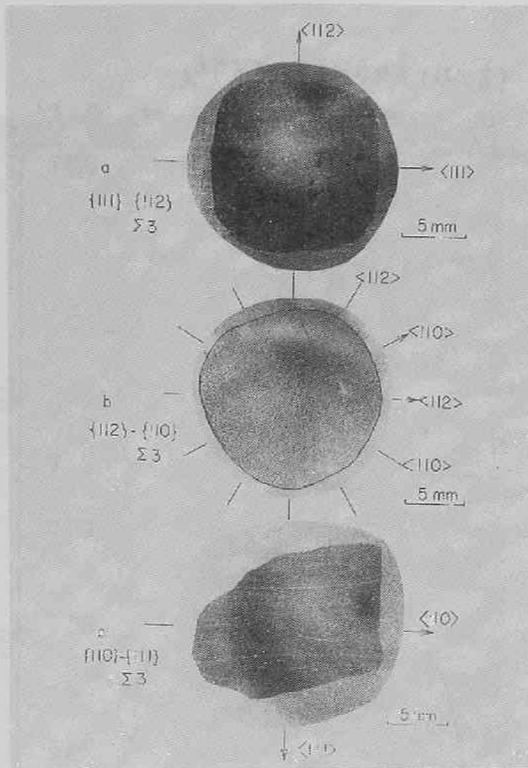


Fig.6-26 Typical macrostructure of the bicrystals with cylindrical boundary for, a. {111}-{112}, b. {112}-{110}, and c. {110}-{111} inclinations in Al $\Sigma 3$ csl-misorientation.

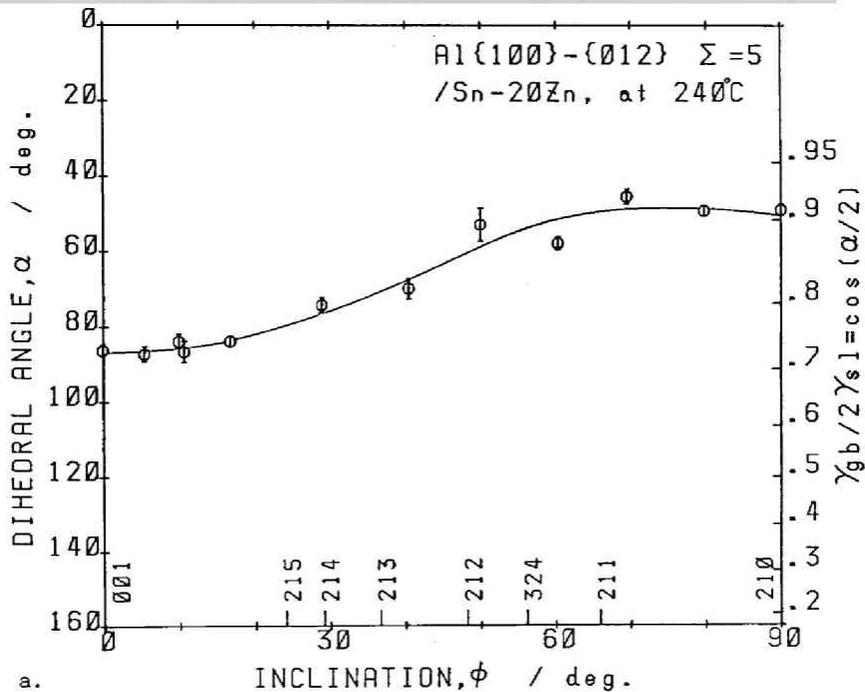


Fig.6-27 α as a function of ϕ for, a. {100}-{012}, b. {012}-{013}, and c. {013}-{100} inclinations in Al $\Sigma 3$ csl-misorientation.

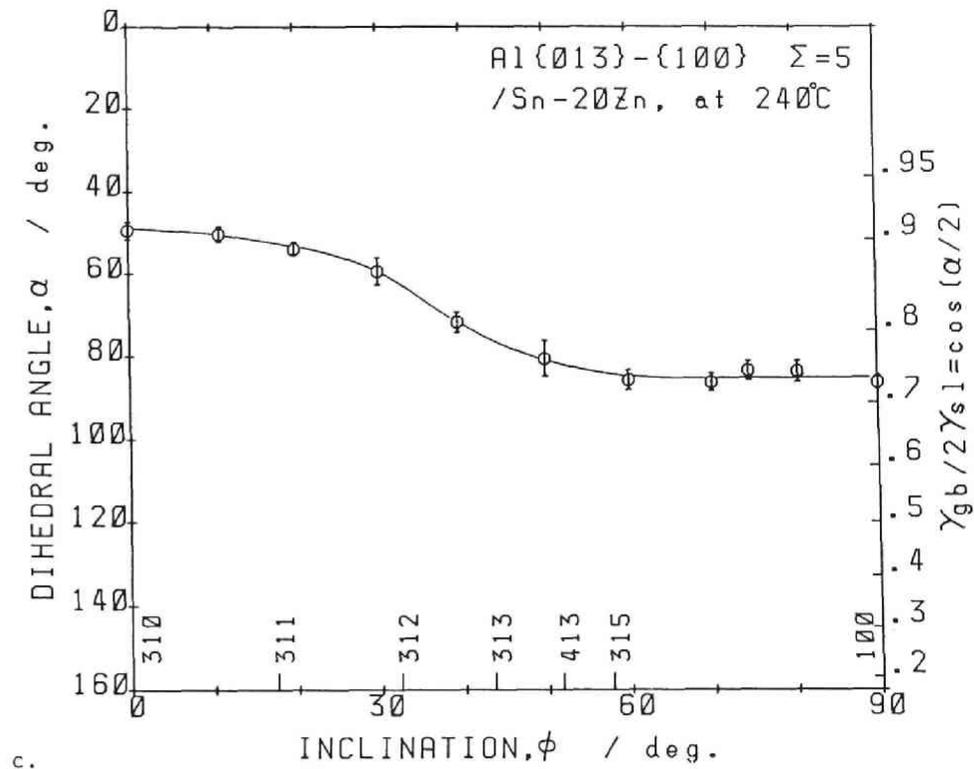
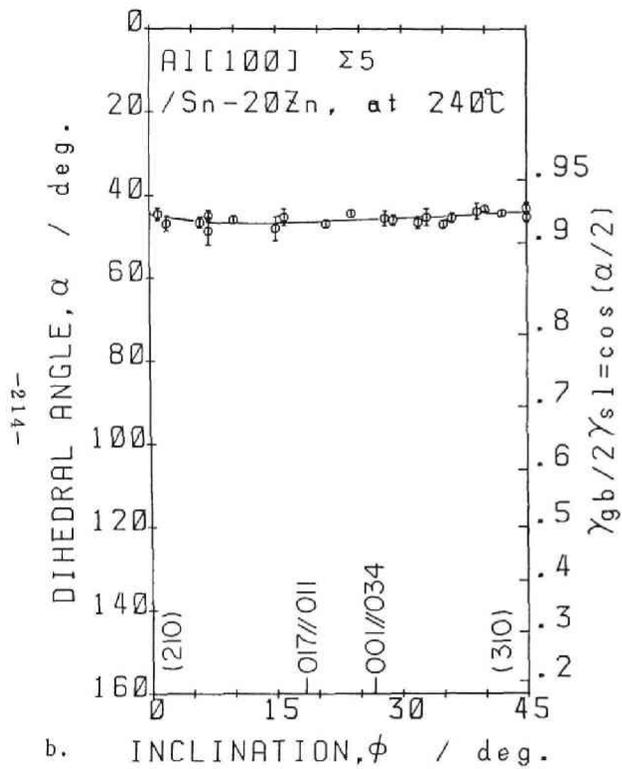


Fig.6-27 -continued.

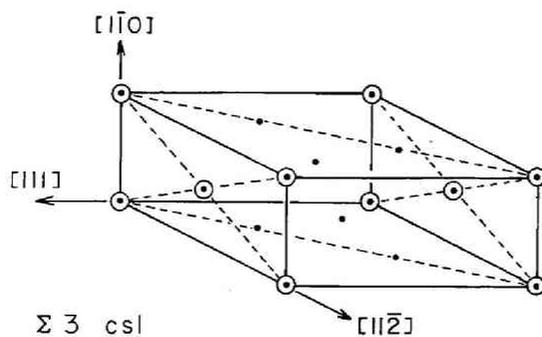
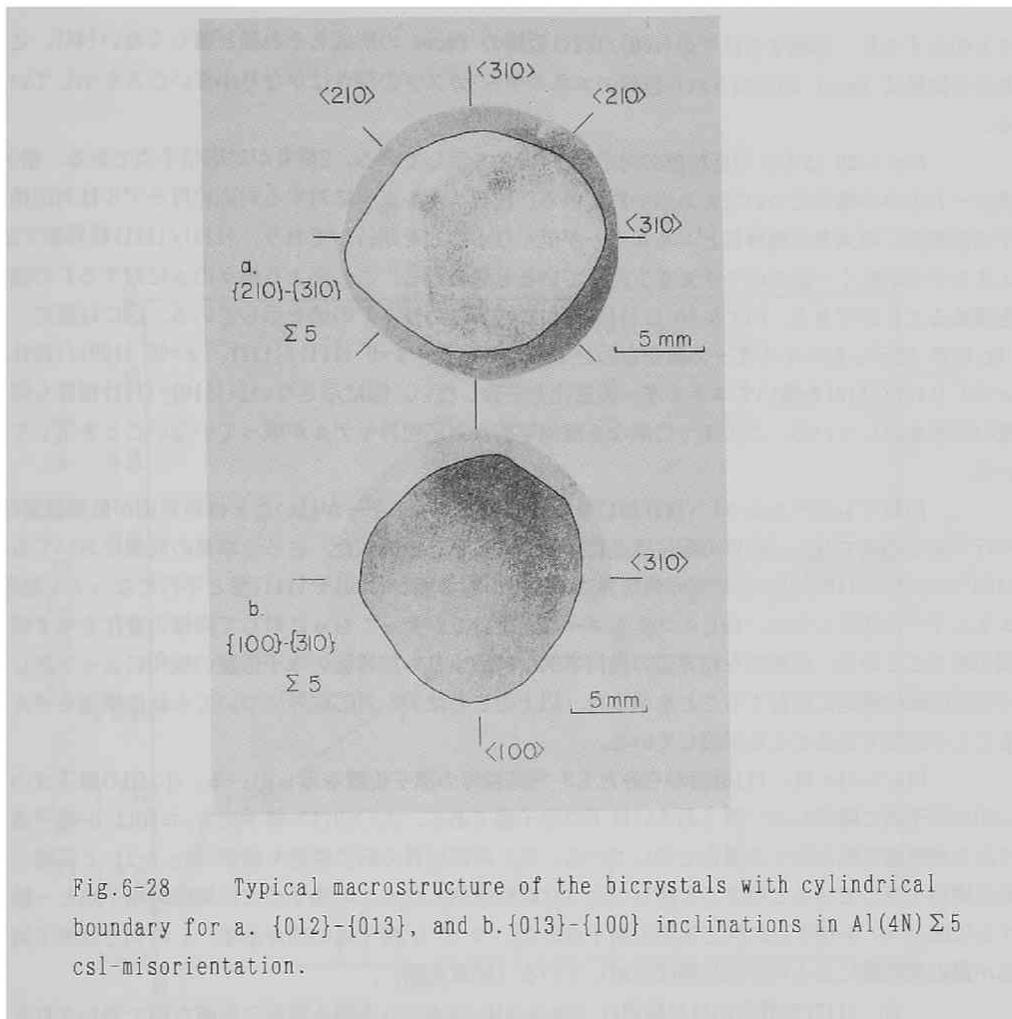


Fig.6-29 $\Sigma 3$ coincidence site lattice. Double circles are csl-points and full circles indicate lattice points in one side of crystals.

すものとする、出現するはずの{100}/{221}近傍の facet の形成もそれほど著しくない[44]。これらの結果は facet の形成された粒界のエネルギー・カスプの深さはかなり小さいことを示している。

Fig.6-29 は $\Sigma 3$ 対応粒界の対応格子 (csl) を示している。2重丸が対応格子点である。格子点是一方だけの格子についてのみ描かれている。粒界エネルギーに対する対応粒界モデルは対応格子点面密度 Γ の大きな粒界ほどエネルギーが低くなることを期待しており、{111}/{111}粒界面ではエネルギーが低く一応このモデルを支持していると思われる。この図より種々の ϕ に対する Γ の値を求めることができる。Fig.6-30 は {111}-{112}粒界における Γ の値を示している。図には既に Fig.6-25 で示したエネルギーの値を合わせて示している。 $\phi=0^\circ$ {111}/{111}、 $\phi=55^\circ$ {100}/{221}、 $\phi=90^\circ$ {112}/{112}を除いてエネルギーの変化と一致しない。図に示さないが{110}-{111}粒界も同様の結果を示している。このように単なる幾何学的な対応粒界モデルが成っていないことを示している。

前章でも述べたように{111}ねじり粒界の粒界エネルギーが低いことは粒界面が低指数面に平行である効果でなく、粒界の転位構造に依存することを指摘した。さらに本章の前節においても、 $\langle 100 \rangle$ ならびに $\langle 110 \rangle$ 対称-非対称傾角粒界において、粒界面が{100}や{111}面と平行になっても粒界エネルギーは低下しない。むしろエネルギーの変化は θ が変わっても ϕ に対して同様の変化を示す傾向があることから、局所的な粒界面の幾何学的な特徴よりも粒界面の原子位置の緩和によって生じる粒界の転位構造に依存することを示した。以上のことは $\Sigma 3$ 対応粒界についても転位構造を考えることが必要であることを示唆している。

Fig.6-31a は、{110}面からみた $\Sigma 3$ 対応粒界の原子位置を示している。小x印の原子は小○印の原子面に隣接した一層上あるいは下の原子面である。大○印は0-格子点を、口印は0-格子点であるが積層欠陥を生じる場合を示している。 $\Sigma 3$ 対応粒界の転位構造も前節 Fig.6-21 と同様の転位構造を有していると考えたと図bのような転位配列となる。0-格子点には実際の格子点と一致する矢印 A の0-格子点の列と実際の格子点のない B の0-格子点の列がある。A の列では原子同士が最近接距離にあるため転位網は消滅している（前章参照）。

一方、{112}粒界面の粒界構造は Fig.6-31b の $\phi=90^\circ$ を通る紙面に垂直な面で表わされるので、Fig.6-32 に示すように大きな丸印で示した0-格子点と、0-格子点間を分割する転位線で示される。以上より $\Sigma 3$ 対応粒界の0-格子点と転位網は Fig.6-33 ように示される。丸印は0-格子点を、2重丸は対応格子点を示している。点線は対応格子、実線は転位網を示している。

0-格子ならびに転位網とエネルギーの関係については0-格子点密度の高い粒界面のエネルギーが低いという考え方があり、これは転位密度の低い粒界面のエネルギーが低いという考え方 [46, 47, 49] に等しい。Fig.6-34a, b は各々{111}-{112}、{110}-{111}粒界の0-格子点密度 (δ/a^2) をx印で示している。 $\phi=0^\circ$ {111}の δ は 9.24 と大きくエネルギーが低いことと対応している。他の ϕ ではエネルギーの大きさと δ の大きさに対応は見られない。0-格子点密度の低い面は ϕ に対して不連続なので粒界は facet を形成していると考えることができる。2つの大きな0-格子点密度を持つ $\phi=0^\circ$ {111}と $\phi=90^\circ$ {112}の2つの粒界面のみの facet より粒界が形成されているとすると、前に示した式6-3 により粒界エネルギーを表わすと図中の破線のようになるが実験値との一致は良くない。他の ϕ において $\phi=35.5^\circ$ {100}/{221}粒界は δ が比較的大きく、この粒界面をもう一つの facet として付け加えることにより実験値と facet による計算と一致させることは可能であるが、他の例えば $\phi=35.3^\circ$ {411}/{110}粒界の facet はなぜ形成されないかということはいま説明する

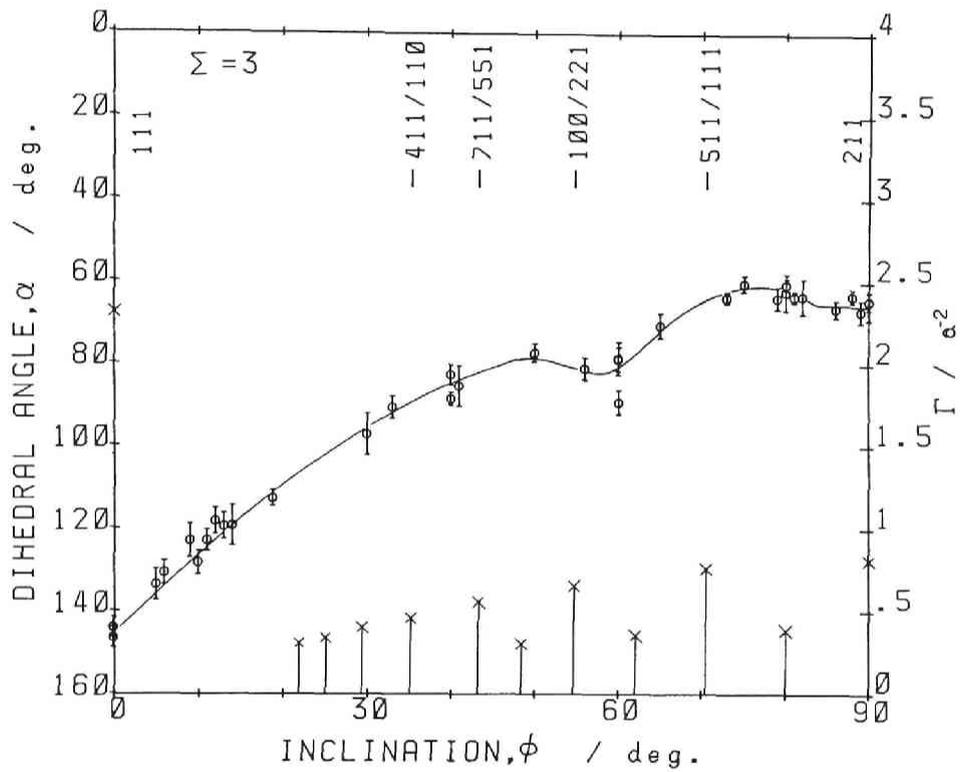


Fig.6-30 Dihedral angle, α , and Γ -value as a function of ϕ for {111}-{112} inclination in Al $\Sigma 3$ csl-misorientation.

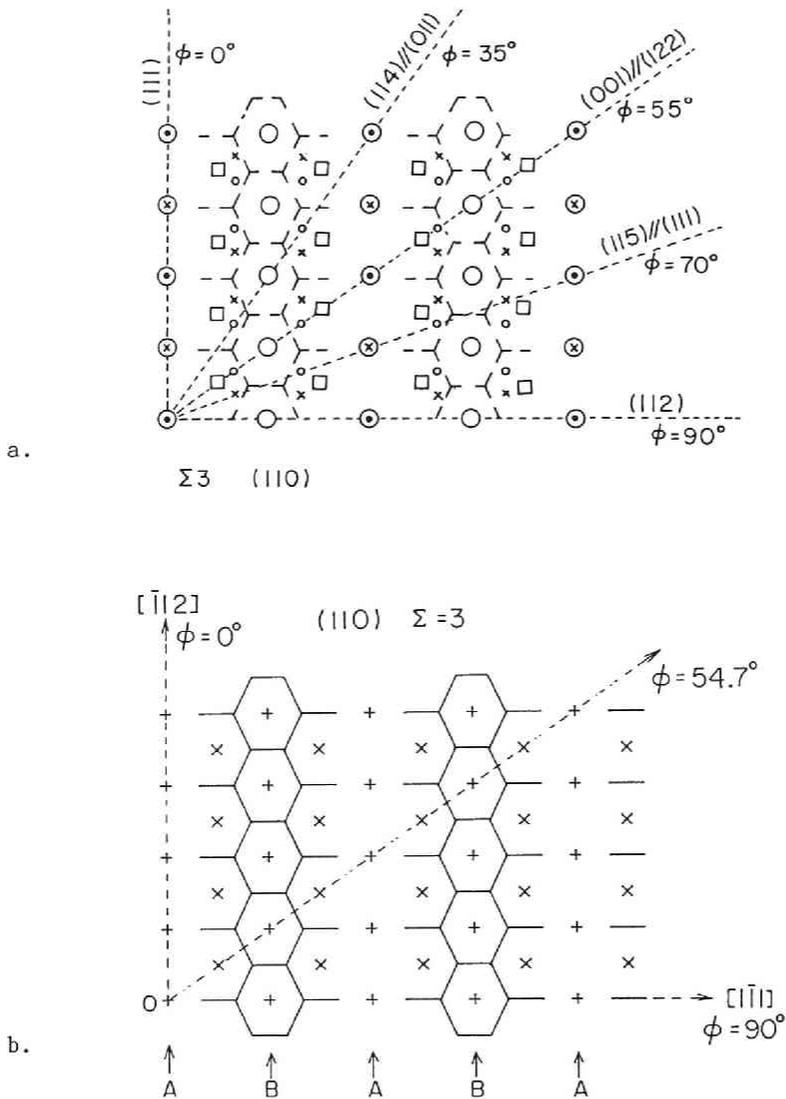


Fig.6-31 a. Csl-points and lattice-points (small open circle and cross), and 0-points (large open circle and square), and b. 0-points and dislocation nets projected on (110) plane for $\Sigma 3$ csl-misorientation.

ことができない。Fig. 6-34b には {110}-{111} 粒界の場合に {110} と {111} の 2 つの粒界面を facet とした時の粒界エネルギーを破線で示している。データの実測値は破線よりも大きく、0-格子点密度の低い粒界 $\phi=22.2, 39.2^\circ$ などでエネルギーの減少は生じていない。以上のように粒界エネルギーの ϕ による変化は粒界 facet で構成されていると考えることが困難であることを示している。

転位密度とエネルギーの関係は、転位密度の 1 乗あるいは 2 乗に比例するという考え方がすでに提案されている [46, 47]。この考え方によると {111}-{112} 粒界では、今、Fig. 6-31b において紙面に垂直な粒界が $\phi=0^\circ$ {111} から $\phi=90^\circ$ {112} へ変化する時、{111} 粒界では転位密度は零、 ϕ が増加する時、 $\phi=54.7^\circ, 90^\circ$ に極小が存在する。測定した粒界エネルギーにおいても $\phi=0^\circ$ 以外にも $\phi=55^\circ \sim 60^\circ$ に極小が存在し、定性的には転位密度とエネルギーの ϕ による変化は良く一致している。このエネルギー変化はすでに示した {110} 対称-非対称傾角粒界のそれと極小の位置が少しずつれているがよく一致している (Fig. 6-18)。今後 Fig. 6-18 に示した $\theta=7.5^\circ, 9.0^\circ$ と $\Sigma 3(\theta=70.5^\circ)$ の間の θ についての測定が望まれる。実際の転位密度は、ある ϕ において、Fig. 6-31b の転位網と交わる位置に転位が存在するときの実際の転位密度を求めることは容易でないが、最も単純には Fig. 6-31b の転位網の内 {111} 粒界の成分を除いてしまうと近似的には Fig. 6-35 に示すように平行な直線状の転位網で表わすことができ、{112} からの角度を ϕ' とすると、転位間隔 D は $1/\cos \phi'$ となる。粒界エネルギーの Read-Shockley モデルによると 1 本の転位が有する弾性応力場の半径 R は転位間隔 D に比例し、 $R=kD$ である。転位間隔の変化による一本の転位の有するエネルギー E の変化は

$$dE = \frac{dR}{R} E_0 \quad 6-11$$

ここに E_0 は、 $\phi'=0$ における転位のエネルギーである。 dR/R は

$$\frac{dR}{R} = \frac{dD}{D} = \tan \phi' d\phi' \quad 6-12$$

なのでこれを積分すると、 ϕ' における E は

$$E = (1 - \log(\cos \phi')) E_0 \quad 6-13$$

粒界エネルギー γ は転位の個数 n により nE で与えられるので、 $n = \cos \phi'$ を代入すると ϕ' における γ は次式で与えられる。

$$\gamma = \cos \phi' (1 - \log(\cos \phi')) E_0 \quad 6-14$$

γ_0 を $\phi'=0$ ($\phi=90^\circ$) のエネルギーとしたときの計算結果を Fig. 6-34 に点線で示す。計算値は比較的实验値に近い。 $\phi=55^\circ \sim 60^\circ$ のカスプは計算に考慮していないので、さらに詳しい計算のためには ϕ による実際の粒界構造や、それに伴う転位芯の径を求める必要がある。

{110}-{111} 傾角-ねじり混合粒界のエネルギーについても上と同様の考え方を適応してみよう。Figs. 6-32, 33 に示した 0-格子点、転位網の図より転位網は平行な直線で与えられるため、{111}-{112} 粒界と異なり、転位密度が特定の ϕ により変化するような角度は見られず、{110}-

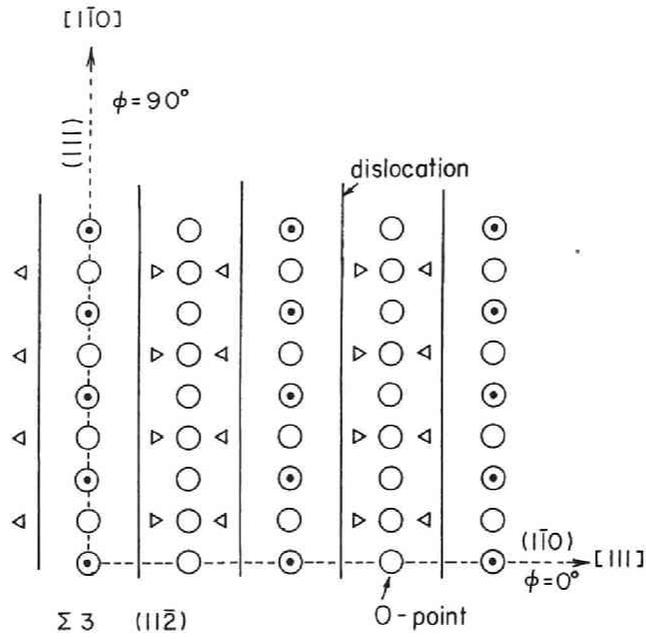


Fig.6-32 O-points and dislocation net projected on $(11\bar{2})$ plane for $\Sigma 3$ csl-misorientation. Full circles and triangles distinguish between atoms on successive $(11\bar{2})$ planes.

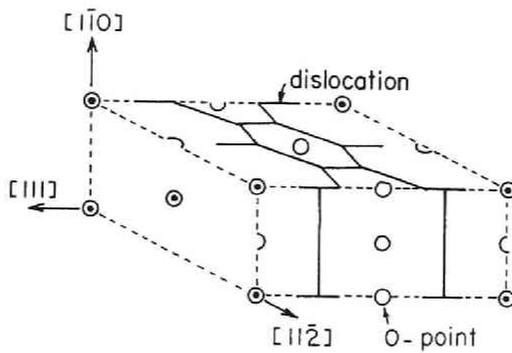
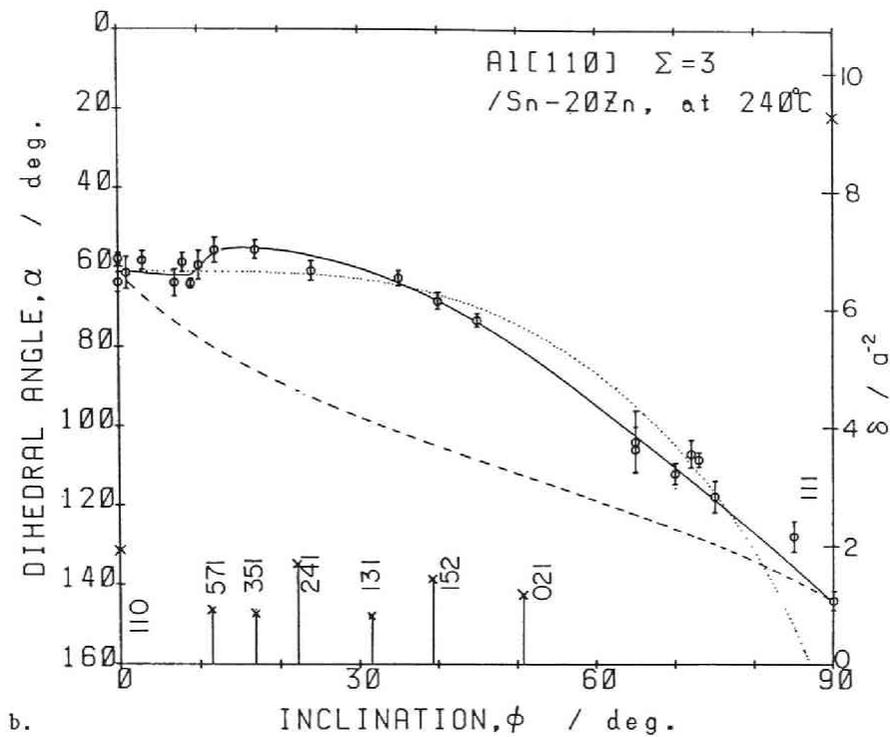
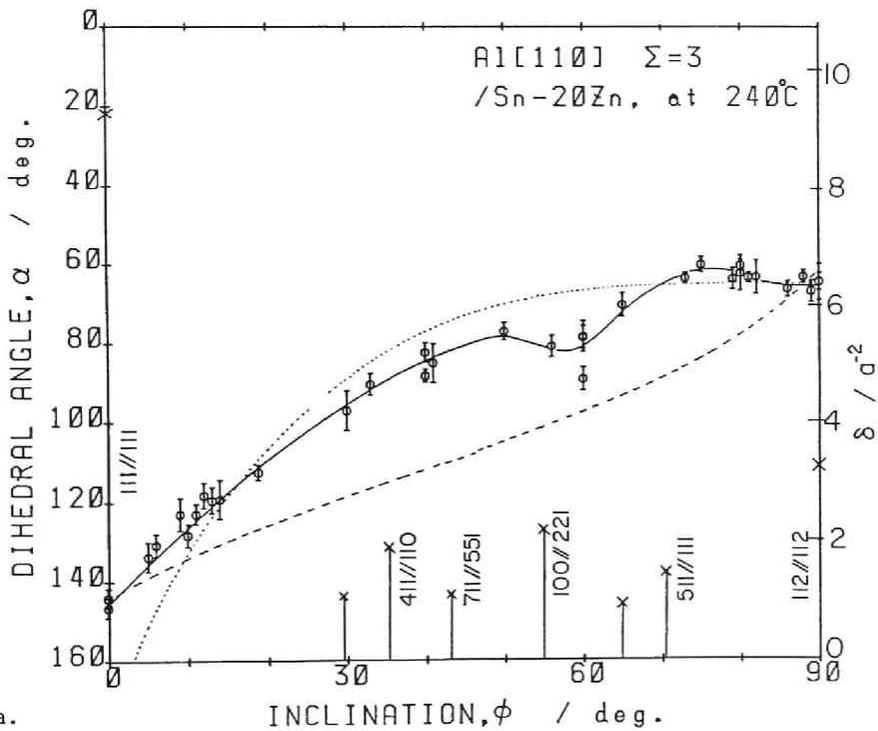


Fig.6-33 O-points and dislocation net on $\Sigma 3$ csl.



b.



a.

Fig.6-34 α and the density of 0-points, δ , as a function of ϕ for, a. {111}-{112}, and b. {110}-{111} inclinations in Al(4N and 5N) $\Sigma 3$ csl-misorientation. Dotted lines show the results calculated by using eq.6-16 and broken lines show the results calculated by using eq.6-3.

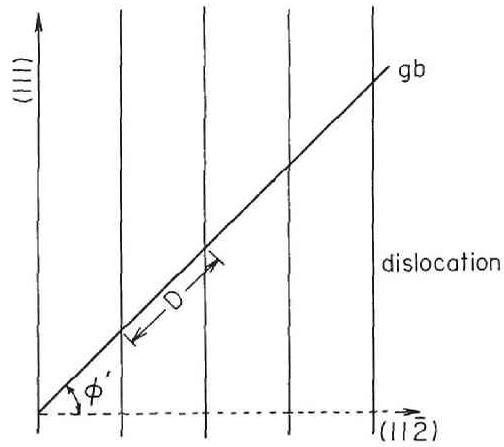


Fig.6-35 Relationship inclined boundary and dislocation distance, D.

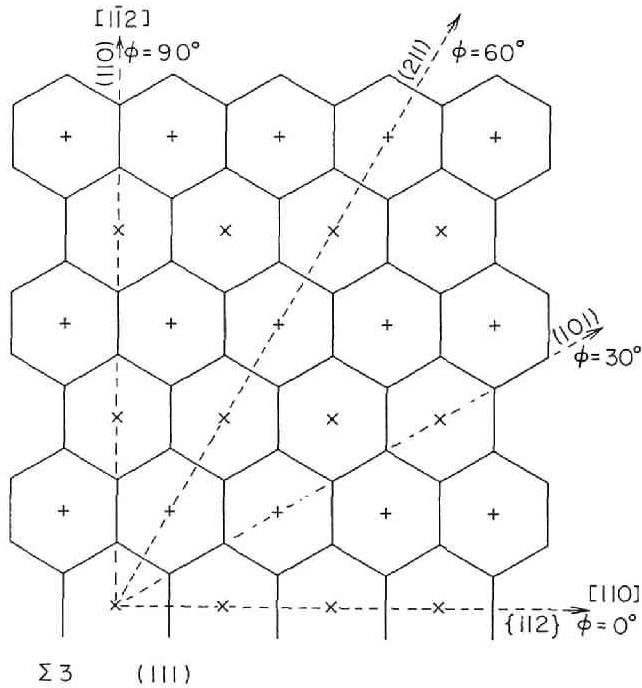


Fig.6-36 Dislocation net projected imaginarily on (111) plane for $\Sigma 3$ csl-misorientation.

{111}粒界エネルギーが ϕ に対して滑らかに変化していることと一致している。{110}から{111}へ ϕ が大きくなるとき{110}ねじり粒界の構造から刃状転位の成分が付け加えられるが、この刃状転位成分は{111}粒界の転位で、実際にはこの成分は上で述べたように零である。さらに ϕ の増加と共にねじり成分は減少するので単純に考えれば、{111}-{110}粒界の転位構造は Fig. 6-32 で示したように平行な直線と考えてよく、結局{110}-{111}粒界の ϕ による粒界エネルギーの変化も式6-14 で表わされることになる。この計算結果を Fig. 6-32b に点線で示す。比較的、実験結果を良く説明している。Fig. 6-25a, b (6-34a, b) における{110}, {112}粒界から約 $\phi=15^\circ$ 付近におけるエネルギーの増加は $\Sigma 3(112)$, (110)の浅いカスプと類似しており、丁度{110}, {112}粒界で緩和されていた弾性エネルギーが、 ϕ が大きくなることにより粒界面が対応格子点密度の高い面からずれたために回復したことを示していると考えられる。

{112}-{110}粒界インクリネーションを考えるために{111}面から見た 0-格子点と本来存在したはずの転位網を Fig. 6-36 に示す。転位網は正六角形をなしており、粒界面を紙面に垂直に $\phi=0^\circ$ {112}から $\phi=90^\circ$ {110}へ回転させると 30° おきに{110}, {112}粒界を周期的に繰り返していることが分かる。この転位網は消滅しているのでこれより直接{112}-{110}インクリネーションの転位構造を考えることはできないが、{112}粒界の転位密度が低く、{110}粒界も同じように低い転位間隔が広く、公式的にはバーガス・ベクトルが大きくなるため{112}粒界よりもエネルギーが大きくなると考えられる。従って{112}粒界から{110}粒界へ ϕ が大きくなるにつれ粒界エネルギーが増大することを容易に理解することができる。

Fig. 6-37a, b, c に粒界エネルギーの測定結果を極座標上に γ -プロットとして示している。合わせてこれより前節で述べた方法により求めた粒界の平衡形を示す。図a の{112}-{111}粒界の場合、 $\phi=0^\circ$ {111}粒界の深いカスプに対応した大きく成長した鋭い facet と $\phi=55^\circ$ - 60° におけるカスプに対応した facet と $\phi=90^\circ$ の小さな facet より構成されている。実際の粒界の形は鋭い facet を示していないが、{111}と{112}粒界が発達しようとするように見えるほぼ矩形で、この平衡形のように細長くはない。{112}-{110}粒界では平衡形の{112}粒界に facet ができているが、全体はほぼ円形で実際の粒界の形に近い。{110}-{111}粒界では平衡形は{111}粒界のよく発達した facet と $\phi=10^\circ$ 付近の facet で形成されている。実際の粒界の形は{111}粒界に facet を形成しようとする傾向があり、この平衡形のように横に長い平行四辺形に近い形をとっている。以上のように細かい facet は粒界エネルギーと直接関係しないが粒界の巨視的な形は粒界エネルギーを反映していることを示している。

—粒界トルク項—

第3章で述べたように 3つの界面の張力の釣合いに対する Herring の式(3-23)において、粒界エネルギーの粒界面方位による粒界エネルギーの違いによって生じる粒界面を回転させる力をトルクといい、 $\delta\gamma/\delta\phi$ あるいは $\delta(\ln\gamma)/\delta\phi=(1/\gamma)(\delta\gamma/\delta\phi)$ をトルク項と呼んでいる。 $\Sigma 3$ 対応粒界の ϕ によるエネルギー変化は大きく、この値が 2 面角の測定による粒界エネルギーの測定や、粒界移動に意味を持つと考えられる。Fig. 6-38a, b は{111}-{112}, {111}-{110}粒界の{111}粒界近くの ϕ に対するトルク項の大きさを示している。実験データの不足から考えて両者の粒界のトルク項の大きさに大きな違いはなく、 $\phi=0^\circ$ の近傍では約 $\delta\gamma/\delta\phi=0.02$ - 0.04 , $(1/\gamma)(\delta\gamma/\delta\phi)=0.04$ - $0.05 \cdot \text{deg}^{-1}$ (2.3 - 2.9rad^{-1})のトルクを示している。

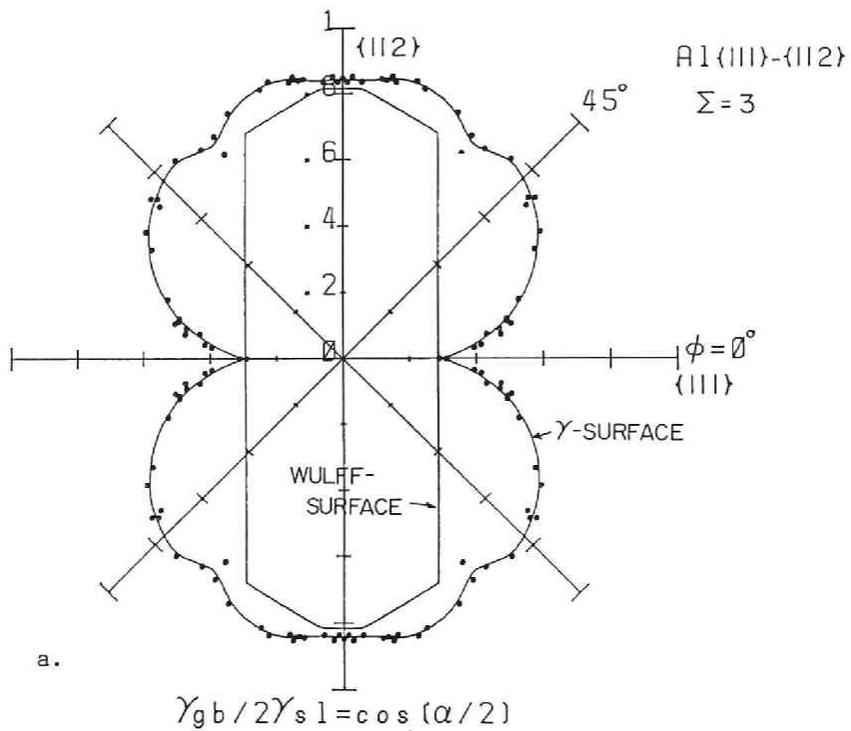


Fig.6-37 Wulff constructions for a. $\{111\}$ - $\{112\}$, b. $\{112\}$ - $\{110\}$, and c. $\{110\}$ - $\{111\}$ inclinations in Al $\Sigma 3$ csl-misorientation.

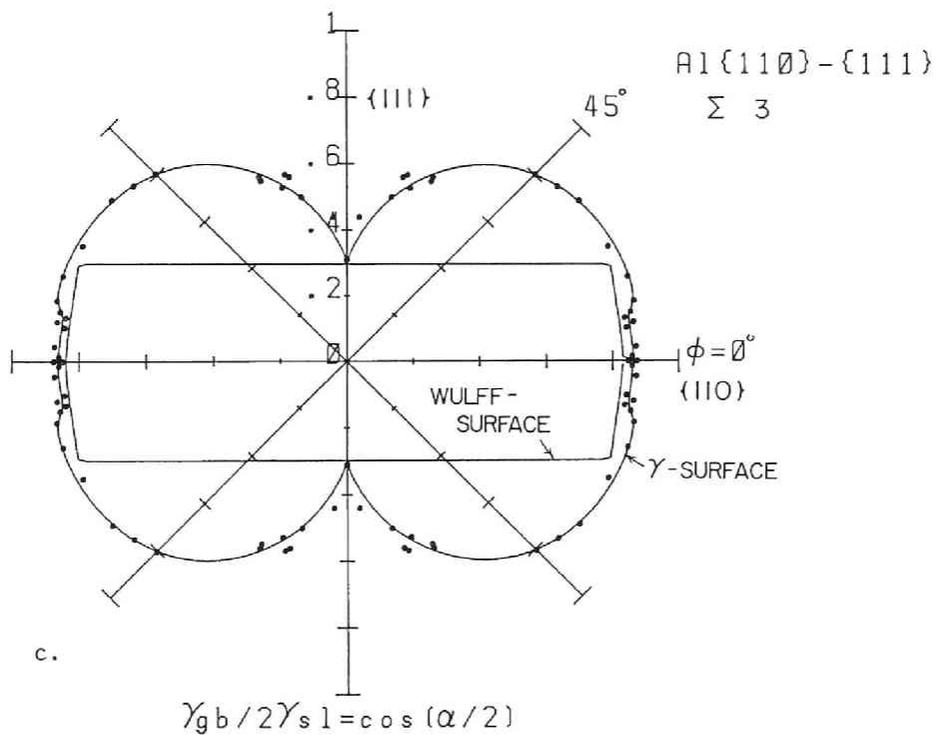
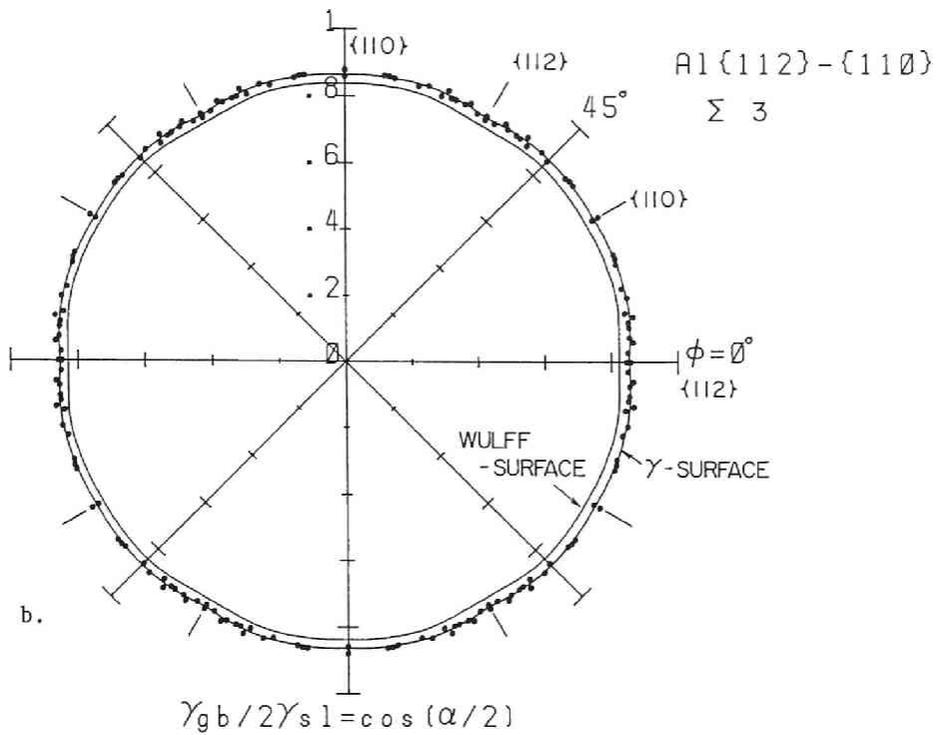


Fig.6-37 -continued.

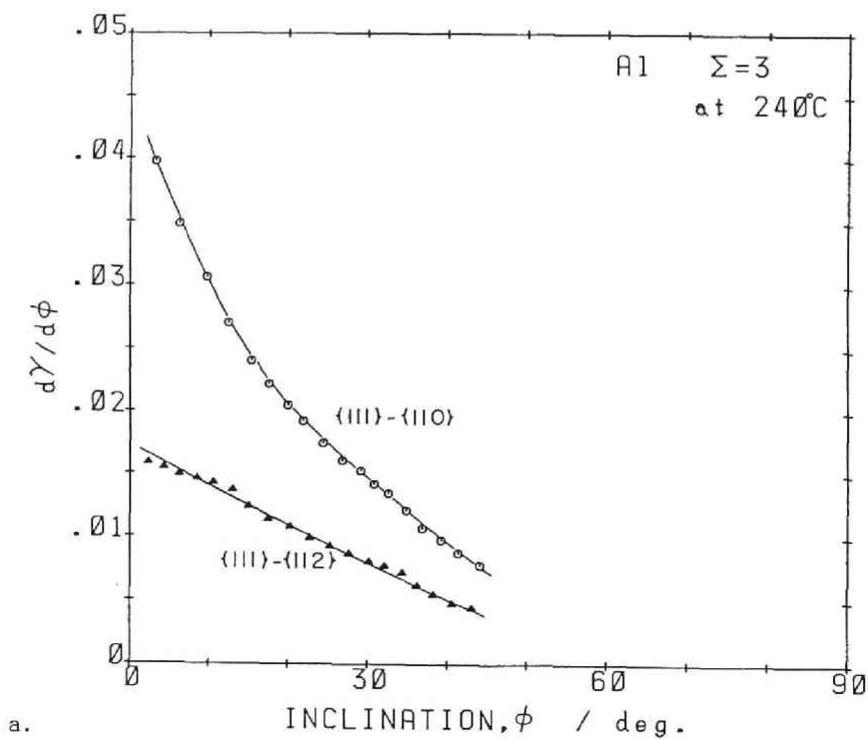
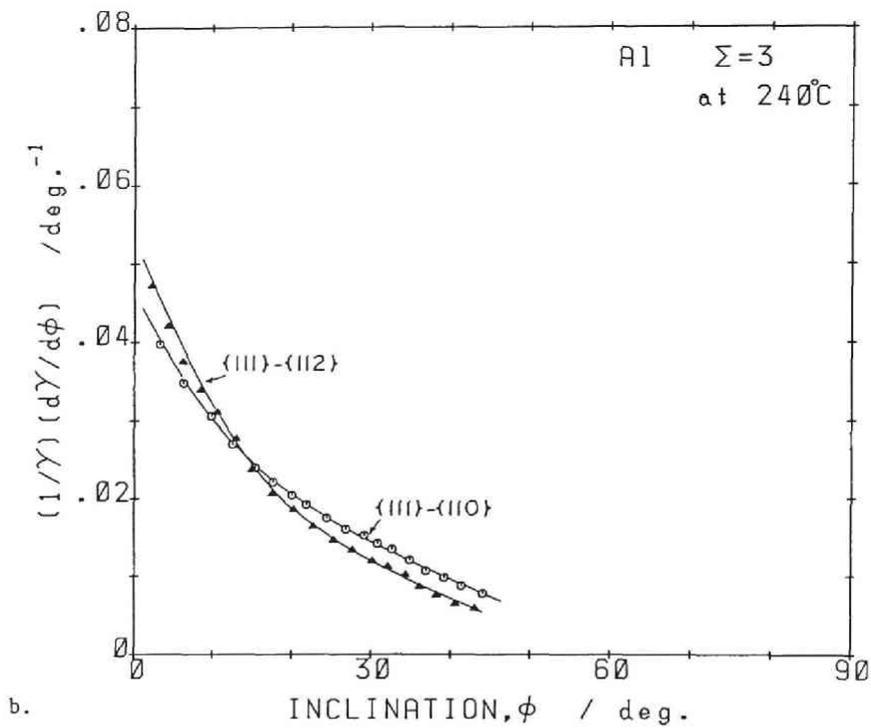


Fig.6-38 Torque force for near {111} boundaries in $\Sigma 3$ csl-misorientation. a. $d\gamma/d\phi$ and b. $(1/\gamma)(d\gamma/d\ln\phi)$.

2. $\Sigma 5$ 対応粒界

$\Sigma 5$ 対応粒界には $\Sigma 3$ 対応粒界の $\{111\}$ 粒界のように 1 次転位の数が減少するような粒界面が存在しない。従って、 $\Sigma 5$ 対応粒界の ϕ によるエネルギーの変化は $[100]$ 粒界の一般粒界とほぼ等しい。 $\Sigma 5 \{100\}$ - $\{310\}$ 、 $\{210\}$ - $\{100\}$ 粒界のエネルギー変化はすでに示した $[100] \theta = 45^\circ$ 傾角-ねじり混合粒界のエネルギー変化とほぼ等しい。

3.5 結論

$\Sigma 3$ 並びに $\Sigma 5$ 対応粒界のエネルギーの粒界面方位による変化を測定した。 $\Sigma 3$ 対応粒界のエネルギーはインクリネーション ϕ について大きく変化する。 $\{111\}$ - $\{112\}$ 、 $\{111\}$ - $\{110\}$ 粒界では $\{111\}$ 粒界に深いエネルギー・カスプが生じており、 ϕ の増大により徐々にエネルギーは上昇し、 $\{112\}$ 、 $\{110\}$ 粒界の約 15° 手前の ϕ で最大を示す。 $\{112\}$ 、 $\{110\}$ 粒界近傍には浅い平らなカスプが生じている。途中の ϕ には $\{111\}$ - $\{112\}$ 粒界の $\phi = 55^\circ - 60^\circ$ にカスプが見られた。 $\{112\}$ - $\{110\}$ 粒界では $\{112\}$ 粒界に浅いエネルギーの減少が見られた。これらの ϕ によるエネルギーの変化は粒界の転位構造により説明することができ、単なる幾何学的な対応格子モデルではエネルギー変化をうまく説明できないことが明かとなった。一方、 $\Sigma 5$ 対応粒界の ϕ によるエネルギー変化は一般粒界のそれと顕著な差はない。

第4節 面一致粒界のエネルギー

4.1 緒言

Pumphrey は多結晶粒界の電子顕微鏡観察において粒界面をはさんだ両側の結晶の低指数面が一致している粒界を多数見だしている [1]。彼はこの粒界を面一致粒界 (Plane matching boundary) と名付けエネルギーが低いのではないかと考えた。第5章で示した $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 粒界は全て、各々 $\{100\}$ 、 $\{111\}$ 、 $\{111\}$ 面が粒界を挟んだ両結晶間で互いに平行な関係にある。傾角粒界ではこれらの面は粒界面に垂直であり、ねじり粒界では平行にある。すなわち粒界を挟んで両結晶は共通回転軸を持っているとも言える [3]。さらに本章、第2節では粒界面をこれらの面が傾いて横切っている場合のエネルギーについて示した。以上の粒界は全て面一致粒界であるが傾角粒界において $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$ の間にエネルギーに顕著な差はない。ねじり粒界では小角粒界において、これらの粒界の間に大きな差はなく、さらに大角粒界において $\{110\}$ 、 $\{100\}$ 、 $\{111\}$ ねじり粒界の順にエネルギーは低くなっている。大角粒界の結果は低指数面の面一致や面平行のためでなく粒界の転位構造によると考えられる。以上のように面一致粒界のエネルギーが他の粒界に比べて低い可能性は少ないが結論を正しく求めるためにはさらに高指数の回転軸を有する粒界のエネルギーと比較しなければならない。

4.2 実験方法

Fig. 6-39 のステレオ投影に示す、ほぼ $[0, 12, 29]$ 方位を回転軸とする傾角粒界のエネルギーを求めこれまで求めた低指数の回転軸の粒界 (面一致粒界) のそれを比較する。傾角は同図に示す A の方位の両結晶のなす角を θ とする。粒界面は同図の OA の対称位置にある。双結晶は平板型を使用した。

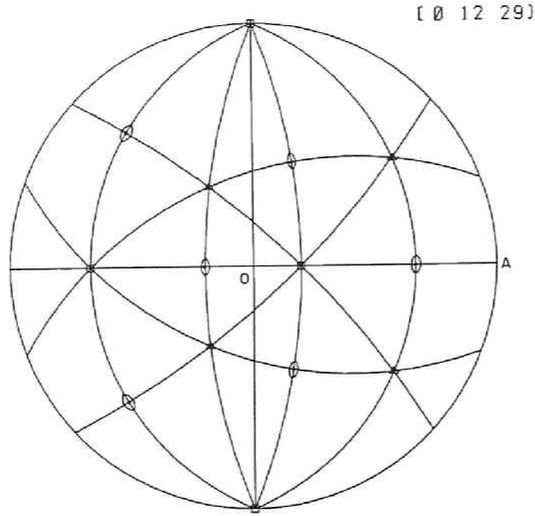


Fig.6-39 Stereographic projection in [0 12 29]orientation.

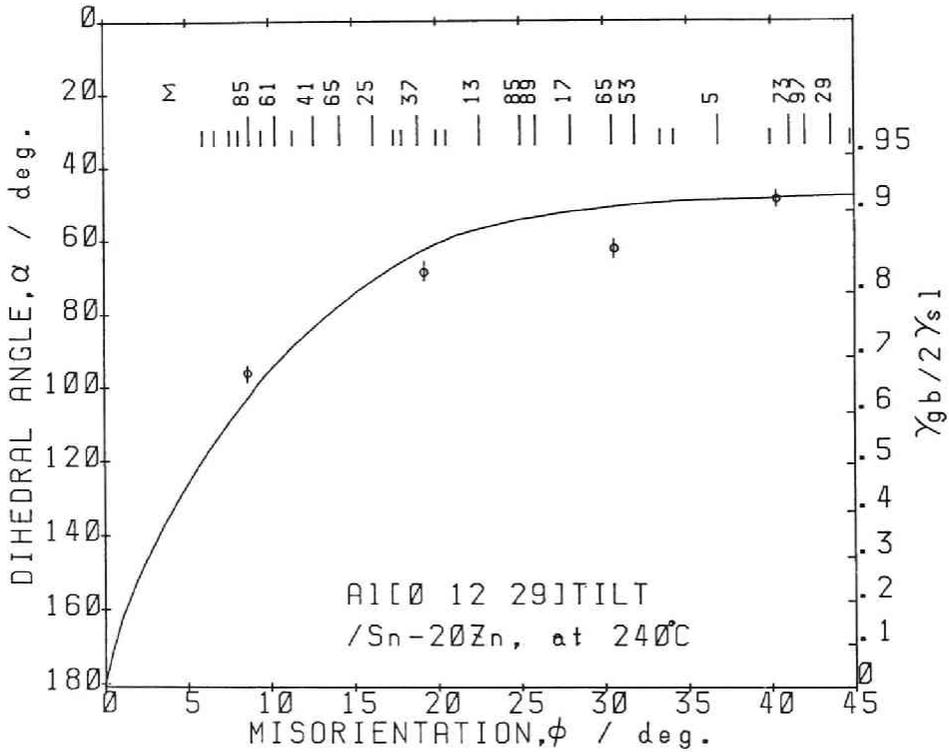


Fig.6-40 α as a function of θ for Al[0 12 29] tilt boundary. Full line shows the general boundary energy for Al[001] $\theta=0^{\circ}$ - 45° tilt boundary from Fig.5-2.

4.3 実験結果ならびに考察

Fig.6-40 に2面角の測定結果を示す。図中の実線は[100]{100}s 傾角粒界のエネルギーを示している (Fig.5-1 より)。すなわち実線は[100]面一致粒界を示しており測定値はこの実線と大きな差はない。他の回転軸についても検討する必要があるがおそらく面一致粒界がエネルギー的に低い可能性は少ないと結論される。このことは幾何学的に粒界エネルギーを特徴づけることが困難であることを示している。

第5節 総論

第1節「はじめに」で本章の課題として規則粒界と一般粒界を分ける因子は何かについて述べた。従来考えられてきた面一致粒界や面平行粒界のエネルギーが低くなることはなく、あっても非常に小さいことが明かとなった。従ってこれらは規則粒界とは言えない。対称傾角粒界のエネルギーは必ずしも低いことはなく、非対称傾角粒界でもエネルギーの低い粒界面がある。粒界エネルギーは粒界の転位構造すなわち粒界のバーガース・ベクトルと転位配置、転位密度により説明できると考えられることが明かとなった。このことも対称-非対称を幾何学的に考えることに意味がなく、粒界構造から考えた対称-非対称を考慮しなければならない。今後、粒界エネルギーを粒界構造と結びつけるには、さらに粒界構造自体の詳しい構造と(特に[100]{100}s 粒界について)、その弾性論あるいは電子計算機による計算が望まれる。

第6章の参考文献

1. P.H.Pumphrey, Scripta Met.,6(1972)107.
2. 石田洋一、日本金属学会報、12(1973)807.
3. D.H.Warrington, ed.by R.W.Balluffi, "Grain-Boundary Structure and Kinetics", ed.by R.W.Balluffi, ASM, Ohio, (1979)P.1.
4. P.J.Goodhew, *ibid.*, P.155.
5. H.Gleiter, Acta metall., 18(1970)23.
6. H.Gleiter, Z.Metallkde., 61(1970)4.
7. G.Wulff, Z.Kristallogr., 34(1901)449.
8. C.Herring, Phys.Rev., 82(1951)87., "Structure and Properties of Solid Surfaces", ed. R.Gomer and C.S.Smith, Univ.Chicago Press(1953)5.
9. W.C.Ellis and R.G.Treuting, Trans.AIME., (1951)1070.
10. D.Vaughan, Phil.Mag., 22(1970)1003.
11. G.H.Bishop, W.H.Hart and G.A.Bruggeman, Acta metall.,19(1971)37.,22(1974)971.
12. W.R.Wagner, T.Y.Tan and R.W.Balluffi, Phil.Mag., 29(1974)895.
13. R.W.Balluffi, P.J.Goodhew, T.Y.Tan and W.R.Wagner, J.de Physique,36(1975)C4-17.
14. A.Donald, Phil.Mag., 34(1976)1185.
15. P.J.Goodhew, T.Y.Tan and R.W.Balluffi, Acta metall., 26(1978)557.
16. A.V.Andrejeva, G.I.Salnikov and L.K.Fionova, *ibid.*, 26(1978)1331.
17. A.M.Donald and L.M.Brown, *ibid.*, 27(1979)59.

18. A.V.Andrejeva and L.K.Fionova, *Phys.Met.Metall.*,52(1981)122.
19. C.Loier and J.Y.Boos, *Met.Trans.*, 12A(1981)129.
20. M.D.Vaudin, M.Ruhle and S.L.Sass, *Acta metall.*, 31(1983)1109.
21. C.V.Kopezky, V.Yu. Novikov, L.K.Fionova and N.A.Bolshakova, *ibid.*,33(1985)873.
22. D.Bouchet and L.Priester, *Scripta Met.*, 20(1986)961.
23. M.J.Weins and J.J.Weins, *Phil.Mag.*, 26(1972)885.
24. P.L.Bolin, R.J.Bayuzick and B.N.Ranganathan, *ibid.*, 32(1975)891.
25. T.Hondoh and A.Higashi, *ibid.*, A39(1979)137.
26. M.S.Masteller and C.L.Bauer, *ibid.*, A38(1978)697.
27. R.M.Allen and P.J.Goodhew, *Acta metall.*, 25(1977)1059.
28. R.Viswanathan and C.L.Bauer, *Met.Trans.*, 4(1973)2645.
29. P.J.Goodhew, *Phil. Mag.*, 40(1979)869.
30. C.B.Carter, *Acta metall.*, 36(1988)2753.
31. W.Krakow and D.A.Smith, *J.Mater.Res.*, 1(1986)47.
32. D.A.Smith, *J.de Physique*,49(1988)C5-63.
33. T.Schober and R.W.Balluffi, *phys.stat.sol.*, (b)44(1971)103.
34. W.Bollmann, "Crystal Defects and Crystalline Interfaces", Springer-Verlag, N.Y. (1970).
35. T.Y.Tan, S.L.Sass and R.W.Balluffi, *Phil.Mag.*,31(1975)275.
36. W.T.Read and W.Shockley, *Phys.Rev.*, 78(1950)275.
37. A.-C.Shi,C.Rottman and Y.He, *Phil.Mag.*, A55(1987)499.
38. 大川章哉, "結晶成長", 裳華堂(1977)163.
39. J.W.Cahn and J.E.Hilliard, *J.Chem.Phys.*, 28(1958)258.
40. F.Cosandey and C.L.Bauer, *Acta metall.*, 28(1979)601.
41. J.M.Penisson and A.Bourret, *Phil.Mag.*, A40(1979)811.
42. M.J.Mills and P.Stadelmann, *J.de Physique*, 49(1988)C5-257.
43. P.J.Goodhew T.P.Darby and R.W.Balluffi, *Scripta Met.*, 10(1976)495.
44. W.Krakow and D.A.Smith, *Ultramicroscopy*,22(1987)47.,*Trans.JIM.*, 27S(1986)277.
46. R.W.Balluffi,A.Brokman and A.H.King, *Acta metall.*, 30(1982)1453.
47. R.C.Ecob and B.Ralph,*Proc.Natl.Acad.Sci.USA.*, 77(1980)1479.
48. C.M.Sargent, *Trans.AIME.*, 242(1968)1188.
49. V.M.Kosevich and B.M.Buyzul'din, *Phys.Met.Metall.*, 48(1980)195.
50. C.R.M.Grovenor and C.M.F.Rae, *Scripta Met.*, 15(1981)1305.
51. T.M.Shaw and C.B.Carter, *ibid.*, 16(1982)1431.
52. R.C.Pond and V.Vitek, *Proc. R.Soc. London*, B357(1977)453.
53. R.C.Ecob and B.Ralph, *Acta metall.*,29(1981)1037.
54. C.Rey and G.Saada, *Phil.Mag.*A33(1977)825.,*J.Phys.Paris*,38(1977)721.
55. Y.He, C.Jaaprakash and C.Rottman, *Phys.Rev.*,B32(1985)12.
56. P.Curie,quoted in Ref.38.
57. T.P.Darby and R.W.Balluffi, *Phil.Mag.*,36(1977)53.

第7章 粒界エネルギーの温度による変化

第1節 はじめに

この章では、粒界エネルギーに及ぼす温度の影響について検討する。温度については粒界エネルギーのエントロピー項が重要な問題となるが、現在のところ、これを直接求めることは困難であり、第2節では単にエネルギーの温度勾配の測定例を示す。もう一つの興味ある点は温度変化による粒界構造の変化である。これまで実験例が少なく、電子顕微鏡による検討がこれからの課題であることを考えると、間接的ではあるがエネルギー測定による検討が望まれる。第3節では Al [100] 傾角粒界について粒界構造が温度によって変化する可能性を示す。Fukushima and Ookawa[48] は世界で最初に粒界の泡模型によって温度上昇ならびに回転角の変化により粒界構造が変化することを見いだした。粒界構造の変化によるエネルギーの変化が回転角によってどのように変化するかを検討すれば、間接的であるが回転角による粒界構造の変化に関する情報を得ることができる。第4節では Al [100] ならびに [110] 傾角粒界の回転角による粒界構造の変化について述べる。

第2節 Al 粒界エネルギーの温度変化率

2.1 緒言

粒界エネルギーは一般に温度の上昇に伴いその値が減少する。エネルギーの温度変化率の中で最も興味を持たれているのはエントロピー項であるが、その理論的検討[1,2]ならびに電子計算機によるシミュレーション[3-5]共にまだ殆ど行われていない。粒界エネルギーの温度変化率の測定値は少なく、温度も高温に限られており、粒界も特定の粒界でなく、多結晶による平均値にすぎず得られたデータを、理論的に検討する段階に到っていない。

Erb and Gleiter はエネルギー・カスプの深さが温度の上昇によって浅くなることを見いだした[6]。彼らはこの現象を対応粒界のエントロピーが他の一般粒界のエントロピーに比べて小さいことによると考えた。この実験は微小単結晶の単結晶板上での優先配向の実験によるものであり、エネルギーの直接測定による定量的な評価が望まれる。しかしながら、本実験では単に3つの粒界について温度変化率を求めているに過ぎない。

Al 粒界エネルギーの温度変化率については表面エネルギーの温度変化率の $1/3$ として推定する方法 ($-0.12 \sim -0.15 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$) があるが[7,10]、実際に測定した例はない。間接的ではあるが固-液界面に形成される2面角の温度変化より求める方法がおこなわれており約 $-0.27 \sim -0.31 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$ の値が求められている[8-11]。これらの結果は多結晶による結果であり、加えて上の2つの方法の間には大きな違いがある。

本節では、後者の方法を用い、Al (s)-Sn (l) の固-液界面エネルギーが第3章で述べた計算式(式7-1に再掲する)で与えられると仮定して、2面角の温度変化より粒界エネルギーの温度変化率を求める。

2.2 実験方法

純度 5N の Al 素材 (5NA) より [100] 傾角粒界を有する双結晶を作製した。回転角 θ は両結晶の [100] 方位のなす角とし、 $\theta = 44.5^\circ, 66.5^\circ, 74.4^\circ$ について検討した。液体金属には純度 5N の Sn (融点 232°C) を用いた。2面角の形成ならびに測定手順はこれまでの章で用いた方法と同じである。測定温度は $240^\circ \sim 500^\circ \text{C}$ の間で行った。熱処理時間は 240°C で 7 日間、 500°C で 3 時間と

し、その間の温度では Arrhenius タイプの式より定めた。

2.3 実験結果

Fig.7-1 は2面角の温度による変化を示している。固-液界面エネルギー γ_{sl} は第3章と同じく、次式が成り立つとする[11]。

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sl}^{\circ} - (1/4\Omega) [RT \ln X_A + L_f (T/T_m - 1)] \quad 7-1$$

ここで、 γ_{sl}° は Al の融点における Al (s)-Al (l)間の固-液界面エネルギーであり第5章で推定した $126 \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ を用いる。 Ω は Al の 1 モルを 1 原子層に広げたときの面積 ($46000 \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$ [11])、 X_A は液相中の Al 濃度、 L_f は Al の融解潜熱、 T_m は Al の融点である。 Fig.7-2 は、 γ_{gb} を次式と式(7-1)より推定した値を示している。 γ_{sl} の温度による変化は第3章で示した通りである。

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sl} \cos(\alpha/2) \quad 7-2$$

粒界エネルギーは温度の上昇により低下しており、この変化がほぼ直線とみなした時の 240°C から 500°C の間での粒界エネルギーの温度変化率 $d\gamma_{gb}/dT$ は $-0.17 \sim -0.21 \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ である。粒界エネルギーが大きいほど傾きが大きく、Fig.7-3 に示すように 240°C の粒界エネルギーに対して温度変化率の大きさはほぼ比例している。

2.4 考察

これまでに得られている粒界エネルギーの温度変化率の測定結果は Table 7-1 に示すように材料により大きく異なっているがほぼ $-0.1 \sim -0.3$ であり本実験の結果もこの範囲にある。実験結果が妥当かどうかは Al の固-液界面エネルギーと Al-Sn 間の固-液界面エネルギーの検討が必要である。

粒界エネルギーを温度の関数として Read-Shockley の式[27]を用いて示すと

$$\gamma_{gb} = \Delta E - T\Delta S = (\mu b/4\pi(1-\nu))\theta(A - \ln\theta) - T\Delta S \quad 7-3$$

$$A = 1 + \ln(b/2\pi r_0)$$

ここに ΔE はエンタルピー、 ΔS はエントロピーである。 ν 、 b の値の温度に対する変化は小さいが μ の値は温度によって大きく変化する。 $\mu/(1-\nu)$ の値を Fig.7-4 に示す。なお $\mu/(1-\nu)$ は次式により求めた(第2章参照)[28]。各 C_{ij} の値は Sutton の測定値を用いた[29]。

$$\mu/(1-\nu) = (C_{11} + C_{12}) \left(\frac{C_{44}(C_{11} - C_{12})}{C_{44}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})} \right)^{1/2} \quad 7-4$$

Fig.7-4 より $d\gamma_{gb}/dT$ に寄与する大きさは約 $-0.27 \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ となり、実測値の $d\gamma_{gb}/dT = -0.17 \sim -0.21$ の値よりも大きくなってしまふ。従って式(7-3)が成り立っているとすると高温ほど A の項

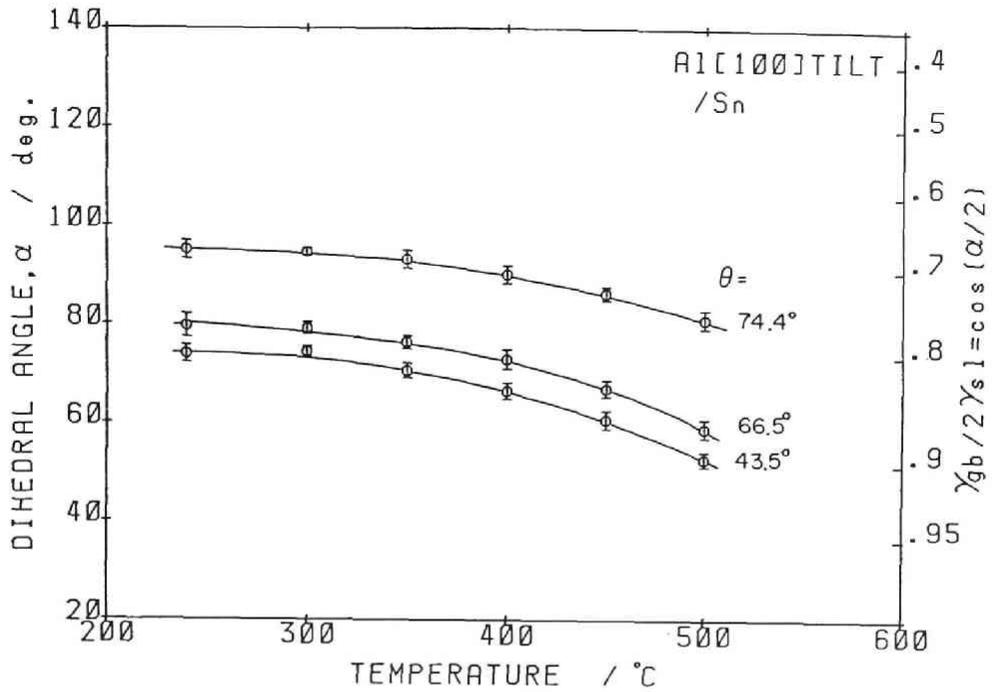


Fig.7-1 Dihedral angle, α , as a function of temperature for Al[100] tilt boundaries wetted with Sn.

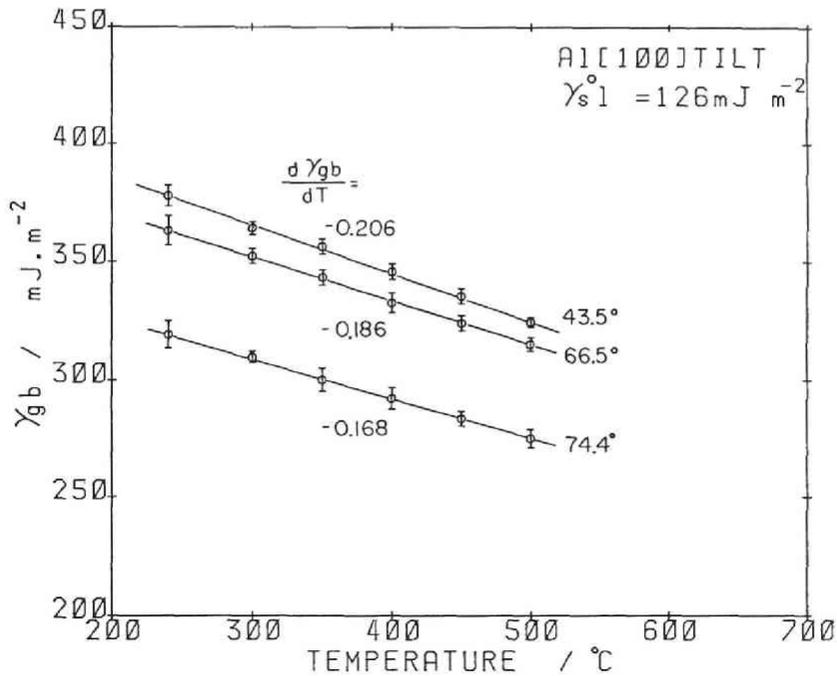


Fig.7-2 Grain boundary energy, γ_{gb} , obtained from Fig.7-1 as a function of temperature for Al[100] tilt boundaries.

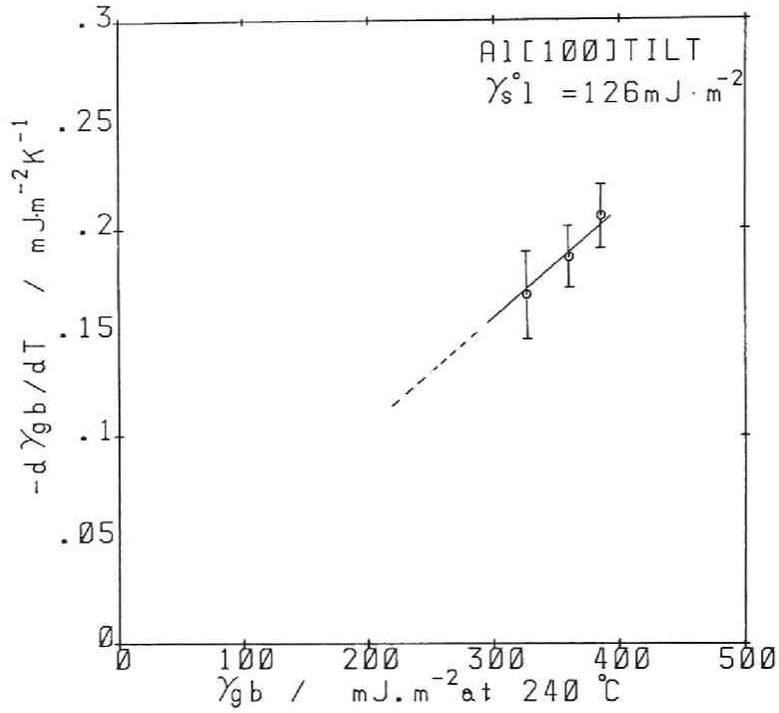


Fig.7-3 Temperature coefficients as a function of γ_{gb} at 240°C for Al[100] tilt boundary.

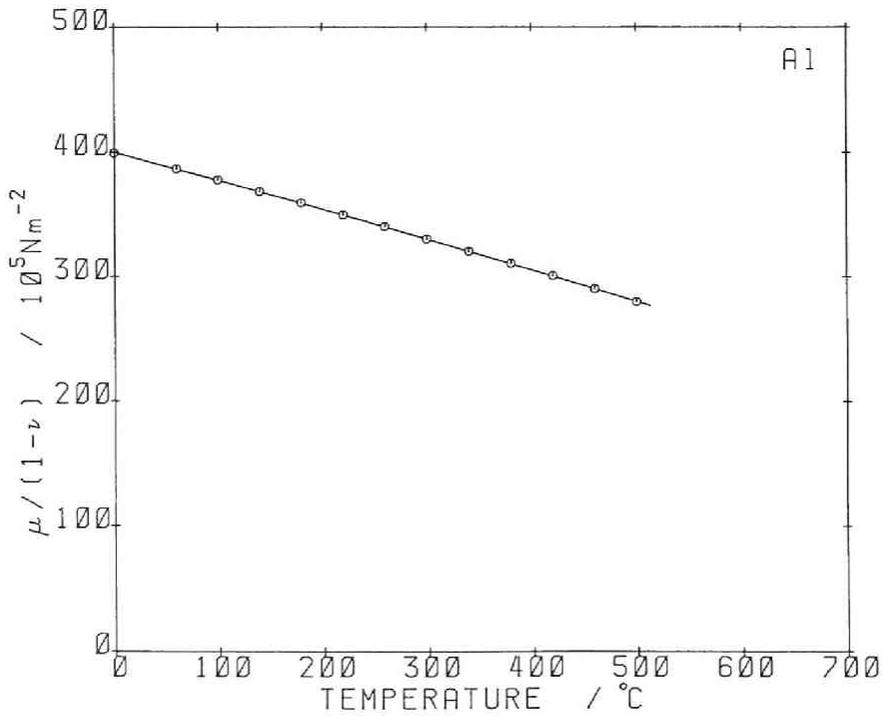


Fig.7-4 Energy factor $K = \mu / (1-\nu)$ as a function of temperature for dislocation in Al[100] tilt boundary.

が大きくならなければならない。つまり計算上の転位芯の径 γ 。の値は高温ほど小さくなることになる。

Table 7-1 Temperature coefficient of boundary energy for metals

	/mJ·m ⁻² K ⁻¹		
	d γ gb/dT	Temp. (C)	Ref.
Ag	-0.10	950	1,24
Al	-0.12~-0.15	450,200~600	7,10
	-0.27~-0.31	250~500	8,9
	-0.17~-0.21	240~500	present result
Au	-0.10	1000	16~19
Cu	-0.10	925	13~17
Fe(δ)	-0.25	1450	13,18
Fe(γ)	-1.0	1350	13,18
Fe3Si	-0.07	1100	20
Ni	-0.2	1060	21,22
Pt	-0.18	1300	16,23
Ti	-0.6~-0.9	1200	25,26

Ewing and Chalmers が求めた計算による ΔS の大きさは[2]、Au[100] $\theta=22.6^\circ$ ($\Sigma 13$)傾角粒界において

$$\begin{aligned} \Delta S & \quad \Delta S \nu + \Delta S c + \Delta S \lambda = 0.14 + 0.09 + 0.15 \\ & \quad = 0.38 \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned} \quad 7-5$$

ここに各添字は ν が振動数変化の項、 c が配置の項、 λ は非調和振動子の項を示している。以上で求めた μ の変化の大きさならびに ΔS を $d\gamma_{gb}/dT$ と比較するためには ΔE の温度変化についての検討が必要である。Hasson らが Al について求めた $d\gamma/dT$ の値は[100]並びに[110]傾角粒界について各々 -0.3 と $-0.2 \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ であった[4]。Hashimoto らによると Al の $\Sigma 5$ の2種類の構造に対し各々 -0.12 と $-0.22 \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ の値を得ている[5]。これらの値と測定された $d\gamma_{gb}/dT \sim -0.2$ とは比較的良く一致している。しかしながら、これ以上の検討は困難でありエンタルピー、エントロピーの個々の実験的検討が必要である。

2.5 結論

これまでの測定は双晶を除いて多結晶粒界で行われてきたが今回初めて特定の回転角の粒界の温度変化率を測定することができた。Al-Sn 間の固-液界面に形成される2面角の温度依存性より、固-液界面エネルギーを仮定して $240^\circ \sim 500^\circ \text{C}$ の間で Al[100]傾角粒界の温度変化率を測定した。Al[100]傾角粒界の大角粒界の温度変化率は $-0.017 \sim -0.21 \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、粒界エネルギーが小さくなると温度変化率は小さくなった。

第3節 粒界構造の温度による変化に伴う粒界エネルギーの変化

3.1 緒言

粒界を特徴づける状態変数は幾何学的な5つの変数(回転軸、回転角、粒界面の方位)の他に通常の温度、圧力と化学ポテンシャル μ を定める温度、圧力、組成がある。これらの変数で粒界エネルギーを Gibbs に従って示すと

$$\gamma_{gb} = \Delta E - T\Delta S + VdP - \sum \mu_i n_i \quad 7-6$$

V は体積、 P は圧力を示している。 n_i は i 成分のモル数。これらの状態量に応じて最小の γ_{gb} をとるように粒界構造や化学組成が定まる。これらの熱力学的な取扱は Hart により最初になされた [30]。

これまでに考えられたり観察された粒界構造の変態は

1. 規則 不規則粒界構造変態
2. 規則 規則粒界構造変態

1. については数多くの理論計算 [31] や計算機シミュレーション [32~38] が行われている。実験的にも Bi (s)-Bi (l) 間に形成された2面角が高回転角において零になることはこの現象の1例と考えられている [40, 41]。しかしながら電子顕微鏡による Au 粒界の観察によると融点直下でも粒界転位の存在が確認されており、直接的な粒界構造の不規則化の証拠はない [42, 43]。一方 2. についての計算による検討は少ないが [39]、実験的には多くの以下のような性質が報告されている。電子顕微鏡観察により Fe-Au 合金ねじり粒界の転位網が回転角ならびに溶質濃度によって $a[100]$ と $a/2[110]$ タイプの間で変化すること [44~46] が見いだされ、計算機シミュレーションによっても粒界が不純物の偏析によりその構造を変化すること [47] や、泡模型 [48~50] では [111] 傾角粒界の構造が回転角と温度によって異なった相を示す状態図が得られていること [48]、並びに圧力の変化によっても Ag 粒界のエネルギー・カスプが生じる対応粒界が変化することが見いだされている [50]。

1. あるいは 2. に区別することはできないが Pb における粒界エネルギーの温度に対する不連続な変化は顕著である [51]。しかしながら Cahn はこの結果を粒界ファセットの効果であるとして疑問視している [52]。Pb とは粒界エネルギーの変化の状態が異なるが Sn においても温度や回転角による粒界エネルギーの変化が見いだされており遷移温度は Sn 中の Na の量や回転角によって変化する [53, 54, 89]。このような溶質量と温度を関数とする状態図についても検討されている [53~56]。Hsieh and Balluffi は低温で形成されていた粒界ファセットが高温では消滅することを見いだした。この変化は温度に対して可逆的である [57, 58]。ファセット遷移の理論的な取扱いも行われている [59]。一方この現象は不純物の偏析によっても説明されている [84]。

より間接的な現象としては粒界移動や粒界迂りの速度の活性化エネルギーがある温度によって大きく変化する [60-63] ことを粒界構造の変化の証拠と見る考え方がある [51, 63]。一方、粒界移動の現象に対して溶質元素の影響による考え方 [64, 65] もあり、正しい答えは得られていない。粒界迂りの電子計算機によるシミュレーションではこのような遷移現象は見いだされていない [35]。

以上のように粒界構造の変態については多くの興味を持たれているが電子顕微鏡による直接的な観察は始められた所でありこれからの課題である。現在の所、間接的ではあるが粒界の性質

の中で、最も構造を反映している粒界エネルギーの測定結果が少なく定量的な測定が望まれている。

3.2 実験方法

4N ならびに 5N 純度の Al 素材より [100]ねじりならびに傾角粒界を有する双結晶を作製した。回転角 θ は両結晶の [100] 方位のなす角とし、ねじり粒界については $\theta=10^\circ\sim 23^\circ$ 、傾角粒界については $\theta=70^\circ\sim 77^\circ$ の回転角について実験を行った。液体金属には Sn-20mass%Zn を用いた。2 面角の形成ならびに測定手順はこれまでの章で用いた方法と同じである。測定温度は $210^\circ\sim 370^\circ\text{C}$ の間で行った。熱処理時間は 210°C で 4 日間、 370°C で 4 時間とし、その間の温度では Arrhenius タイプの式より定めた。引張試験片は第 3 章と同じ形状に双結晶より切り出して成形した。引張試験に先立ちあらかじめ 400°C で 1 時間熱処理後、引張試験温度で 30 分保持し十分その温度の粒界構造とし、素早く液体 Sn-20Zn を濡らした後塩浴中に浸漬し所定の温度に達した後 1 分以内に引張試験を行った、変形の初期歪速度は 0.069 s^{-1} である。

3.3 実験結果

1) Al [100]ねじり粒界の 2 面角の温度による変化

Fig.7-5 は Al [100]ねじり粒界の 2 面角 α を温度に対して示している。 $210^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ の温度範囲において、回転角 $\theta=10.3^\circ$ ならびに 23.3° の粒界はともに 2 面角 α の顕著な変化を示していない。 α の温度に対する穏やかな変化は粒界エネルギーと固-液界面エネルギーの比の温度に対する変化を示している。なお、 $210^\circ\text{C}\sim 280^\circ\text{C}$ の間では Sn-Zn 合金は固-液共存状態にあり温度の上昇に伴う Sn-Zn 液体の液相中の Zn 濃度が液相線に沿って約 10% から 20% まで増加することによる γ_{s1} の低下も含んでいる。 280°C 以上では合金液体は全て液相となり 20%Zn と一定になる(第 3 章参照)。液体 Sn-Zn 合金と固体 Al の間の固-液界面エネルギー γ_{s1} の温度に対する変化は現在までのところ知られていないけれども、少なくともこの図は $210^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ の間で γ_{s1} の不連続な変化がないことを示している。なお、Al (s)/Sn (l) については γ_{s1} の温度による変化は第 3 章に示したように滑らかと考えられている。

2) Al [100]傾角粒界の 2 面角の温度による変化

Fig.7-6 は $\theta=71.5^\circ\text{C}$ の粒界に対する α の温度に対する変化を示している。[100]ねじり粒界と異なり、温度の上昇に伴い α は 230°C 付近 (T_{cd1}) で急激に減少し、さらに 290°C 付近 (T_{cu1}) で一度上昇し、もう一度 330°C 付近 (T_{cd2}) で減少している。ねじり粒界で述べたように γ_{s1} はこの温度域で不連続な変化を示さないと考えられるので、この α の急激な変化は粒界エネルギー γ_{gb} の変化を示している。従って、 $210^\circ\text{C}\sim 230^\circ\text{C}$ ならびに $290^\circ\text{C}\sim 330^\circ\text{C}$ の γ_{gb} の低い領域と $230^\circ\text{C}\sim 290^\circ\text{C}$ と $330^\circ\text{C}\sim 370^\circ\text{C}$ の γ_{gb} の高い温度域が存在していることになる。エネルギーの遷移は数度以内の狭い温度範囲で生じている。エネルギーの変化の大きさは各 T_{cd} においてほぼ等しく、約 $\gamma_{gb}/2\gamma_{s1}=0.037$ ($\sim 15\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) であり、全粒界エネルギーの約 4~5% に相当している。粒界エネルギーの変化は粒界構造の変化を示唆しており、変化の大きさが大体等しいことからエネルギーの大きな領域同志 (Fig.7-6 の A と C)、ならびにエネルギーの小さな領域同志 (同じく B と D) は各々同一の粒界構造を持っている可能性を示している。

3) Al [100]傾角粒界の液体金属による破壊応力の温度による変化

Fig. 7-6 α as a function of temperature for Al[100] $\theta=71.5^\circ$ tilt boundary wetted with Sn₂Zn. Tc is the transition temperature.

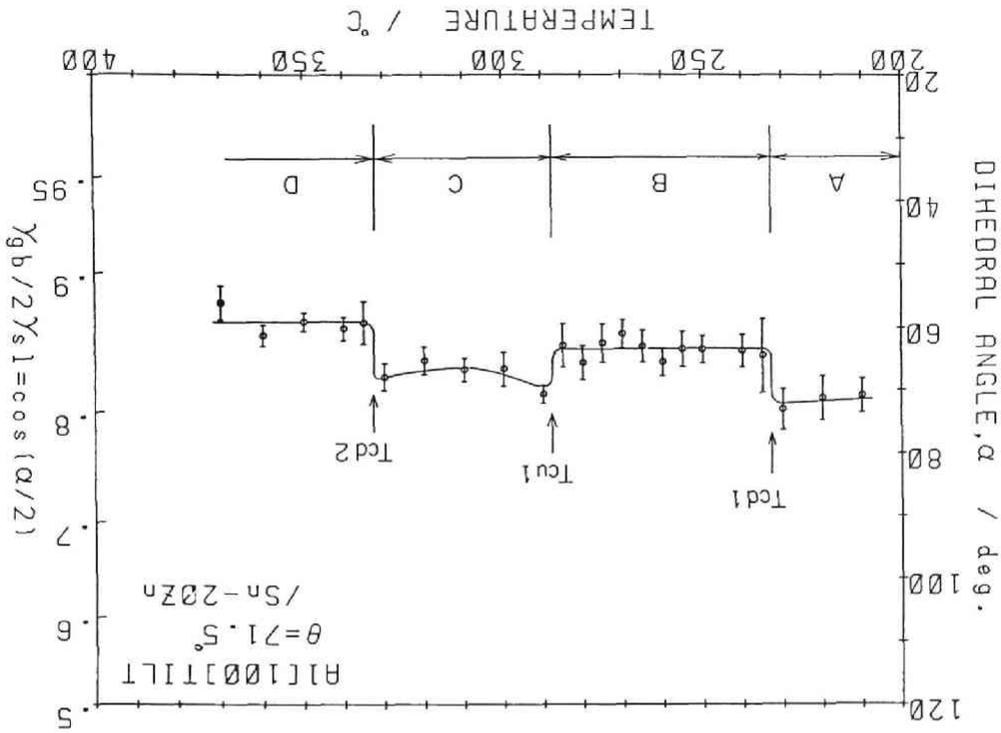
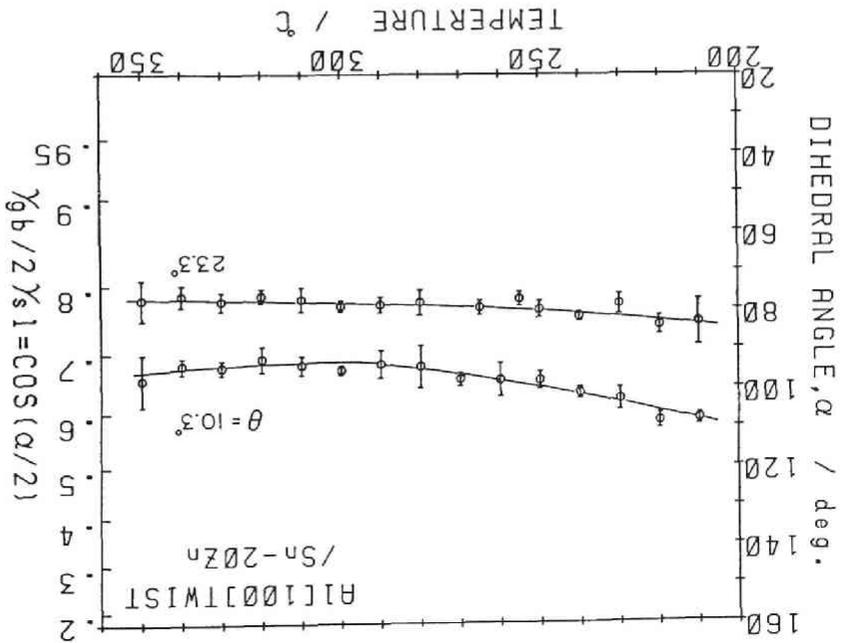


Fig. 7-5 Dihedral angle, α , as a function of temperature for Al[100] twist boundaries wetted with Sn₂Zn.



Al の液体金属による破壊応力は第3章で示したように粒界エネルギーによって影響され、定性的には粒界エネルギーが大きくなると破壊応力は減少する。Fig.7-7 は $\theta=73^\circ$ の傾角粒界の破壊応力とそのときの歪を温度に対して示している。約 370°C 以上では伸びが大きくほぼ延性破壊に近いが、これ以下の温度では粒界破壊を示し、 240°C 、 290°C 付近で破壊応力の急激な降下ならびに上昇が見られる。この変化を示す温度は Fig.7-6 の2面角の温度による変化とほぼ等しい。粒界エネルギーと破壊応力の変化の方向は $240^\circ\text{C}\sim 290^\circ\text{C}$ の粒界エネルギーの高い測定領域で破壊応力が減少し、第3章で述べた結果と一致している。

4) 粒界エネルギーの遷移温度に及ぼす溶質元素の影響

2面角の測定には液体 Sn-Zn と固体 Al は $210^\circ\text{C}\sim 370^\circ\text{C}$ の間で 100~4 時間接触しており、粒界はもはや純 Al でなく粒界へ拡散した Zn ならびに Sn をその温度の固溶限まで固溶していると思われる。一方、引張試験の場合 Al が液体金属と接触してから引張開始までの時間は1分以内であり、この時間にも Zn や Sn は幾分かは Al 粒界へ拡散していると思われるが、2面角の測定の場合に比べてその量はかなり小さいと思われる。それにもかかわらず引張試験と2面角の測定による粒界エネルギーの遷移の温度に大きな変化がないことから、Al の粒界に拡散した Zn や Sn は粒界構造に顕著な影響を与えているとは考えられない。

以上のことをさらに確かめるために引張試験片に Zn と Sn を十分拡散させた試料についてエネルギーの遷移現象を検討してみた。Fig.7-8 は引張試験片に液体 Sn-Zn 合金を接触させた後に各引張温度で2面角の測定と同じ時間の間熱処理した試料の粒界破壊応力を黒丸で示している。白丸は Fig.7-7 と同じであり、液体 Sn-Zn 合金を Al に濡らして後に1分以内の短い時間内に引張試験を行った結果を示している。Sn, Zn を粒界に拡散させた場合（黒丸印）にも粒界破壊応力が T_{cd} , T_{cu} で大きく変化し、その温度は白丸と黒丸が用いた双結晶が異なっていることを考えると、大きく変化しているとは考えられない。以上のように Al 粒界へ拡散した Sn, Zn は粒界エネルギーの遷移温度に大きく影響せず、粒界2面角や粒界破壊応力の遷移温度における急激な変化は Al 自体の粒界エネルギーすなわち粒界構造の変化を示唆していると思われる。

Fig.7-9 は純度 4N と 5N クラスの Al について液体金属中での粒界破壊応力を温度に対して示したものである。破壊応力の温度に対する変化の傾向はこの範囲の純度の変化によって顕著に変化しているとは考えられない。純度が良くてもあるいは悪くても破壊応力は温度によって同じ様に T_{cd} , T_{cu} で遷移していることから、粒界の構造が粒界の不純物によって変わったのではなく、Al 自体の粒界構造の変化を示していると思われる。

5) 粒界破壊応力に及ぼす熱処理の影響

Fig.7-6 に示した A, B, C, D の各温度領域が各々独自の粒界構造を持つと考えると粒界構造は温度変化によって可逆的に変化するであろうか、又構造変化は時間を伴うであろうかという問題が提起される。そこで次のような実験を行った。Fig.7-6 の A, B, C, D の領域において、Fig.7-10 に示すような2つの実験を行った。

実験 1: 400°C から A と B の各領域に試料の温度を変化させた後の時間に対する粒界破壊応力の変化。（ 400°C がエネルギーの高い領域か、あるいは低い領域に属しているかは分からない）

実験 2: A の領域 220°C で3日間保ってから B の温度に変化させた後の時間に対する粒界破壊応力の変化。

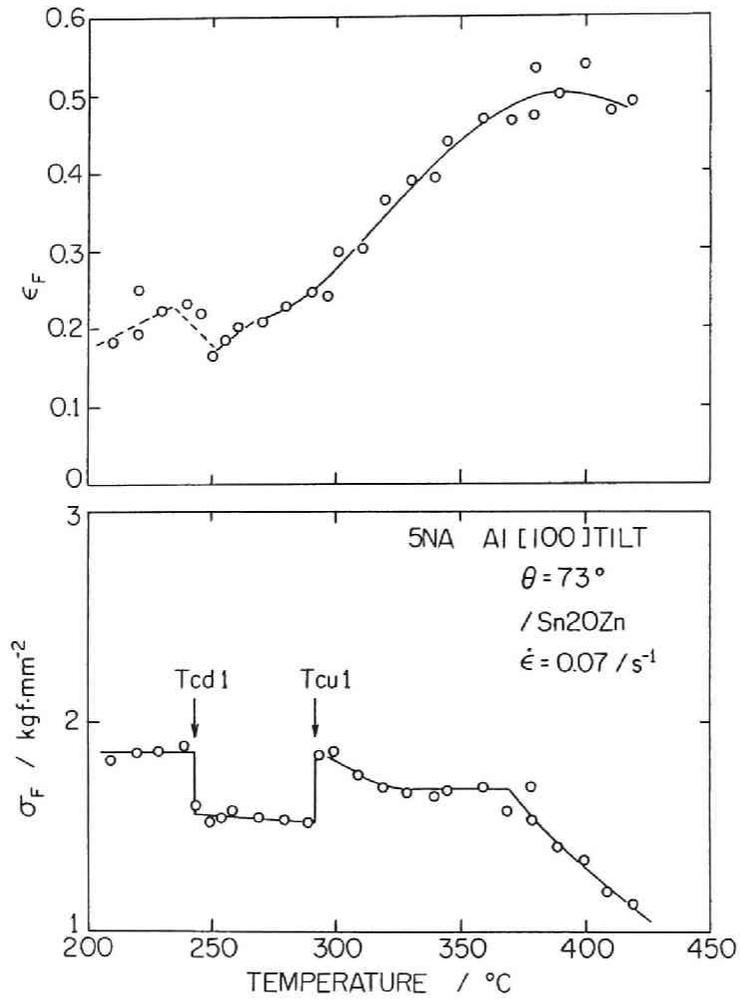


Fig.7-7 Fracture stress, σ_F , and strain, ϵ_F , as a function of temperature for Al[100] $\theta=73^\circ$ tilt boundary. T_c is the transition temperature.

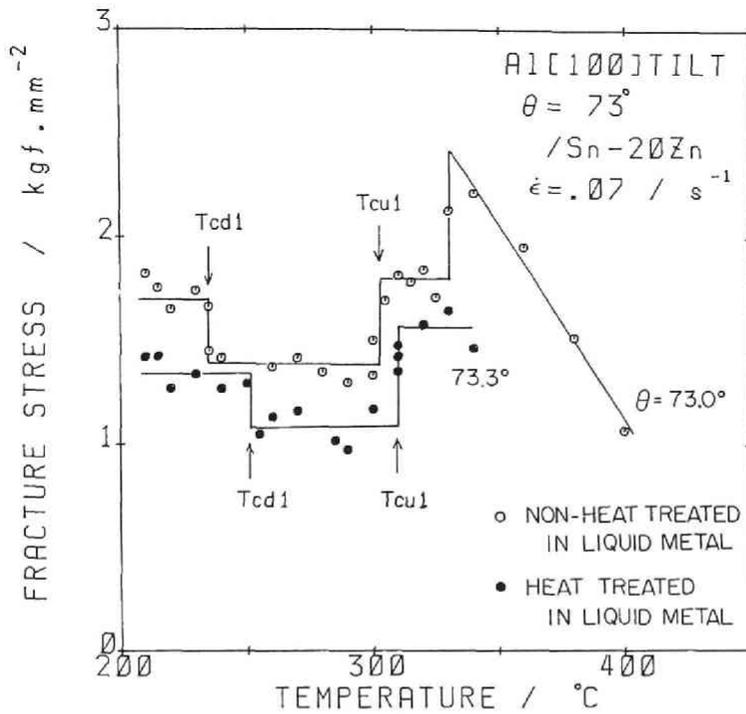


Fig.7-8 σ_F as a function of temperature for Al[100] $\theta=73^\circ$ tilt boundary. Open and full circles shown for non- and heat treated in liquid metal.

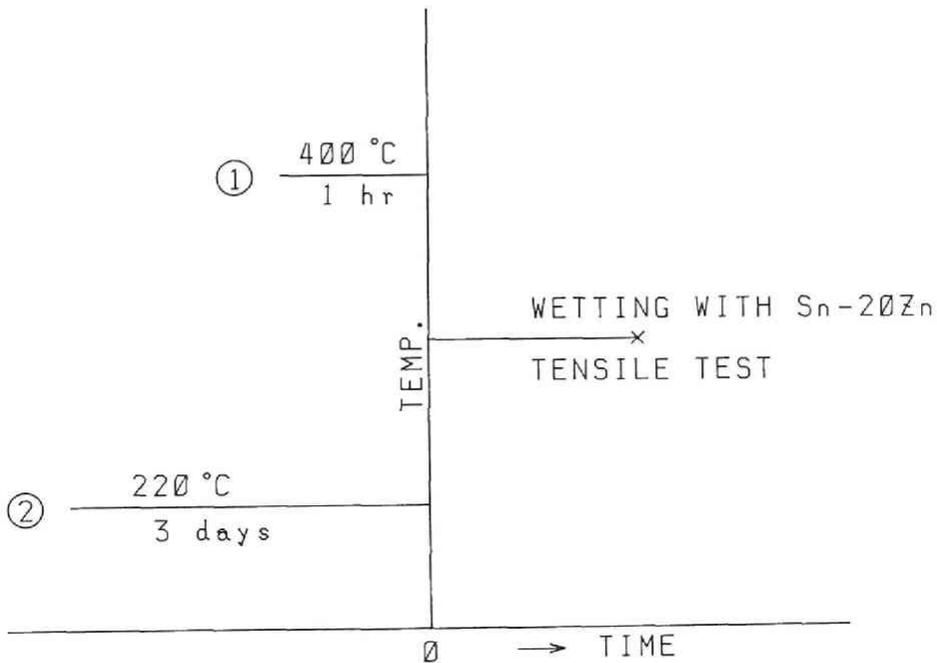


Fig.7-10 Heat treatments ① and ② prior tensile test.

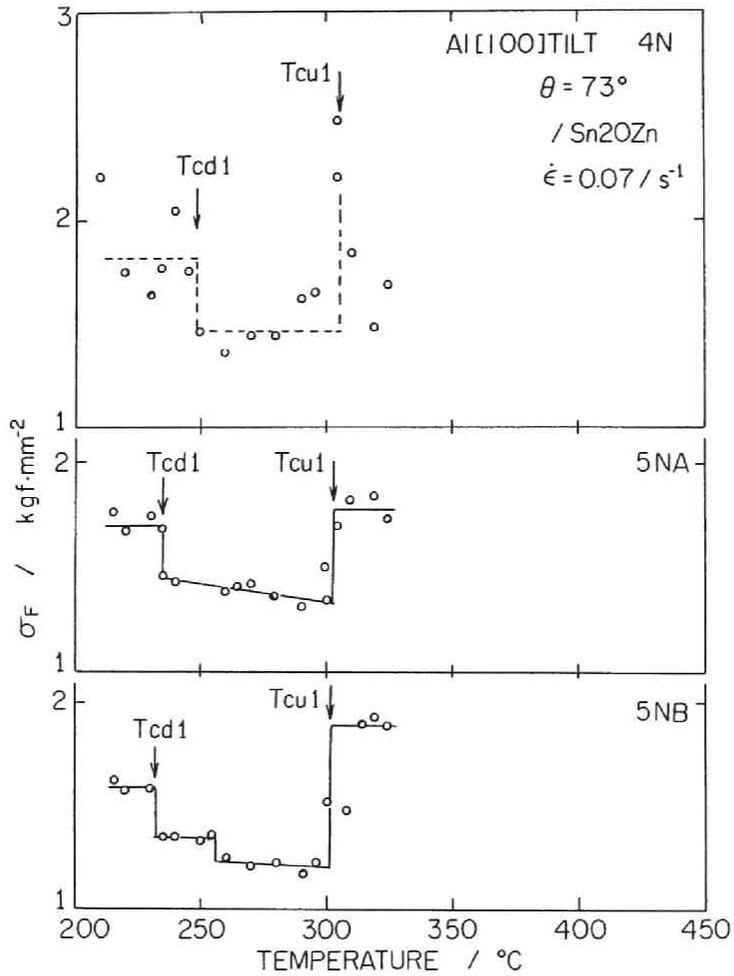


Fig.7-9 σ_F as a function of temperature for 4N, 5NA, and 5NB Al[100] $\theta=73^{\circ}$ tilt boundaries.

これらの実験の結果は以下の通りである。

実験 1 の結果： Fig.7-11 は、400°C で 1 時間熱処理した後に 220°C ならびに 250°C に各時間保ち、その後液体金属を付けて直ちにその温度で引張試験を行った結果である。400°C からその温度に保つと直ちにその温度の破壊応力を示しており、この温度に保たれると、かなり短時間（少なくとも 1 分以内）に粒界はその温度の構造に変化することを示している。

実験 2 の結果： Fig.7-12a,b,c はまず 220°C で 1 日間保った後に 250,270,285°C 各温度で引張試験を行った結果を示している。なお各々の温度で用いた双結晶は異なっているため、回転角、望ましい方位からのずれ角ならびに不純物が幾分異なっており、破壊応力のレベルは幾分異なっている。各温度共に最初、破壊応力は一度減少し、黒丸印の 400°C からその温度に直接冷却した場合の破壊応力 (Fig.7-11 に同じ) に近づくが、その後大きくなった後に黒丸印の破壊応力に近づいている。この時間に対する変化は高温ほど短くなっており、おそらく拡散を伴う熱活性化過程と考えられる。活性化エネルギーは各温度の最高応力あるいは反応終了の時間が明確でないことと、用いた双結晶が各々異なっているために正しく求めることができないが、ほぼ 50kcal/mol の程度である。

以上の結果は 5N でもあまり純度のよくない 5NA の試料について示したものである。これより少し純度の良い 5NB の Al 試料についての結果を Fig.7-13 に示す。純度 5NA の Al と異なり 220°C において熱処理した試料でも 270°, 285°C において破壊応力に顕著な時間による変化は現われていない。なお、270°C と 285°C の実験に用いた試料は異なった双結晶によっているので応力の高さは異なっている。従って、不純物が少ない場合粒界構造の異なる温度域から温度を変化させてもかなり短時間でその温度の粒界構造になることを示している。

3.4 考察

Al [100] $\theta=71^\circ\sim 76^\circ$ 傾角粒界で見いだされた 2 面角 α ならびに粒界破壊応力の遷移温度における急激な上昇・下降は固-液界面エネルギーでなく粒界エネルギーの変化を示していると考えられる。このように考えられる根拠は

1. Al [100] ねじり粒界では 210°C~360°C の温度範囲で 2 面角の顕著な変化がないことから、この温度範囲での固-液界面エネルギー γ_{sl} は温度に対して滑らかに変化すると考えられる。2 面角 α と γ_{gb} , γ_{sl} との間、ならびに破壊応力 σ_F の間には次のような関係があり (第 3 章参照)

$$\cos(\alpha/2) = \gamma_{gb}/2\gamma_{sl} \quad 7-7$$

$$\sigma_F \propto (\gamma_{sl} - \gamma_{gb}/2)^n \quad 7-8$$

α , σ_F 共に γ_{sl} の影響を受けるが γ_{sl} が温度に対して急激な変化をしないとすれば α , σ_F の急激な変化は粒界エネルギーの変化と考えるのが妥当である。

2. 次節で示すようにこの遷移温度は粒界の回転角により変化し、一定でない。もし遷移温度が γ_{sl} の変化を反映しているのであれば粒界が変わっても変化しないはずである。

ここで見いだされた粒界エネルギーの変化は数度以内のかなり狭い温度範囲で生じている。このような急激な変化を Gleiter は Pb で見いだしている [51]。一方、Sn では数度~50°C にも渡る緩やかな変化が見いだされている [53, 54, 89]。これらの模式図を Table7-2 に示す。見いだされた遷移温度は Pb が 0.76Tm 付近、Sn は 0.95Tm 付近であり、本実験の Al では、0.54~0.66Tm

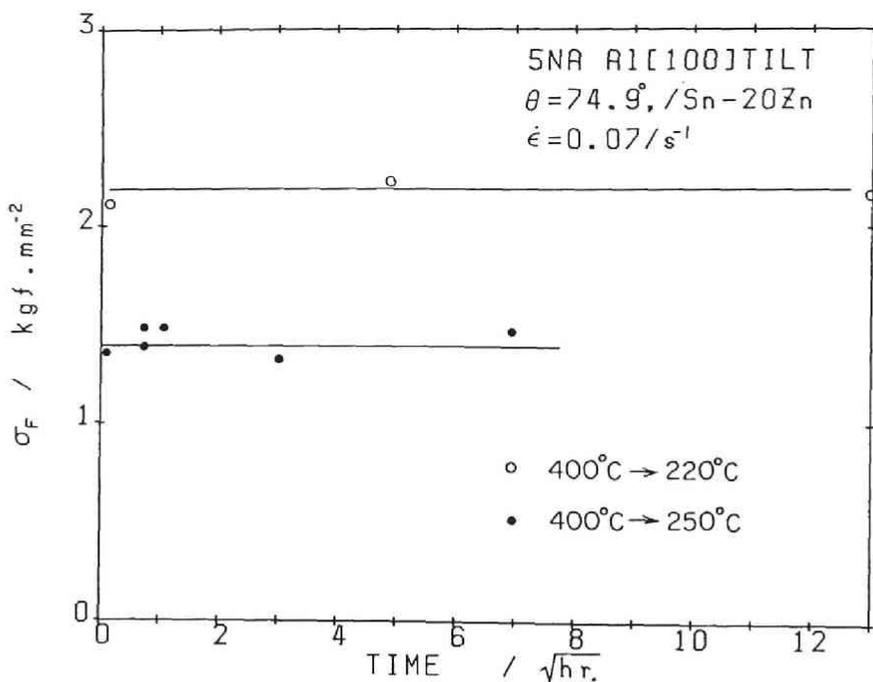


Fig.7-11 σ_F as a function of holding time at 220°C and 250°C after heat treatment at 400°C.

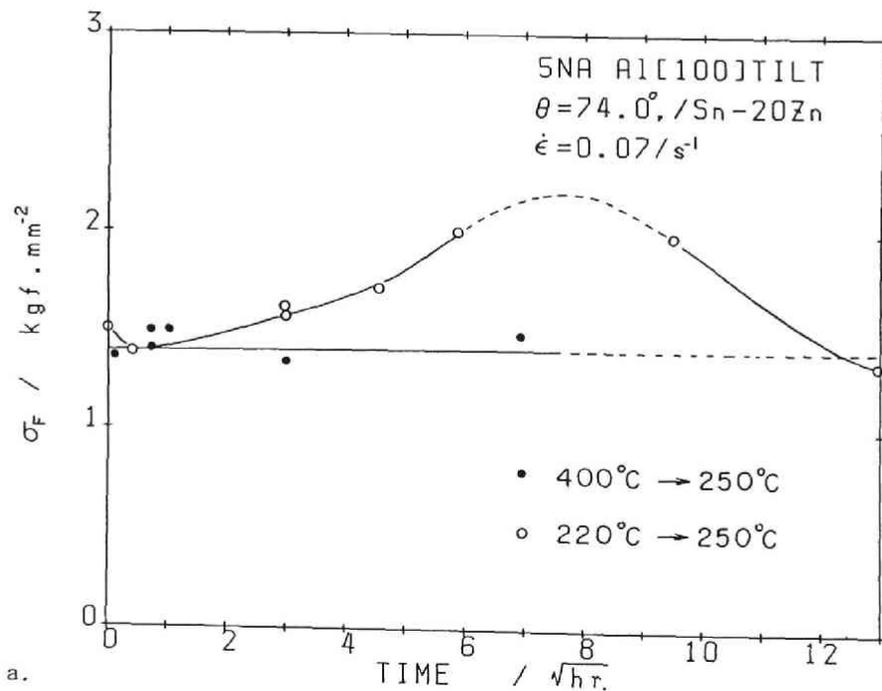


Fig.7-12 σ_F as a function of holding time, a. at 250°C, b. at 270°C, and c. at 285°C after heat treatments at 220°C and 400°C.

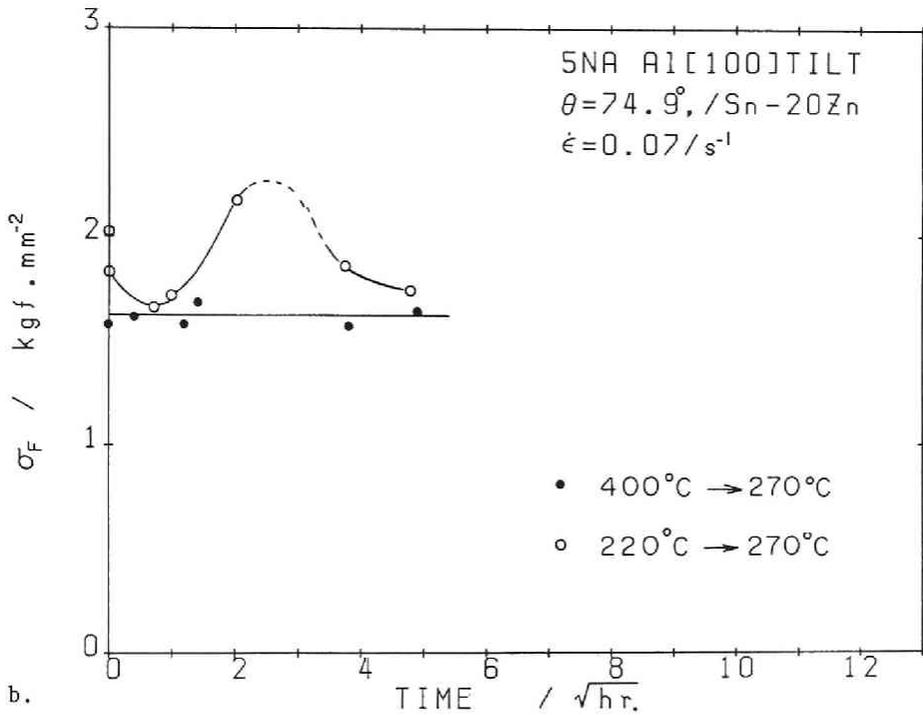
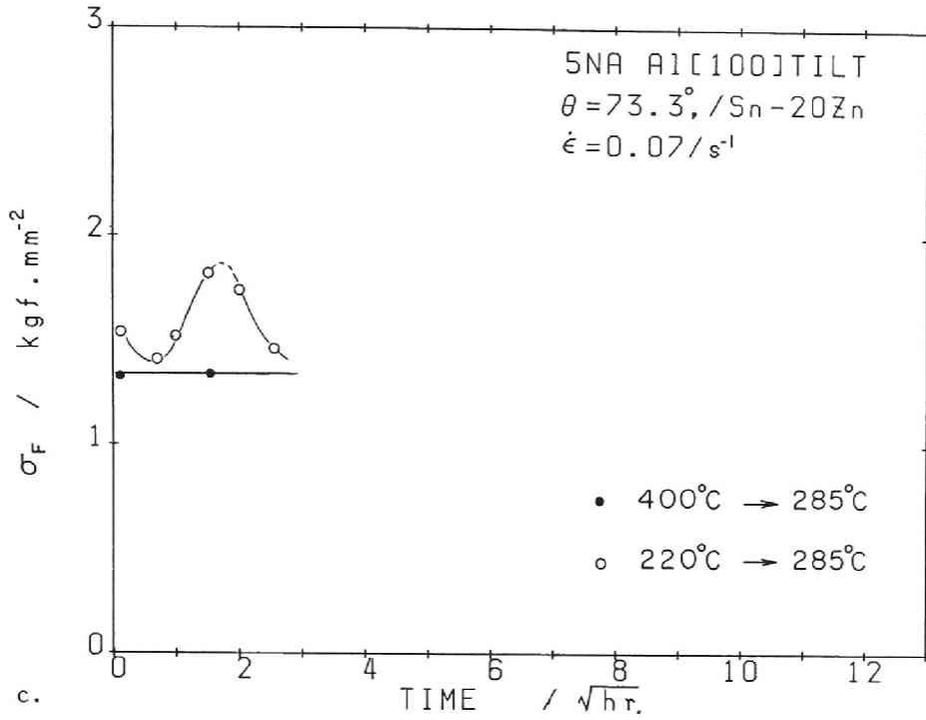


Fig.7-12 continued.

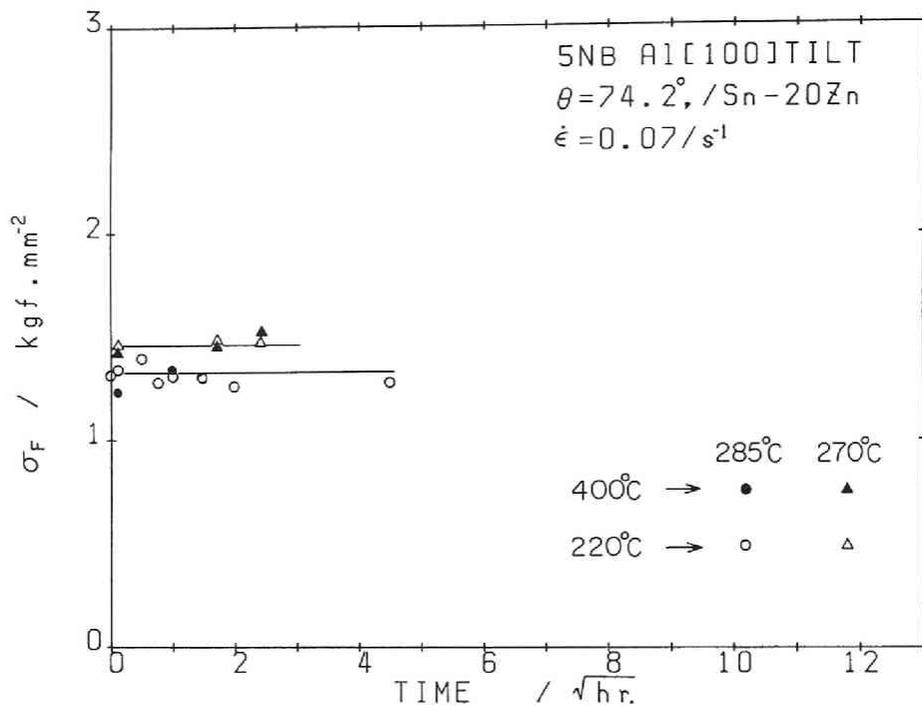


Fig.7-13 σ_F as a function of holding time at 270°C(triangle) and 285°C(circle) after heat treatments at 220°C and 400°C.

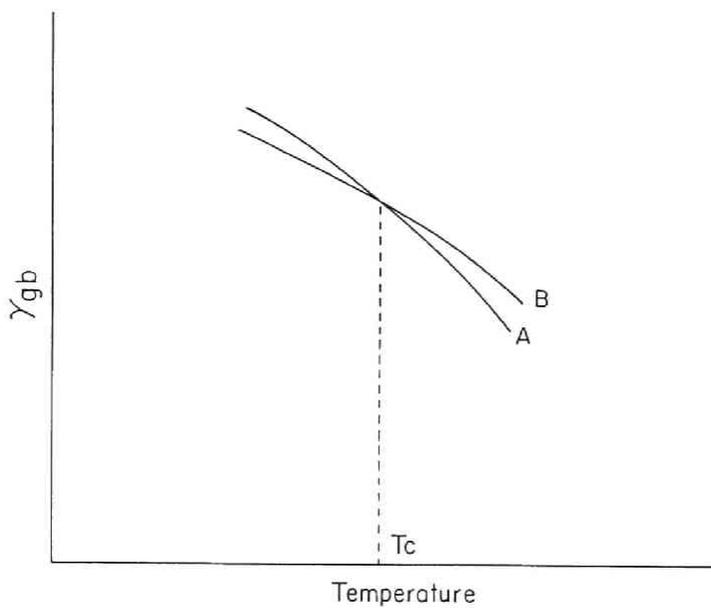


Fig.7-14 γ_{gb} as a function of temperature for grain boundaies with A and B structures .

と Pb に近い温度域である。さらに比較するためには Al の他の温度域での実験が望まれる。エネルギーの変化の方向は Al では 1 つの粒界でも温度により上昇・下降を繰り返している。Pb においても 1 つの粒界はエネルギーの上昇する方向へ他の粒界は下降の方向へ変化しており、Al で見いだされた上昇・下降の変化が存在するものと思われる。Pb の研究を行った Gleiter は温度上昇に対して実験結果をエネルギーの下降のみの変化と考えたがこの解析は間違っており、今回再計算した結果を Table 7-2 に示した。Sn ではエネルギーの階段ができるのではなく、山が見られるにすぎず、Tc は山の中心にあると考えられている。

Gibbs の粒界自由エネルギーは粒界の 2 つの異なった構造に対して 1 次の相変化を考えると Fig. 7-14 に示される [30, 37]。Tc 以下では B の構造が、Tc 以上では A の構造が安定となり、 γ_{gb} の温度変化は Tc 付近で単に勾配を変化させるにすぎない。Sn の結果はこの考え方に近く、Al や Pb の結果はこの考え方とは異なっている。この点より Cahn は Gleiter の結果に疑問をいだいた [52]。固体と液体の間の相変態を考えると、固相と液相の自由エネルギーは温度に対して Fig. 7-14 と同じように表わされるが、固相と液相の表面エネルギーは融点においてその傾きのみを変化させエネルギーの値は連続しているかという点、そうではなくて両者の表面エネルギーは融点において不連続になることが知られている [10]。2 面角により測定された粒界エネルギーは自由エネルギーであり (第 2 章参照)、粒界エネルギーの Tc における変化が不連続であるとする、その熱力学的取扱いはこれからの課題である。粒界エネルギーの温度変化に対してはエントロピーとともに前節で指摘したようにエンタルピー項の温度変化も検討しなければならない。さらに粒界エネルギーは、粒界が生成した時の系全体の自由エネルギーの変化を粒界単位面積当りに換算したものであって、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しなければならない [86]。

粒界エネルギーの温度に対する変化すなわち粒界構造の変化は液体金属から拡散により侵入した Sn, Zn や Al の主な不純物である Cu, Fe, Si により変化せず、これらの元素の実験に使用した濃度の範囲では Al の粒界構造に影響を与えていない。Fe のねじり粒界の構造変化が Fe 中の Au 濃度を増加させることにより生じることから、Al でもさらに大きな溶質濃度や原子半径が Al と異なった溶質の場合に生じる可能性がある。しかしながら、ここで用いた 5NA の試料においては Fig. 7-12 に示したように構造変化に時間遅れが生じることが見いだされた。

McLean は粒界に偏析した溶質濃度 C_b を Langmuir の表面の吸着と同様に考え次式を導いた [66]。

$$C_b = C_{exp} (Q/RT) / (1 + C_{exp} (Q/RT)) \quad 7-9$$

C は粒内の溶質濃度、Q は偏析自由エネルギー、R, T はガス定数と絶対温度である。この式は C_b が C と Q により大きく変化することを示している。Al 中の溶質 Cu の Q を 2300 cal/mol とすると [66]、 $C=0.0002$ のとき 220°C では 400°C に比べて C_b は約 2 倍大きくなる。400°C から 220°C ~ 285°C に温度を下げた時は粒界の溶質濃度は徐々に増加するのに対し、220°C で粒界の溶質濃度が増加したのちに温度を上げた場合には粒界の溶質濃度は急激に変化する。従って、温度を下げた時には直ちにその温度の粒界構造になるのに対し、温度を上げた時には一度その温度の粒界構造に変化した後に、粒界に偏析した溶質元素が粒内に排出される過程が拡散を必要とするため、その過程で粒界構造を変化させていると考えられる。

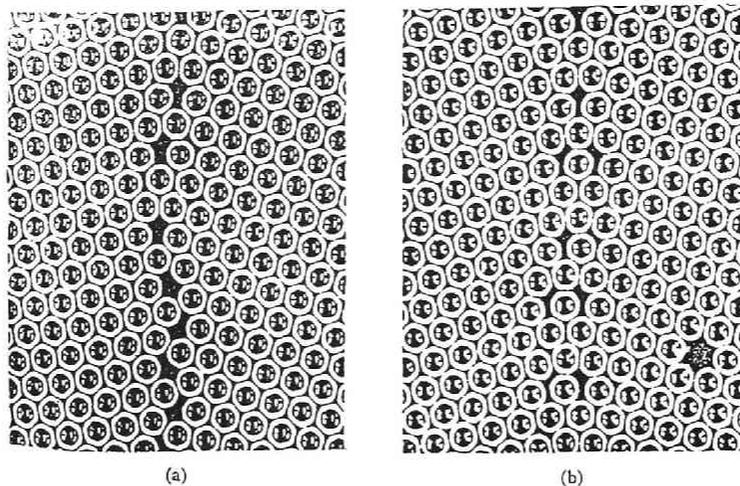


Fig.7-15 Observed [111] tilt boundary structures at , a.low, and b. high temperature in soap bubble raft by Fukushima and Ookawa from Ref. [48].

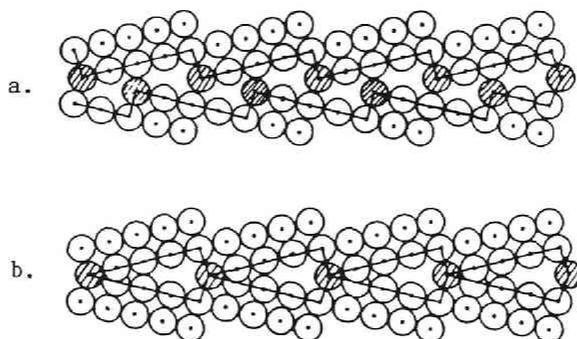
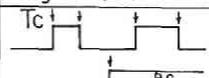
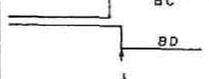


Fig.7-16 Atomic structure of [100] grain boundaries at , a. low, and b. high temperature from Ref.[51,67].

Table 7-2 Transition temperature, T_c , energy change at T_c , $\Delta\gamma_{gb}/\gamma_{gb}$, and γ_{gb} as a function of temperature for Al,Pb, and Sn

	T_c	$\Delta\gamma_{gb}/\gamma_{gb}$	$\gamma_{gb} = f(T)$	Ref.
Al	0.54-0.66 T_m	~ 0.045		present result
Pb	$\sim 0.76T_m$	0.1 \sim 0.4		51
Sn	$\sim 0.95T_m$	~ 0.15		53,54

Fukushima and Ookawa は泡模型によって [111] 傾角粒界が温度と回転角によって粒界構造の変化を生じることを見いだした [48] (Fig. 7-15a, b)。彼らが見いだした低温型と高温型の粒界構造は高温型の原子配列が粒界面に対して鏡面对称になっている粒界構造を示しているのに対し、低温型は両結晶が互いに並進した構造を持っている。その後、Weins らは電子計算機により、[100] 粒界の構造のエネルギーを 0°K で計算し [67]、同様に Fig. 7-16a. の方が図 b. よりもエネルギーが小さいことを見だし Gleiter は図 a. を低温型、図 b. を高温型と考えた [51]。その結果は泡模型の結果と一致している。その他にも電子計算機ではいくつもの他の構造が計算されている [68, 71, 85]。当然、粒界面上の並進ベクトルに対する γ -Surface を明らかにしなければならないがまだ明らかにされていない。Al の粒界エネルギーの変化は一度エネルギーを下げれば次の遷移温度ではエネルギーは上昇する方の変化のみであり、エネルギーの下降あるいは上昇が連続して生じることはない (次節で示す)。降下、上昇のエネルギーの変化の大きさはほぼ等しいことから、おそらく Figs. 7-15, 16 に示したような 2 つの粒界構造があって、その粒界構造に温度上昇と共に順次、遷移温度とともに交互に変化していると思われる。

3.5 結論

Al [100] $\theta=10^\circ\sim 23^\circ$ ねじり粒界の 2 面角、ならびに Al [100] $\theta=71^\circ\sim 75^\circ$ 傾角粒界の 2 面角ならびに粒界破壊応力を温度 210°C \sim 370°C の間で調べた。その結果次のことが明らかとなった。

1. Al [100] ねじり粒界の 2 面角は 210°C \sim 360°C の間で顕著な変化を示さず、固-液界面エネルギー、粒界エネルギー共にこの温度領域で不連続な変化を示さない。
2. Al [100] $\theta=71.5^\circ$ 傾角粒界には 2 面角の値が急激に上昇あるいは下降を示す遷移温度が存在することが見いだされた。
3. Al [100] $\theta=72^\circ\sim 75^\circ$ 傾角粒界の破壊応力は 2 面角で見られたのとほぼ同じ遷移温度で急激に上昇・下降を示した。
4. 2 面角あるいは破壊応力の遷移温度における急激な変化は 1. の結果より粒界エネルギーの変化を示していると考えられる。
5. 粒界エネルギーの変化は不連続で数度以内の狭い温度域で生じていた。
6. 遷移温度は液体金属より Al 粒界へ拡散した Zn, Sn や、Al 中の微量不純物の Fe, Si, Cu によって顕著に影響されない。
7. 異なった粒界構造は温度変化により可逆的に変化する。ただし、粒界に偏析した不純物が多いと構造変化に時間遅れが生じる。

第4節 粒界構造の回転角による変化

4.1 緒言

粒界の電子顕微鏡観察により粒界が粒界転位で構成されていることが明らかになっている [69]。一般の粒界では格子転位の大きさのバーガス・ベクトルを有する粒界1次転位と対応粒界に近い回転角の粒界では1次転位と2次転位が共に存在することが認められている [70]。このような粒界構造は最近「構造単位/転位」モデルで表わされている [71]。このモデルによると粒界構造は2つの基準構造単位の組合せで表わすことができ、数の少ない方の構造が転位部分の構造を表わす。基準構造単位は対応粒界の構造を持つが、どの対応粒界の単位構造を基準とするかは一義的に決めることができない [72]。例えば [100] 傾角粒界を考えると粒界を構成する単位構造の選択によってヒエラルキーを考えることができる。いちばん簡単なモデルは全て小傾角粒界 ($\Sigma 1\theta=0^\circ$, $\Sigma 1*\theta=90^\circ$) の単位構造より成る。次に簡単なモデルは $\Sigma 1$, $\Sigma 1*$ に加えて $\Sigma 5$ の3つの単位構造の $\Sigma 1$ - $\Sigma 5$ 、並びに $\Sigma 5$ - $\Sigma 1*$ の2つの組合せで各回転角の粒界構造が構成される。

このように Σ 値の高い対応粒界の構造を構造単位とすることによって、さらに複雑な粒界構造を考えることができる (詳しくは考察で述べる)。このモデルではどのヒエラルキーの単位構造で粒界が構成されているかを一義的に決めることは現在のところ粒界の高分解観察や電子計算機によるシュミレーションによっても出来ない [87, 88]。

そこで回転角による粒界構造の変化を検討するために前節で述べた温度による粒界構造の変化を利用することを考えてみる。温度による粒界構造の変化は単位構造の異なった粒界では当然異なった温度変化の状態を生じるはずである。この節では Al [100] ならびに [110] 傾角粒界について検討した結果を示す。

4.2 実験方法

用いた Al の純度は 5N クラスであり室温と 4.2°K の電気抵抗比 RRR は 2000~5000 である。これまでに述べた方法により [100] と [110] 対称傾角粒界を有する双結晶を作製した。粒界エネルギーの温度による変化は2面角による方法を用いて測定した。2面角の測定のために Sn-20Zn 液体金属を用いた。2面角の測定の詳しい実験方法は前節までに述べた通りである。実験温度範囲は 210°C~370°C について行った。

4.3 Al [100] 対称傾角粒界

1. 実験結果

2面角 α の測定結果を Fig. 7-17a, b に示す。図 a は $\theta=10^\circ \sim 40^\circ$ の範囲の結果を示している。測定結果は2面角の絶対値よりも遷移温度 T_c の回転角による変化を分かりやすくするために、各回転角ごとに図の上・下に平行移動して示してある。2面角の絶対値は第5章に示した 240°C における値を参照することにより知ることができる。 $\theta=10^\circ$ では 240°C, 260°C 付近に T_c があり、さらに 310°C, 330°C 付近にも T_c がある。 $\theta=10^\circ \sim 25.4^\circ$ の範囲では2面角の温度に対する変化は T_c が異なっているが $\theta=10^\circ$ の場合とほぼよく似た変化を示している。このことは $\theta=10^\circ \sim 25^\circ$ の範囲では共通の粒界構造の変化があることを示唆している。低温側の遷移である T_{cd1} と T_{cu1} の温度間隔は高温側の遷移 T_{cd2} と T_{cu2} のそれに比べて狭い。 θ が大きくなるほど T_c における2面角の変化の大きさは小さくなっている。 $\theta=30^\circ$ 以上では2面角の変化が小さく、もし T_c があっても実験誤差の方が大きく検出することができない。 T_c は θ によって複雑に変化しており特に $\theta=16.9^\circ$ と

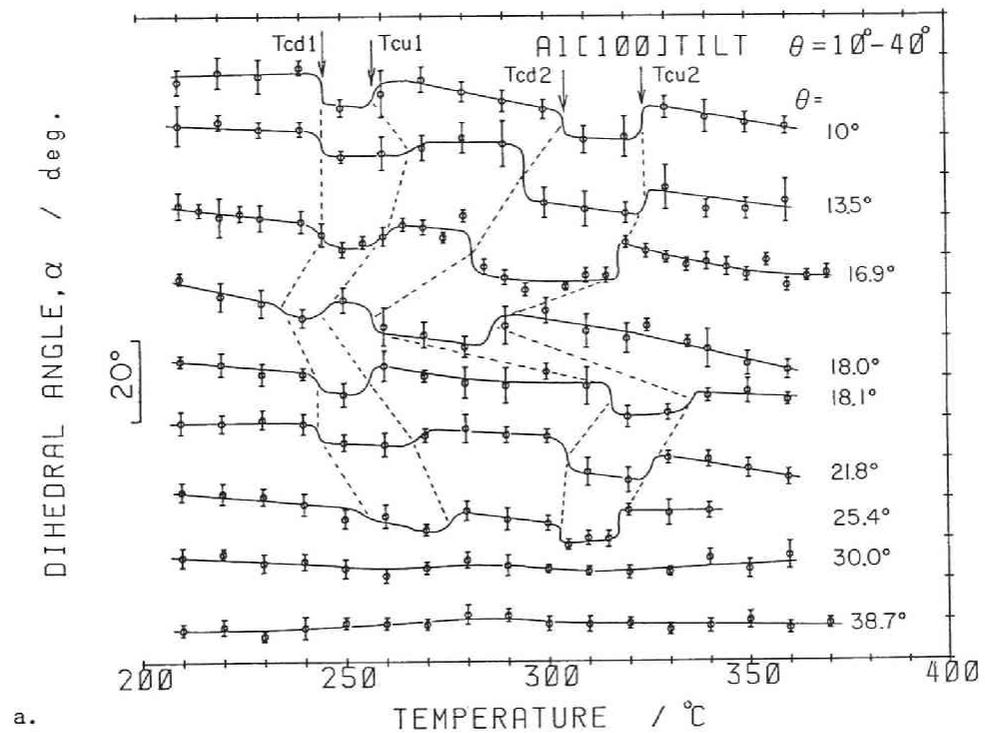
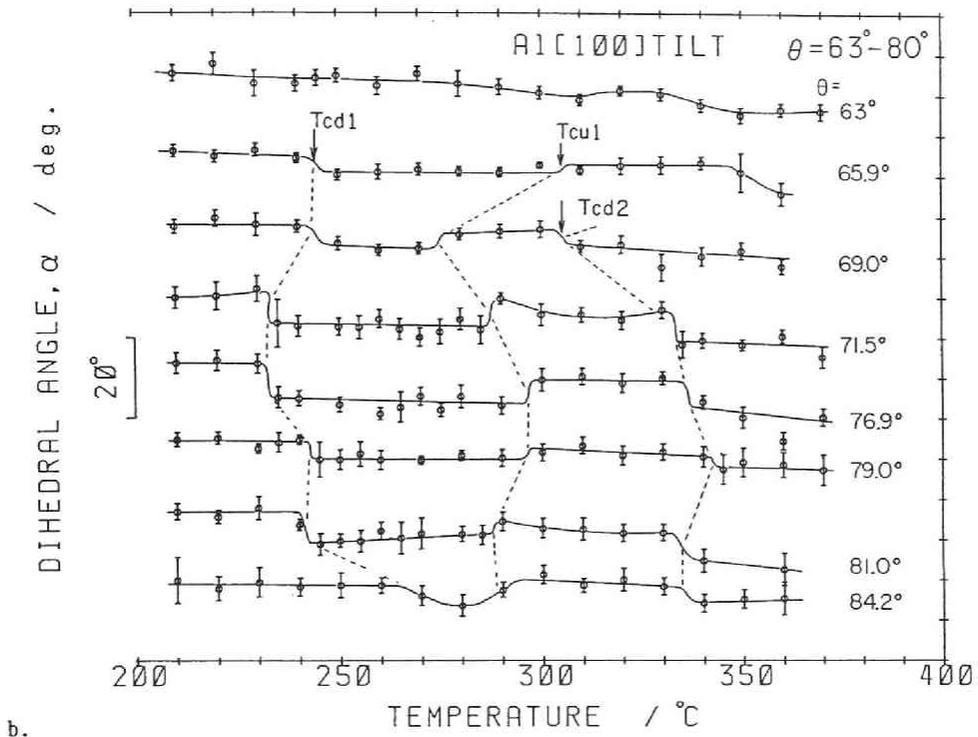


Fig.7-17 Dihedral angle, α , as a function of temperature for, a. $\theta = 10^\circ \sim 40^\circ$ and b. $\theta = 63^\circ \sim 80^\circ$ in Al[100] tilt boundaries.

18.1° の間の変化が大きく、 $\theta=18.0^\circ$ では T_c がかなり低く、 $\theta=18.1^\circ$ では T_c が逆に高くなっている。Fig. 7-17b は $\theta=63^\circ \sim 84^\circ$ の場合の α の測定結果を示している。 $\theta=71.5^\circ$ の結果はすでに前節で示した Fig. 7-6 の結果と同じである。 $\theta=69^\circ \sim 81^\circ$ の間では 2 面角の値が急激に変化する T_c の存在が顕著に見いだされている。この回転角範囲の 2 面角の温度に対する変化の様子はよく似ており、この回転角の範囲では共通の粒界構造の変化を有していることを示唆している。 T_{cd1} は $\theta=10^\circ \sim 25^\circ$ の場合と殆ど変わらないが T_{cu1} は かなり高温側へ上昇しており、しかも低温側の遷移 (T_{cud1} , T_{cd1}) が明確になっている。高温側の遷移 T_{cd2} も $\theta=10^\circ \sim 25^\circ$ に比べて高温側に移っており、 T_{cu2} は存在するとしても 370°C 以上になっていると思われる。 θ が 66° 以下、あるいは 84° 以上になると 2 面角の温度による変化は小さくなっており、もし T_c が存在するとしても実験誤差が大きく見いだすことが出来ない。

$\theta=10^\circ \sim 30^\circ$, $\theta=66^\circ \sim 80^\circ$ のどの回転角の粒界についても温度の上昇に対して、 T_c における 2 面角の変化は上昇の次には下降があり、上昇あるいは下降が連続して生じることはない。

Fig. 7-18 には、Fig. 7-17 示した T_c を回転角に対して整理したものである。 T_c の決定には Fig. 7-17 から分かるように $2.5^\circ \sim 5^\circ\text{C}$ の不確定さがあるが図にはその誤差は記入していない。なお Fig. 7-17 で示していない同様のデータについても付け加えられている。

$\theta=10^\circ \sim 25^\circ$ の範囲では α は共通の温度変化の様子を示したが、 T_c は回転角が大きくなる と上昇する傾向があり、 $\theta=12^\circ \sim 18^\circ$, $18^\circ \sim 25^\circ$ の間で各々そのような傾向が見られる。すなわち $\theta=18^\circ$ 付近では 18° 以下と 18° 以上での T_c の回転角による上昇の傾向が不連続になっている。このことは $\theta=10^\circ \sim 25^\circ$ の回転角の範囲で巨視的に見れば共通の粒界構造の変化を有しているが、さらに微視的に見ると θ に対して T_c の不連続から上記のように回転角を分けることができる。データは少ないが、おそらく $\theta=11^\circ$, 23° 付近にも不連続性があると思われる。これらの境界は $\Sigma 61$ (あるいは $\Sigma 41$)、 $\Sigma 25$, $\Sigma 13$ の対応粒界に近い。

$\theta=65^\circ \sim 84^\circ$ についても巨視的には α の温度に対する変化には共通の様式がある。微視的に見ると T_c は回転角に対して一定していない。データが少なく明確でないが局部的に見ると θ が高角粒界側へ (粒界エネルギーが大きくなる方へ) 小さくなると T_c が高くなるような傾向がある ($\theta=72^\circ \sim 74^\circ$, $74^\circ \sim 81^\circ$)。もし T_c が高角粒界側ほど高くなるとすると $\theta=65^\circ \sim 85^\circ$ では $\theta=10^\circ \sim 25^\circ$ に比べてより多くの不連続な回転角の領域に分けられると思われるのでデータをさらに増やして検討する必要がある。

2. 考察

[100] 傾角粒界では低角粒界から高角粒界まで全ての回転角に渡って 1 次転位の存在が観察されている [73~76]。 $\theta=0^\circ$ 側の 1 次転位のバーガス・ベクトルは転位間隔より求められた場合 $a\langle 100 \rangle$ である。実際の転位構造はまだ電子顕微鏡観察によって明らかにされていないので良く分からないが前章でも述べたように $a\langle 100 \rangle$ は互いに直交した 2 つの $a/2\langle 110 \rangle$ に分解しているか、さらに反応して $a/3\langle 100 \rangle$ と 2 つの $a/6\langle 112 \rangle$ 転位に分解していると考えられている [73]。従って [100] 傾角粒界は基本的には $a/2\langle 110 \rangle$ の転位で構成されていると考えられる。 $\theta=90^\circ$ 側の 1 次転位のバーガス・ベクトルは転位間隔からも粒界構造からも $a/2\langle 110 \rangle$ である [73~76]。

$\theta=10^\circ \sim 25^\circ$, $65^\circ \sim 81^\circ$ には各々共通した粒界構造の変化を持つと考えられる回転角の領域があり、これらは $\Sigma 25$, $\Sigma 13$ などの対応粒界の存在にかかわらず共通している。従って、これらの共通した粒界構造の変化は $\theta=0^\circ$, 90° 側で各々上に述べた 1 次転位に由来する粒界構造の変化を示し

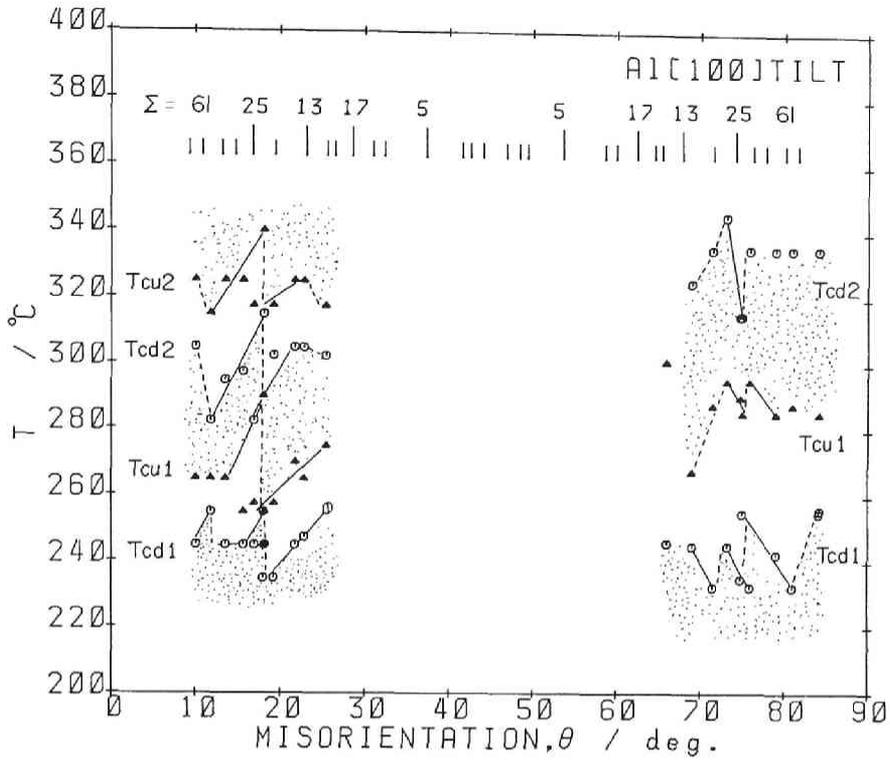


Fig.7-18 Transition temperature, T_c , as a function of θ for Al[100] tilt boundary.

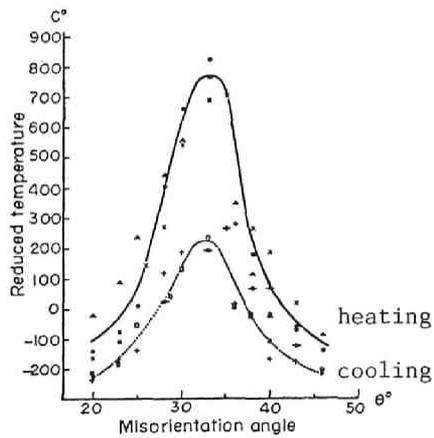


Fig.7-19 Measured [111] tilt grain boundary structure phase diagram, $T - \theta$, in soap bubble raft by Fukushima and Ookawa from Ref. [48].

ていると考えられる。

Fukushima and Ookawa が見いだした泡模型による [111] 傾角粒界の粒界構造の変化を示す T_c は Fig. 7-19 に示す $T-\theta$ 状態図において回転角が高角粒界側へ大きくなるほど T_c が高くなることを示している [48]。実線は加熱時の T_c を、点線は冷却時の T_c である。Al の場合にも Fig. 7-18 に示したように高角粒界へ θ が大きくなると、ある回転角の範囲に限れば T_c は上昇する傾向にあり、泡模型の結果と一致している。泡模型は不純物を含まない場合の結果である。一般に高角粒界ほど低角粒界に比べて不純物を多く含むと考えられるが、Al 中の不純物や Sn, Zn は T_c に顕著な影響を与えていないことから θ が大きくなることによる T_c の上昇は Al 自体の粒界構造に起因していると考えられる。

粒界エネルギーが Fig. 7-14 のように T_c において連続で勾配のみが不連続になると仮定し、異なった構造間の相平衡が成り立つ場合の T_c の熱力学的考察が Maksimova らにより取り扱われている [53, 54, 89]。彼らによると T_c は Read-Shockley タイプの次式で表わされる。

$$\Delta T_c = -(\Omega/\Delta S)E_s \theta (A - \ln \Delta \theta) \quad 7-10$$

$\Delta \theta$ は対応粒界からのずれ角、 ΔS は規則-不規則粒界のエントロピー変化、 Ω, E_s, A はこれまでの表示と同じである。Al のように T_c における変化が不連続な場合には、この式を適用することができない。もし適用するとしても、Fig. 7-18 に示した T_c の変化は現在のデータではむしろ直線にしか近似できず、この式を適用できる状態でない。むしろ、すでに第 2 節で述べたようにエントロピーの他にエンタルピー項の温度変化も考慮した式を考える必要がある。

$\Sigma=5, 13, 17, 25$ など Σ 値の小さい対応粒界では、その回転角の近くの粒界において 2 次転位の存在が見いだされている [70, 77]。2 次転位は 1 次転位の原子配列が 1 部変化して生じたものであるので、2 次転位の形成は 1 次転位の構造を幾分変化させる。従って、2 次転位の量やバーガス・ベクトルによって 1 次転位の構造は変化することになり、それに伴って粒界エネルギーのエントロピー、エンタルピーが変化し対応粒界ごとに T_c が異なってくるのが考えられる。しかしながら、丁度対応粒界の回転角では 2 次転位は存在せず 1 次転位のみとなる。2 次転位の数は対応粒界からのずれ角 $\Delta \theta$ にほぼ比例するので 1 次転位の構造に影響するのはある程度 $\Delta \theta$ が大きい回転角ということになる。あまり $\Delta \theta$ が大きくなると 2 次転位の間隔が小さくなり過ぎて存在の意味がなくなったり隣の対応粒界の 2 次転位も重畳してくる。このような考え方は全ての対応粒界を考慮に入れなければならず現実的でない。なお、次節の [110] 粒界の $\Sigma 3$ 対応粒界ではこのような考え方が有効になってくる。

この問題を解決するためには Sutton and Vitek が考えだした粒界構造の構造単位/転位モデル [71] が有効である。[100] 傾角粒界の電子計算機によるシミュレーションによると [78]、粒界は $\Sigma 1$ ($\theta=0^\circ$)、 $\Sigma 1^*$ ($\theta=90^\circ$)、 $\Sigma 5$ ($\theta=36.87^\circ$)、 $\Sigma 5^*$ ($\theta=53.13^\circ$) の各対応粒界の構造単位より構成されている (Fig. 7-20 [81])。これらの粒界は Favored 粒界と言われ、それ自身の単一の構造単位のみで構成されている。他の粒界は例えば $\Sigma 1$ (D 構造単位) と $\Sigma 5$ (C 構造単位) の CDDCD... のような組合せで構成される。そこにはさらに次のレベルの規則性があり、Fig. 7-20 に示すように対応粒界によって $\Sigma 13$ は CDD (あるいは AB) 周期組合せ、 $\Sigma 37$ あるいは $\Sigma 41$ は CDDD (あるいは AAAB) の周期組合せという規則性を生じ [81]、これらの対応粒界は delimiting 粒界と呼ばれている。Fig. 7-21 は AAAB あるいは AAAB' 構造を有する粒界を示している [78]。これらの delimiting 粒界

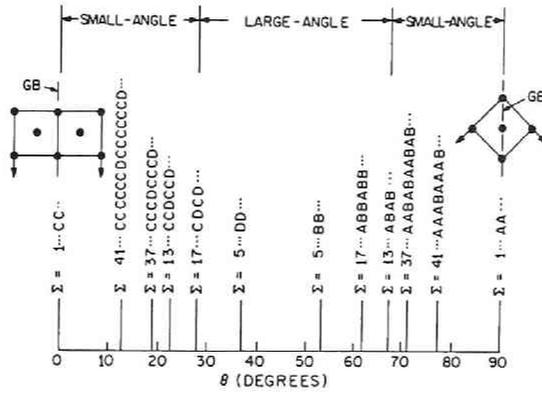


Fig.7-20 Core structure of [001]symmetric tilt boundaries in Cu in terms of structure units by Balluffi from Ref.[81].

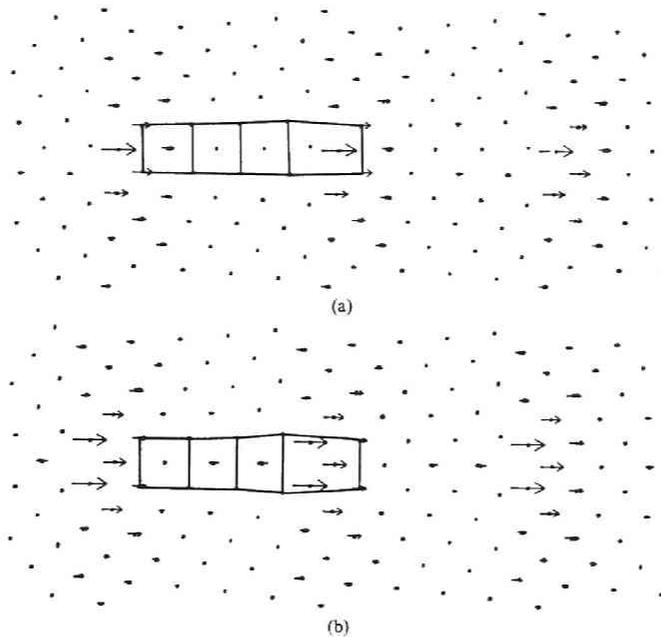


Fig.7-21 The hydrostatic stress field maps of the $\Sigma 41(540)$ boundary. (a) AAAB structure, (b) AAAB' structure by Wang et al. from Ref.[78].

の間の粒界はたとえそれが対応粒界でも $\Sigma 13$ と $\Sigma 37$ の間では CCD と CDDD の適当な比の組合せによって構成される。例えば Penisson らは Mo [100] $\theta=14^\circ$ の電子顕微鏡観察の結果を $\Sigma 25$ と $\Sigma 41$ の構造の組合せで解釈している [83]。

従って、この考え方によると、 $\Sigma 37$ と $\Sigma 13$ の間では CDD と CDDD のみよりなる構造を、 $\Sigma 13$ と $\Sigma 85$ の間では CDDD と CDCDD のみよりなる構造で表わすことができる。しかしながら単純にこのモデルに従うと、例えば $\Sigma 13$ の回転角の両側には共通の CDDD の構造があり $\Sigma 13$ において Tc に不連続を生じない。したがって $\Sigma 13$ の低角度と高角度側で構造が異なっている必要がある。例えば C の部分が異なるとすると $\Sigma 37$ と $\Sigma 13$ の間が CDD と CDDD、一方 $\Sigma 13$ と $\Sigma 85$ の間が FDD と FDDD となる。このように修正した構造単位/転位モデルを考えることが出来る。このような $\Sigma 13$ も delimiting 粒界と呼ぶことにすると、これらの共通の粒界構造の範囲では θ に対して連続した Tc の変化が期待でき、Tc の回転角に対する不連続は delimiting 粒界で生じることになる。Fig. 7-18 の結果からは $\theta=0^\circ$ 側では $\Sigma 25$ 、 $\Sigma 13$ 付近に Tc の θ に対する不連続がありこれらが delimiting 粒界になっていると考えられる。Fig. 7-20 には $\Sigma 1$ と $\Sigma 25$ の間には delimiting 粒界はないが Fig. 7-18 は $\Sigma 61$ ($\theta=10.4^\circ$ 、あるいは $\Sigma 41$ ($\theta=127^\circ$)) 付近にも delimiting 粒界がある可能性があることを示している。

粒界の構造を計算機シミュレーションによって求めるとき、どの構造が最も安定かを定めることは難しく、例えば $\Sigma 5$ では C と C' のエネルギーの良く似た2つの構造単位が考えられている。Fig. 7-22 には C と C' の2つの粒界構造を示す [78]。両者は粒界近傍の原子位置のみが異なっており、互いに両結晶は並進していない。 0°K のエネルギーは幾分 C の方が低い。2面角の温度依存性で述べたように2面角の下降あるいは上昇が引続く Tc において連続して生じることはなく、下降と上昇が交互に生じている。このことは、おそらく2種類の粒界構造があり、その粒界構造を Tc ごとに繰り返しているものと思われる (Fig. 7-23)。Fig. 7-18 のハッチの領域と白地の領域は各々共通の構造が期待される領域である。実際の構造変化が Fig. 7-22 の C と C' の間で生じている様な並進はせずに粒界部分のみの構造変化を生じているのか、あるいは泡模型の結果から期待される Fig. 7-15, 16a, b のような並進による構造変化なのかは電子顕微鏡による直接観察の結果を待たなければならない。

3. 結論

A1 [100] 傾角粒界について粒界エネルギーの温度による変化を2面角によって測定した。粒界エネルギーの急激な変化を示す遷移温度 Tc が回転角によってどのように変化するかを検討し、次のことが明らかとなった。

- 1) 粒界エネルギーの Tc における上昇・下降を示す変化のパターンが共通している回転角の領域が存在した。この回転角の領域は $\theta=10^\circ\sim 25^\circ$ と $65^\circ\sim 80^\circ$ の2つに分けられ後者の Tc は前者に比べて高い。そのため $\theta=90^\circ$ 側の Tcu2 は実験した温度範囲には存在しない。
- 2) 共通した Tc の変化は回転角の範囲が $\Sigma 25$ 、 $\Sigma 13$ などの対応粒界を越えて存在していることから、1次転位による粒界構造の変化を表わしてしる考えられる。
- 3) Tc は回転角が高角粒界になるほど高くなる傾向があり、対応粒界において不連続となった。
- 4) 不連続となる対応粒界間の回転角の範囲は共通の粒界構造を持つと考えられ、 $\theta=10^\circ\sim 25^\circ$ では $\Sigma 25$ と $\Sigma 13$ がその境界を表わす粒界と考えられる。一方、 $\theta=65^\circ\sim 80^\circ$ では数多くの不連続があるが少なくとも $\Sigma 25$ はその境界を表わす境界の1つと考えられる。

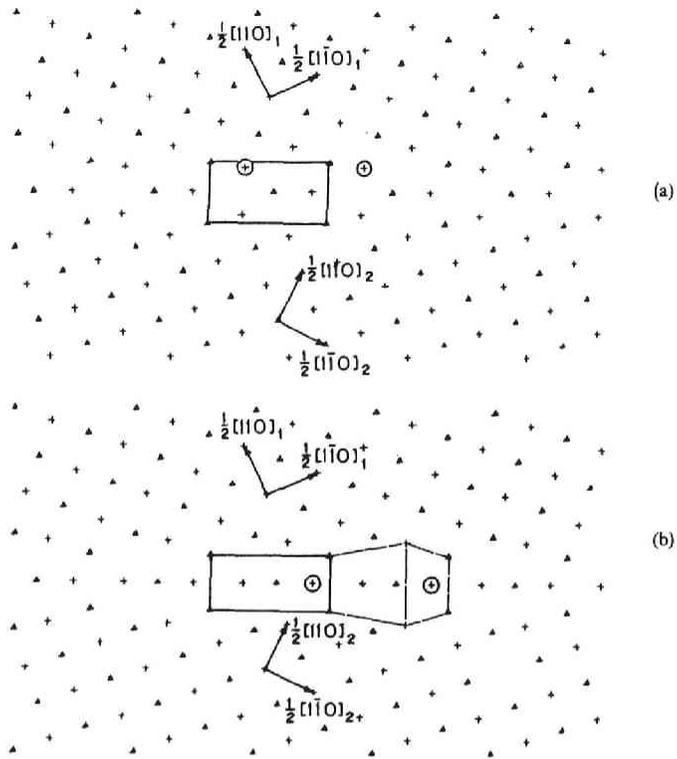


Fig.7-22 $\Sigma 5(310)$ boundary. (a) C structure, (b) C' structure by Wang et al. from Ref [78].

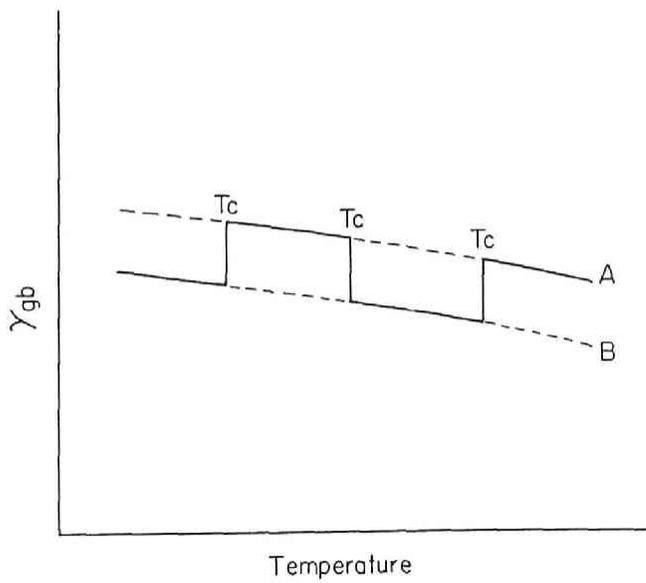


Fig.7-23 Grain boundary energy as a function of temperature for A and B structures.

4.4 Al[110]対称傾角粒界

1. 実験結果

Fig.7-24a-e は Al{110}傾角粒界について、2面角の温度による変化を示している。図a は $\theta=10^\circ\sim 45^\circ$ の回転角の場合であり、前節で示した [100]傾角粒界の場合と同じく Tc において2面角の急激な上昇あるいは下降を示している。Tcd1, Tcu1, Tcd2についてはその存在が明確であるが、Tcu2 についてははっきりしていない。 $\theta=10^\circ\sim 45^\circ$ において Tcu2 を除き α の温度に対する変化はほぼ同じパターンを示している。

図b は $\theta=52^\circ\sim 75^\circ$ の場合を示している。 $\theta=52^\circ\sim 63^\circ$ では図a の $\theta=10^\circ\sim 45^\circ$ と異なり、Tcu1 と Tcd2 が存在していない。さらに回転角が大きくなり $\theta=66^\circ\sim 74^\circ$ では再び Tcu1, Tcd2 が現われている。なお $\theta=70.5^\circ$ は深いカスプを生じる $\Sigma 3(111)$ の対応粒界である。

図c は $\theta=75^\circ\sim 112^\circ$ の場合を示している。 $\Sigma 3(111)$ の対応粒界に回転角に近い $\theta=75^\circ\sim 85^\circ$ の範囲では $\theta=66^\circ\sim 74^\circ$ と同じ α の変化のパターンを示している。 θ がさらに $\Sigma 3$ 対応粒界から離れると $\theta=52^\circ\sim 63^\circ$ と同じく α の変化が小さくなり Tcu1, Tcd2 が明確に現われなくなっている。

図d,e は $\theta=115^\circ\sim 135^\circ$ と $135^\circ\sim 170^\circ$ の場合を示しており、全ての回転角に渡り、Tcd1, Tcu1, Tcd2, Tcu2 が明確に現われており、これらの回転角における α の変化は全て共通している。 $\theta=129.4^\circ$ は $\Sigma 11$ の深いカスプを生じる対応粒界に相当しているが、それに近い回転角でも α の変化は他の粒界と同じように生じている。ただし Tc の回転角による α の変化は $\Sigma 3(111)$ 対応粒界と異なり $\Sigma 11$ の対応粒界付近でも大きい。

Fig.7-25 は Fig.7-24 で求められた Tc を回転角に対して整理した T- θ 状態図である。 $\theta=10^\circ\sim 45^\circ$ の領域は共通した α の温度変化のパターンを示している。これと同じ変化を示す領域は $\theta=65^\circ\sim 85^\circ$ の $\Sigma 3(111)$ $\theta=70.5^\circ$ の対応粒界に近い回転角である。ただし、Tcu1, Tcd2 は $\theta=10^\circ\sim 45^\circ$ に比べてかなり高くなっている。 $\Sigma 3(111)$ $\theta=70.5^\circ$ 対応粒界から 5° あるいは 15° 以上離れた $\theta=45^\circ\sim 65^\circ$ と $\theta=85^\circ\sim 110^\circ$ の領域では Tcd1 を除いて α の温度に対する変化は明確に現われていない。 $\theta=110^\circ\sim 170^\circ$ の領域も共通した α の温度に対する変化を示す領域と考えられる。

Tc は θ が高角粒界のエネルギーが大きくなる角度の方へ変化すると (Fig.5-1 参照)、高くなり、この現象は [100] 粒界よりも明確に現われている。Tc の回転角による変化は連続的でなく $\theta=10^\circ\sim 45^\circ$ では $\Sigma 33(\theta=10.0^\circ)$ 、 $\Sigma 27(\theta=31.7^\circ)$ で不連続になっており、 $\theta=65^\circ\sim 85^\circ$ では $\Sigma 3(\theta=70.5^\circ)$ 、 $\Sigma 81(\theta=77.8^\circ)$ で、 $\theta=85^\circ\sim 130^\circ$ では $\Sigma 17(\theta=93^\circ)$ 、 $\Sigma 3(119.4^\circ)$ 、 $\Sigma 33(\theta=121.5^\circ)$ 、 $\Sigma 11(129.4^\circ)$ で、 $\theta=130^\circ\sim 170^\circ$ では $\Sigma 9(\theta=141.3^\circ)$ あるいは $\Sigma 27(\theta=148.8^\circ)$ で不連続となっている。 $\theta=165^\circ$ と 170° の間の不連続は変化が大きすぎ、どの Tc 同志をつなぐかを定めるためにはこの間の θ についてのデータが必要である。

2. 考察

Fig.7-26 に [110]傾角粒界の2面角の測定値を再掲する。図より $\theta=0^\circ\sim 30^\circ$ の範囲は $\theta=0^\circ$ 側の小角粒界の延長にあり、 $\theta=0^\circ$ 側の1次転位の構造よりなる領域と考えられる。同様に $\theta=150^\circ\sim 180^\circ$ の範囲は $\theta=180^\circ$ 側の小角粒界の延長にあり $\theta=180^\circ$ 側の1次転位の粒界構造を持つものと考えられる。図からは $\Sigma 3(70.5^\circ)$ 、 $\Sigma 11(129.4^\circ)$ に深いカスプがあり、エネルギーのみからは $\theta=30^\circ\sim 150^\circ$ の範囲の1次転位の構造を決めることはできない。

[110]傾角粒界の1次転位のバーガース・ベクトルは $\theta=0^\circ$ 側が $a/2\langle 110 \rangle$ 、 $\theta=180^\circ$ 側は名目

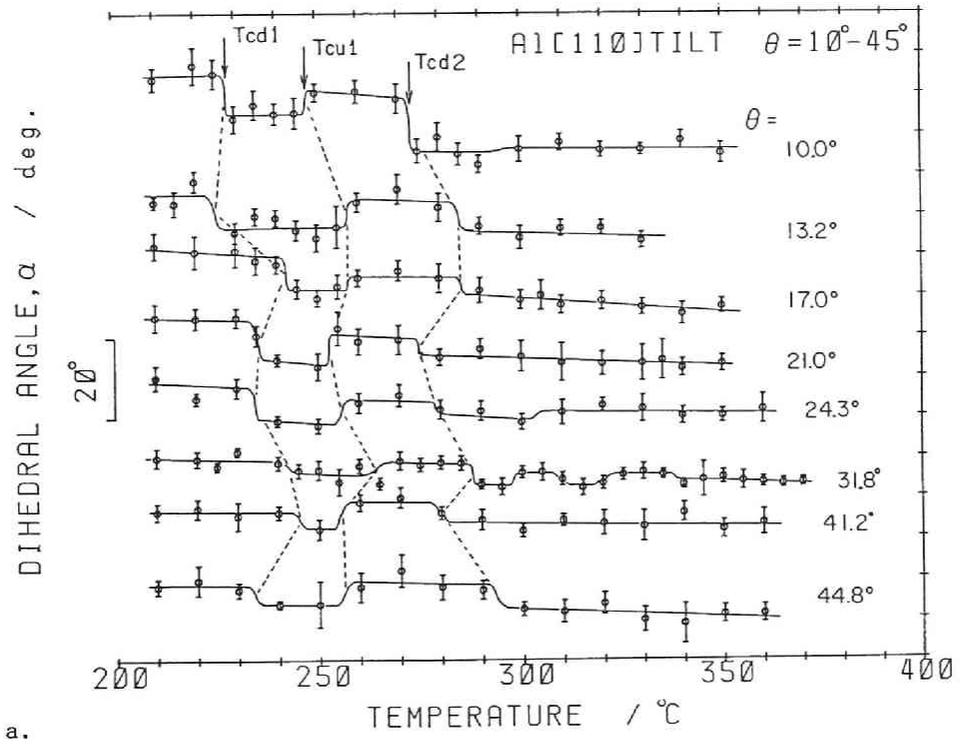
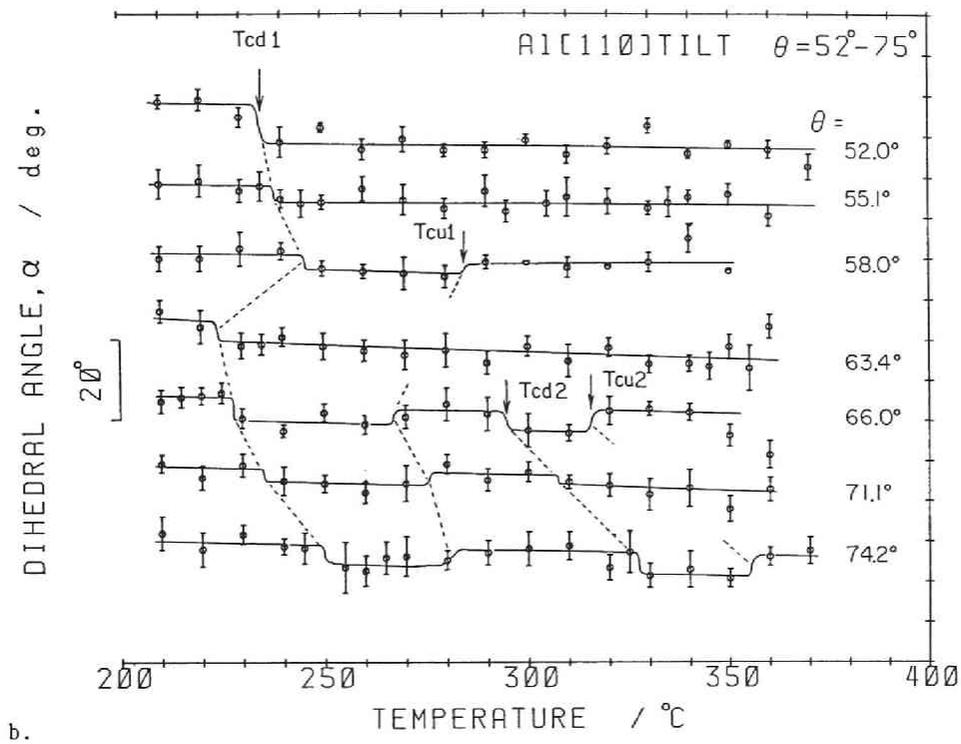


Fig.7-24 Dihedral angle, α , as a function of temperature for, a. $\theta = 10^\circ \sim 45^\circ$ and b. $\theta = 52^\circ \sim 75^\circ$, c. $\theta = 75^\circ \sim 112^\circ$, d. $\theta = 118^\circ \sim 135^\circ$, and f. $\theta = 135^\circ \sim 170^\circ$ in Al[110] tilt boundaries.

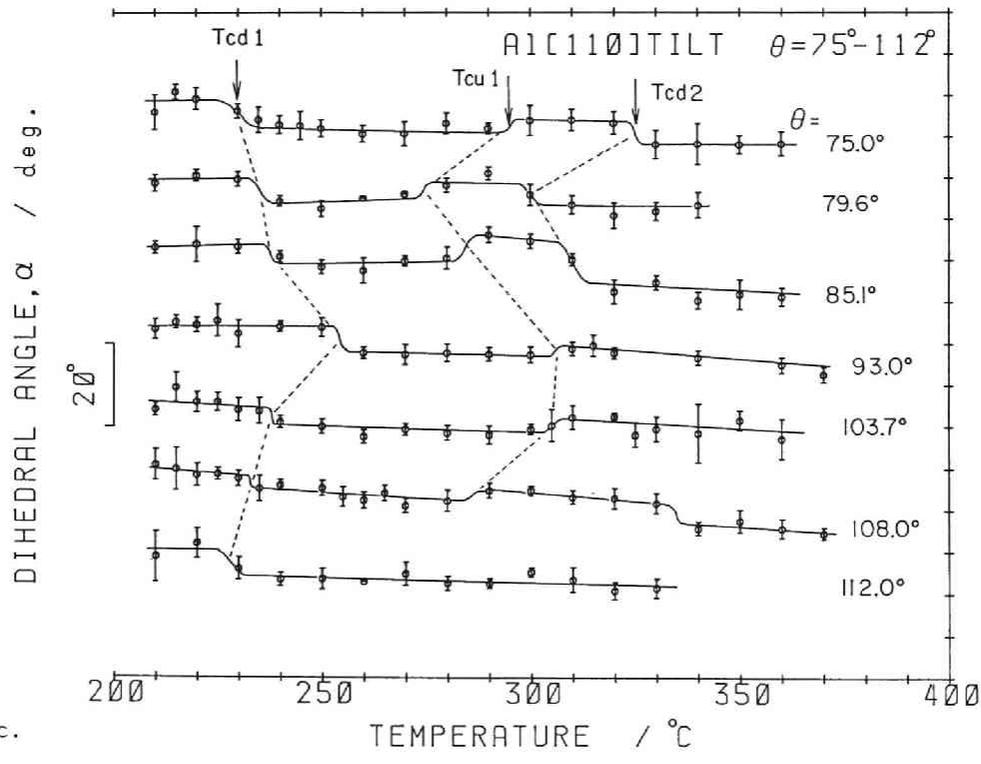
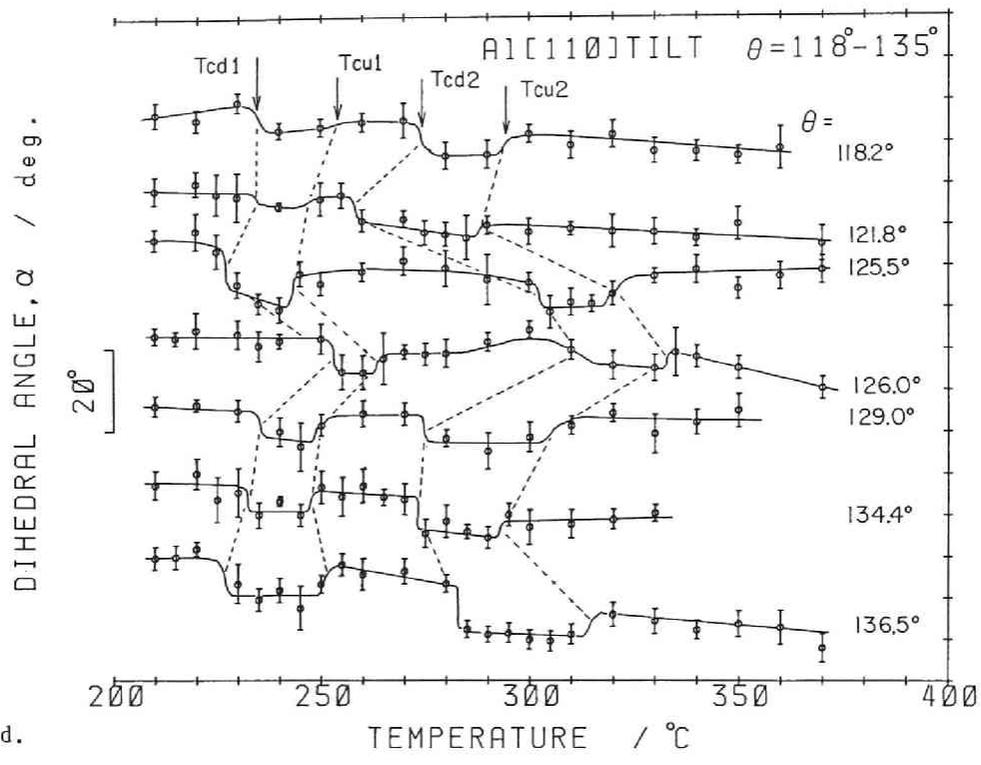


Fig.7-24 -continued

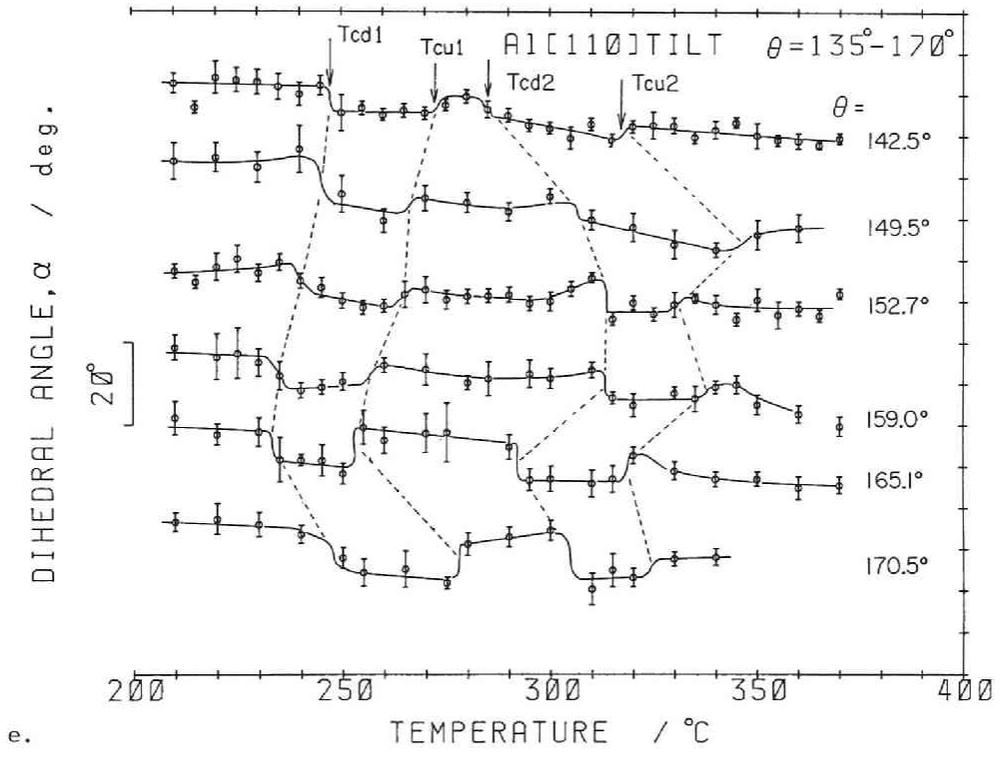


Fig.7-24 -continued.

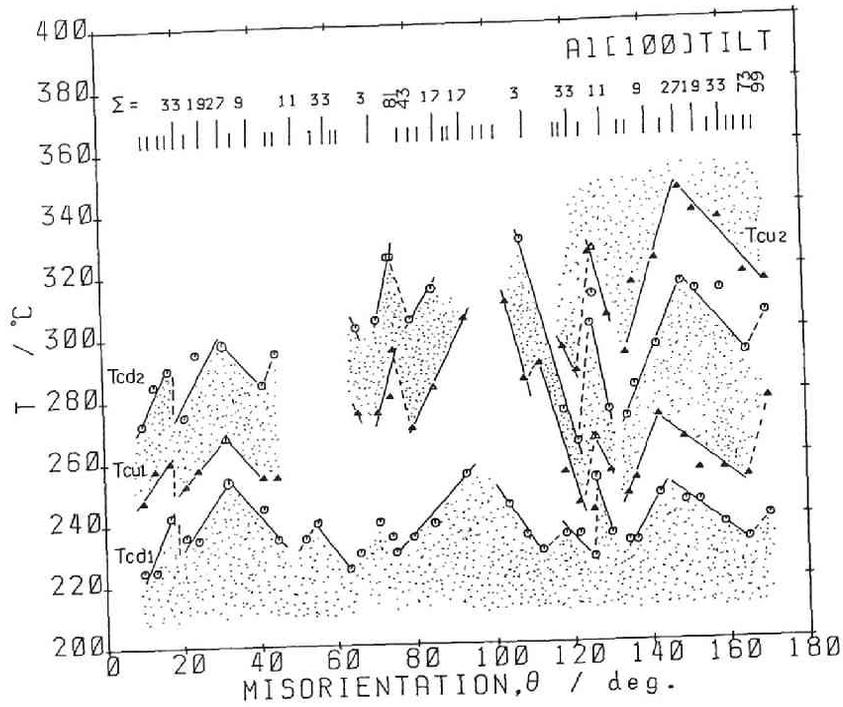


Fig.7-25 Transition temperature, T_c , as a function of θ for Al[110] tilt boundary.

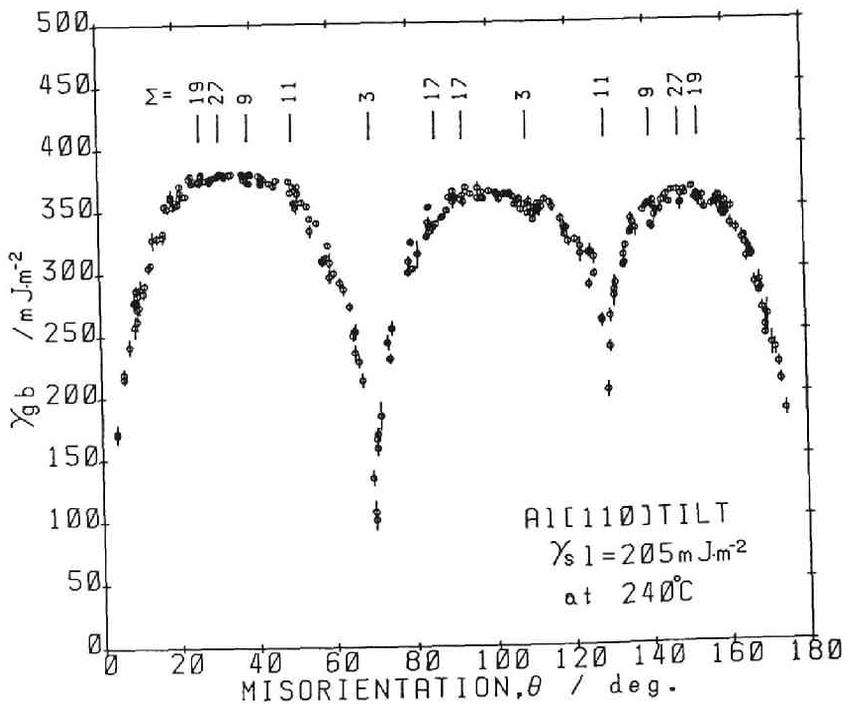


Fig.7-26 Grain boundary energy as a function of θ for Al [110] tilt boundary from Fig.5-20.

上は $a\langle 100 \rangle$ であるが電子顕微鏡観察によるとこの粒界は粒界面から 60° 傾いた 2 組の $a/2\langle 110 \rangle 60^\circ$ 転位で構成されている [79]。この後者の結果については前の章でこれを支持する結果を示した。なおこの各々のバーガス・ベクトルを持つ1次転位の存在する回転角範囲は分かっていない。

Fig. 7-24, 25 に示したように、 α の温度による変化の特徴が共通した回転角の領域は $\theta = 45^\circ \sim 65^\circ$ 、 $\theta = 85^\circ \sim 110^\circ$ を除いて、全ての回転角に渡って見られる。その領域は $\theta = 10^\circ \sim 45^\circ$ 、 $65^\circ \sim 85^\circ$ 、 $110^\circ \sim 170^\circ$ の3つに分けられる。この3つの領域の変化の特徴は T_{cu2} を除いてかなりよく一致していることと、この領域が対応粒界の存在を越えた広い範囲に渡っていることから、1次転位に基づき粒界の基本的な構造の構造変化を反映したものと考えられる。

従って、 $\theta = 10^\circ \sim 45^\circ$ の範囲は $a/2\langle 110 \rangle 90^\circ$ 転位を1次転位とする粒界構造を有しており、一方 $\theta = 110^\circ \sim 170^\circ$ の範囲は $\Sigma 11 (129.4^\circ)$ 対応粒界の深いカスプが存在するにも係わらず $\Sigma 11$ を越えて $\theta = 180^\circ$ 側の $a/2\langle 110 \rangle 60^\circ$ 転位を1次転位とする粒界構造を有していることを示している。

$\Sigma 11$ 対応粒界が名目の $a\langle 100 \rangle$ 転位間隔を持っていることは $\Sigma 11$ の高分解能電子顕微鏡観察 [80] や計算機シミュレーションにより明らかになっている [71] (第5章 Figs. 5-41, 42 参照)。この計算によると $\Sigma 11$ のカスプにある $\Sigma 139 (\theta = 137.8^\circ)$ 対応粒界でも平均の間隔が公式上の $a\langle 100 \rangle$ の1次転位と $2a/11\langle 113 \rangle$ の2次転位が重畳した粒界構造であることが明らかになっている (後で述べるが、この粒界を Sutton and Vitek は $\Sigma 27$ の2つの B 構造と $\Sigma 11$ の1つの A 構造から成り立っていると考えた)。

Fig. 7-26 に見られるように $\Sigma 3 (\theta = 70.5^\circ)$ には深いカスプが生じている。その近傍の回転角では1次転位の数は減少し、バーガス・ベクトル $a/3\langle 111 \rangle$ の $\Sigma 3$ の2次転位が1次転位に重畳した構造を持っている (第5章ですでに述べた)。2次転位の数は対応粒界からのずれ角 $\Delta\theta$ に比例するので $\Sigma 3$ 対応粒界の近傍の回転角では多くない。従って、 $\Sigma 3$ 対応粒界の近傍では深いカスプに伴って1次転位の数も減少するけれども1次転位の特徴が残っていると思われる。実際 Figs. 7-24, 25 に見られるように、この回転角では α の変化に T_c における急激な上昇・下降が存在している。この変化は T_c が高くなっているだけで $\theta = 10^\circ \sim 45^\circ$ における α の変化と共通した特徴を持っていることから1次転位の構造変化を表わしているものと考えられる。 T_{cu1} と T_{cd2} が高くなる傾向があることは $\Sigma 3$ 対応粒界の $b = a/3\langle 111 \rangle$ 、2次転位の存在に起因していると考えられる。

一方 $\theta = 45^\circ \sim 65^\circ$ 、 $85^\circ \sim 110^\circ$ の範囲では α の変化は小さくなっており、 T_{cu1} 、 T_{cd2} が明確に現われていない。このことは次のように考えられる。この領域は $\Sigma 3$ 対応粒界からのずれ角 $\Delta\theta$ が $5^\circ \sim 10^\circ$ 離れたほぼ対称な回転角にあり、 $\Sigma 3$ 対応粒界からのずれ角が大きくなると共に1次転位の数も増えるが、 $b = a/3\langle 111 \rangle$ 、2次転位の数も増え、 $b = a/3\langle 111 \rangle$ 、2次転位の効果として T_{cu1} 、 T_{cd2} が測定温度範囲より高くなったか、あるいは $\theta = 85^\circ \sim 110^\circ$ のように α の変化が小さくなったものと思われる。 $\theta = 85^\circ \sim 110^\circ$ では $\theta = 45^\circ \sim 65^\circ$ と異なり α の変化が小さいにもかかわらず T_{cu1} が現われていることから $\theta = 45^\circ \sim 65^\circ$ と $85^\circ \sim 110^\circ$ の間では1次転位のバーガス・ベクトルが異なっている可能性がある。このように考えると、 $\theta = 0^\circ \sim 70.5^\circ$ の範囲は $a/2\langle 110 \rangle$ の 90° 転位が1次転位になっており、一方 $\theta = 70.5^\circ \sim 180^\circ$ では $a/2\langle 110 \rangle 60^\circ$ 転位が1次転位になっている可能性がある。

共通の α の変化の特徴を示す領域でも T_c は回転角によって変化し、Fig. 7-25 の粒界エネルギーの θ による変化を参考にすると、 T_c は θ が粒界エネルギーが大きくなる方向へ変化するとき上昇する傾向があり、上昇は θ の変化に対して単調でなく対応粒界において不連続になっている。対応粒界の連続となっている区間は同一の粒界構造と考えられるので、不連続になる回転角の対応粒界は $[100]$ 粒界と同じ考え方により delimiting 粒界と考えられる。

Al [110] 粒界を構造単位/転位モデルで記述するためには上で述べた delimiting 粒界以外に favored 粒界を求めなければならない。favored 粒界を Table7-3 のように対応粒界で示すとクラス 1 から無限のヒエラルキーを考えることができる。クラス 1 は $\Sigma 1$ と $\Sigma 1^*$ のみの構造単位から構成され、クラス 2 は $\Sigma 1, \Sigma 3 (70.5^\circ), \Sigma 1^*$ の 3 つの構造単位で構成される。クラス 3 では $\Sigma 1, \Sigma 3 (70.5), \Sigma 1^*$ に $\Sigma 11$ を合わせて 4 つの構造単位で構成される。Sutton and Vitek は $\theta = 129.4^\circ \sim 180^\circ$ について $\Sigma 11, \Sigma 27, \Sigma 1$ を構造単位とする粒界構造を考えた [71]。

Table 7-3 Hierarchy of the structure unit/dislocation model of grain boundary structure

Class	Favored Boundary					
1	$\Sigma 1$					$\Sigma 1^*$
2	$\Sigma 1$		$\Sigma 3$			$\Sigma 1^*$
3	$\Sigma 1$		$\Sigma 3$	$\Sigma 11$		$\Sigma 1^*$
.			.			
.			.			
k	$\Sigma 1$	$\Sigma 27$	$\Sigma 3$	$\Sigma 11$	$\Sigma 27$	$\Sigma 1^*$
.			.			
.			.			

例えばクラス3の粒界構造を考えると $\Sigma 3 \sim \Sigma 11$ の回転角範囲では $\Sigma 1 \sim \Sigma 3$ あるいは $\Sigma 11 \sim \Sigma 1^*$ と異なり $\Sigma 3$ と $\Sigma 11$ の構造単位のみで粒界が構成されるので $\Sigma 1$ あるいは $\Sigma 1^*$ の構造単位によるエネルギーの温度変化の特徴を示さなくなるはずである。従って、Al [110] 粒界の実験結果からはクラス3以上のクラスの可能性はない。クラス2では $\Sigma 3$ の近くの回転角では $\Sigma 3$ の構造単位によるエネルギーの温度変化の特徴を示さなければならないが、むしろ $\Sigma 3$ 近くの回転角でもすでに述べたように $\Sigma 1$ の構造単位の温度によるエネルギー変化の特徴が見られた。従って、Al [110] 粒界はクラス1の構造単位で構成されていることが分かる。以上より求められた favored 粒界と delimiting 粒界を Table7-4 に示す。

Delimiting 粒界における $\Sigma 1$ と $\Sigma 1^*$ の組合せ構造単位については電子計算機による計算結果の解析が必要である。 $\Sigma 27 (\theta = 31.5^\circ, 148.5^\circ)$ 、 $\Sigma 17 (\theta = 93.3^\circ)$ については Fig.7-25 に見られるように単に2つの $T_c - \theta$ の曲線の交点であり、これらの対応粒界が delimiting 粒界になるかどうかは、さらにこの対応粒界の近くの回転角について実験が必要である。しかしながら、これらの対応粒界は $\gamma - \theta$ 曲線の頂上にあたり、その前後の回転角でエネルギーが小さくなることから、やはり delimiting 粒界と考える方が妥当であろう。() で示したものはさらに検討が必要なものである。

遷移温度 T_{cu2} は $\theta = 0^\circ$ 側の $a/2 \langle 110 \rangle 90^\circ$ 転位で構成された $\theta = 10^\circ \sim 45^\circ$ の範囲では明確に見られなかった。一方、公式上の $a \langle 100 \rangle$ 転位で構成された $\theta = 110^\circ \sim 170^\circ$ の範囲では明確に見いだされた。この現象は Al [100] 傾角粒界でも同様の現象が認められ、 $\theta = 0^\circ$ 側の名目上の $a \langle 100 \rangle$ 転位で構成された $\theta = 10^\circ \sim 25^\circ$ の範囲で T_{cu2} が認められたのに対し $\theta = 90^\circ$ 側の $a/2 \langle 110 \rangle 90^\circ$ 転位では実験温度の範囲で T_{cu2} が認められていない。これらのことより、 T_{cu2} が $210^\circ \sim 370^\circ C$ の温度範囲

外にあるか、あるいは消滅したものが $a/2\langle 110 \rangle 90^\circ$ 転位の構造変化の特徴と思われる。但し、 T_c は Al[100]では Al[110]に比べて高くなっている。一方、 T_{cu2} が認められる構造変化をする粒界は公式上の $a\langle 100 \rangle$ 転位で構成された粒界である。Al[110]の公式上の $a\langle 100 \rangle$ 転位は、2組の $a/2\langle 110 \rangle 60^\circ$ 転位に分解していることが分かっている [79]。以上の結果より Al[100]の $\theta=0^\circ$ 側の粒界構造も $a\langle 100 \rangle$ 転位は 2組の $a/2\langle 110 \rangle$ 転位から構成されている可能性がある。

Table 7-4 Modified favored and delimiting boundaries in [100]Al boundary

θ (deg)	Favored Boundary	Delimiting Boundary
0	$\Sigma 1$	
10.6		$\Sigma 33$
31.6		$\Sigma 27$
(50.4)		($\Sigma 11$)
70.5		$\Sigma 3$
77.9~80.7		$\Sigma 81$ or $\Sigma 43$
93.3		$\Sigma 17$
119.5		$\Sigma 3$
121.1		$\Sigma 33$
129.4		$\Sigma 11$
148.3		$\Sigma 27$
(166.4~168.3)		($\Sigma 73$ or $\Sigma 99$)
180	$\Sigma 1^*$	

3. 結論

Al[110]傾角粒界について粒界エネルギーの温度による変化を2面角によって測定した。粒界エネルギーの急激な変化を示す遷移温度 T_c が回転角によってどのように変化するかを検討し、次のことが明らかとなった。

- 1) 2面角の温度変化の特徴が共通な回転角の領域は $\theta=10^\circ \sim 45^\circ, 65^\circ \sim 85^\circ, 110^\circ \sim 170^\circ$ の3つの領域に分けられた。前者2つの領域の2面角の温度変化の特徴が良く似ていることから、 $\Sigma 3$ ($\theta=70.5^\circ$) の対応粒界である $\theta=65^\circ \sim 85^\circ$ の回転角領域も $\theta=10^\circ \sim 45^\circ$ と同一の粒界構造から成り立っていると考えられる。従って、全ての回転角の領域は1次転位で基本的に構成されていると考えられる。 $\theta=110^\circ \sim 170^\circ$ は $\Sigma 11$ ($\theta=129.5^\circ$) の深いカスプを生じているがこの領域の粒界構造も基本的には1次転位で構成されている。
- 2) T_c は粒界エネルギーが大きくなる回転角の方向に高くなる傾向があり、その上 T_c の θ に対する変化は $\Sigma 33, \Sigma 27$ などの対応粒界で不連続となった。
- 3) 以上の結論に粒界の構造単位を修正して適応すると favored 粒界は $\Sigma 1, \Sigma 1^*$ であり、delimiting粒界は $\Sigma 3, \Sigma 11, \Sigma 33, \Sigma 27$ などの対応粒界となり粒界構造に対する間接的ではあるが知見

が得られる。

- 4) α の温度による変化の特徴は [100] ならびに [110] 傾角粒界の {100}s 粒界同志と、{110}s 粒界同志は各々よく似ており、各々共通した粒界構造の変化を示すと考えられる。

第5節 総論

液体金属と Al の界面に形成される粒界溝の2面角を測定することにより、任意の粒界のエネルギーの温度変化率の測定が可能になった。この方法により粒界構造の変化を反映していると思われる粒界エネルギーの遷移現象を見いだすことができた。さらに、この現象を利用して粒界構造の回転角による変化を検討する方法は間接的ではあるが、電子計算機シミュレーションや高分解能観察では得ることの出来ない情報を得ることができた。

このような成果の反面、粒界エネルギーの絶対値を知るためには固-液界面エネルギー γ_{sl} の絶対値を正しく知る必要があるがその推定には不確定な要素が残されている。液体金属を用いているために、用いる液体金属によって実験出来る温度範囲に制限があり、下は液体金属の融点、上は再現性よく粒界溝の出来る温度である Sn では 500°C、Sn-20Zn では 350°C 付近に限られる。用いた液体金属は Al 中に拡散するため、溶質元素がどのように影響するか明らかにしておく必要がある。

以上の共通した事柄以外に次のようなこれからの問題あるいは十分な検討が出来なかった問題が残されている。

粒界エネルギーの温度変化率について、

1. 対応粒界と一般粒界の温度変化率の違いを明らかにする。
2. 温度変化率は弾性係数の温度係数より期待される値より小さかったことから粒界エンタルピーの温度依存性をエントロピー項と区別して計算あるいは測定することが必要である。

粒界の構造変化について、

1. 純 Al 自体の構造変化を確認するために粒界エネルギーの温度変化率の測定と同じく、液体金属を用いない純Alの極超真空中での粒界溝の形成の実験、あるいは三重結晶による実験が必要である。
2. 210°C~370°C の間でのみしか実験が行われていない。さらに温度範囲を広げた研究が必要である。
3. エネルギーの遷移と高温における粒界の高分解能観察の結果との比較検討が必要である。

回転角による粒界の構造変化について、

[100]ねじり粒界

1. 限られた範囲の回転角、温度については2面角の顕著な変化は見られなかったが、全ての [100] ねじり粒界が構造変化を生じないことを確認した分けではないので、さらに他の回転角温度について検討が必要である。

[100]傾角粒界

1. T_c の θ による変化が不連続になる回転角がまだ十分に解明されていない。

2. 測定された回転角の範囲が限られており、小角粒界の領域、さらに $\theta=25^\circ \sim 69^\circ$ の高角粒界の領域の検討が必要である。特に $\Sigma 5$ 粒界の近傍の粒界の検討により[100]傾角粒界の favored 粒界を明らかにする必要がある。
3. 0° 側と 90° 側の粒界エネルギーの温度変化は良く似ているが、これが共通した構造変化を行っているかどうかを検討するために対称-非対称傾角粒界についての実験が必要である。

[110]傾角粒界

1. delimiting 粒界をさらに明らかにするために小角粒界の領域、 $\Sigma 11$ 、 $\Sigma 27$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 17$ の近くの回転角の領域についての実験が必要である。
2. $\Sigma 3(70.5^\circ)$ 近傍の構造変化と $\theta=0^\circ \sim 45^\circ$ の構造変化が同じであるかどうかの検討が必要である。
3. [100]で述べた3と同様の検討が必要である。

第7章の参考文献

1. R.H.Ewing, *Acta metall.*, 19(1971)1359.
2. R.H.Ewing and B.Chalmers, *Surf.Sci.*, 31(1972)161.
3. G.C.Hasson and C.Goux, *Scripta Met.*, 5(1971)889.
4. G.C.Hasson, J.Lecoze and P.Lesbats, *C.R.Acad.Sci.Paris*, 273(1971)1314.
5. M.Hashimoto, Y.Ishida, R.Yamamoto and M.Doyama, *Acta metall.*, 29(1981)617.
6. U.Erb and H.Gleiter, *Scripta Met.*, 13(1979)61.
7. L.E.Murr, *Acta metall.*, 21(1973)791.
8. D.Camel, N.Eustathopoulos and P.Desre, *ibid.*, 28(1980)239.
9. N.Eustathopoulos, J.C.Joud and P.Desre, *J.Chim.Phys.* 71(1974)777.
10. H.H.Wawra, *Aluminium*, 48(1972)533.
11. N.Eustathopoulos, *Int.Met.Rev.*, 28(1983)189.
12. L.E.Murr, "Interfacial Phenomena in Metals and Alloys", Addison-Wesley Pub.Comp., (1975)131.
13. M.C.Inman and H.R.Tipler, *Met.Rev.*, 8(1963)105.
14. H.Udin, A.J.Shalev and J.Wulff, *Trans.AIME.*, 185(1949)186.
15. A.L.Pranatis and G.M.Pound, *ibid.*, 203(1955)664.
16. L.E.Murr, *Scripta Met.*, 6(1972)203.
17. M.C.Inman, D.McLean, and H.R.Tipler, *Proc.Roy.Soc.Ser.*, A273(1963)538.
18. E.D.Hondros, *ibid.*, 286(1965)479.
19. F.H.Buttner, H.Udin and J.Wulff, *Trans.AIME.*, 191(1964)1209.
20. E.D.Hondros and L.E.H.Stuart, *Phil.Mag.*, 17(1968)711.
21. L.E.Murr, O.T.Inal and G.I.Wong, "Electron Microscopy and Structure of Materials", ed. G.Thomas, Univ.California Press, California, (1972)p.417.
22. E.R.Hayward and A.P.Greenough, *J.Inst.Metals*, 88(1958-60)217.
23. M.McLean and E.D.Hondros, *J.Mater.Sci.*, 6(1977)260.
24. E.R.Funk, H.Udin and J.Wulff, *Trans.AIME.*, 191(1951)1206.

25. T. A. Roth and P. Suppayak, *Mater. Sci. Eng.*, 35 (1978) 187.
26. T. A. Roth and W. D. Henning, *ibid.*, 76 (1985) 185.
27. W. D. Read and W. Shockley, *Phys. Rev.*, 78 (1950) 275.
28. A. J. E. Foremann, *Acta metall.*, 3 (1955) 322.
29. P. M. Sutton, *Phys. Rev.*, 91 (1953) 816.
30. E. W. Hart, *Scripta Met.*, 2 (1968) 179., 7 (1973) 275., "The Nature and Behavior of Grain Boundaries", ed. Hsun Hu, Plenum Press, NY (1972) p. 155.
31. R. Kikuchi and S. W. Cahn, *Phys. Rev.*, B21 (1980) 1893.
32. G. Ciccotti, M. Guillope and V. Pontikis, *ibid.*, B27 (1983) 5576.
33. F. Carrion, G. Kalonji and S. Yip., *Scripta Met.*, 7 (1983) 915.
34. P. S. Ho, T. Kwok and T. Nguyen, *ibid.*, 19 (1985) 993.
35. P. Deymier and G. Kalonji, *ibid.*, 20 (1986) 13.
36. P. Deymier and G. Kalonji, *J. de Physique*, 46 (1983), c4-213., *Trans. JIM.*, 27s (1986) 171.
37. P. Deymier, A. Taiwo and G. Kalonji, *Acta metall.*, 34 (1989) 2719.
38. D. Farkas and H. Jang, *Scripta Met.*, 22 (1988) 1431.
39. C. Rottman, *Scripta Met.*, 23 (1989) 1037.
40. M. E. Glicksman and C. L. Vold, *Acta metall.*, 17 (1969) 1.
41. C. L. Vold and M. E. Glickman, "The Nature and Behavior of Grain Boundaries", ed. H. Hu, Plenum, N. Y. (1972) 171.
42. S-W. Chan, J. S. Liu and R. W. Balluffi, *Scripta Met.*, 19 (1985) 1251.
43. T. E. Hsieh and R. W. Balluffi, *Acta metall.*, 37 (1989) 1637.
44. K. Sickafus and S. L. Sass, *Scripta Met.*, 18 (1984) 165., *Acta metall.*, 35 (1987) 69.
45. J. A. Eastman, K. E. Sickafus and S. L. Sass., *Trans. JIM.*, 27S (1986) 145.
46. J. R. Micheal, C.-H. Liu and S. L. Sass, *Scripta Met.*, 22 (1988) 1121.
47. M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto, M. Doyama and T. Fujiwara, *Scripta Met.*, 16 (1982) 267.
48. E. Fukushima and A. Ookawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 12 (1957) 138.
49. T. Ishida, *Trans. JIM.*, 11 (1970) 107., *J. Mater. Sci.*, 7 (1972) 72.
50. H. Heiser and H. Gleiter, *Scripta Met.*, 14 (1980) 95.
51. H. Gleiter, *Z. Metallkde.*, 61 (1970) 282.
52. J. W. Cahn, *J. de Physique*, 43 (1982) c6-199.
53. E. L. Maksimova, L. S. Shvindlerman and B. B. Straumal, *Acta metall.*, 36 (1988) 1573.
54. E. L. Maksimova, E. E. Rabkin, L. S. Shvindlerman and B. B. Straumal, *ibid.*, 37 (1989) 1995.
55. M. Guttman, *Met. Trans.*, 8a (1977) 1383.
56. M. Militzer and J. Wieting, *Acta metall.*, 35 (1987) 2765.
57. R. W. Balluffi and T. E. Hsieh, *J. de Physique*, 49 (1988) c5-337.
58. T. E. Hsieh and R. W. Balluffi, *Acta metall.*, 37 (1989) 2133.
59. C. Rottman, *Phys. Rev. Lett.*, 57 (1986) 735., *Acta metall.*, 34 (1986) 2465., *Mat. Sci. & Eng.*, 81 (1986) 553.
60. D. W. Demianczuk and K. T. Aust, *Acta metall.*, 23 (1975) 1149.
61. M. Biscondi and C. Goux, *Mem. Sci. Rev. Met.*, (1968) 167.

62. P. Lagarde and M. Biscondi, *Can. Met. Quart.*, 13(1974) 245.
63. T. Watanabe, S. Kimura and S. Karashima, *Phil. Mag.*, A. 49(1984) 845.
64. J. W. Cahn, *Acta metall.*, 10(1962) 789.
65. K. Lucke and H. P. Stuwe, "Recovery and Recrystallization of Metals", ed. L. Himmel., Interscience, N. Y. (1963) 171.
66. D. McLean, "Grain Boundary in Metals", p. 116.
67. M. J. Weins, H. Gleiter and B. Chalmers, *J. Appl. Phys.*, 42(1971) 2639.
68. G. H. Bishop and B. Chalmers, *Scripta Met.*, 2(1968) 133.
69. Y. Ishida, T. Hasegawa and F. Nagata, *J. Appl. Phys.*, 40(1969) 2182.
70. T. Schober, *Phil. Mag.*, 22(1970) 1063.
71. A. P. Sutton and V. Vilek, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A30(1983) 1. 37, 55.
72. R. W. Balluffi and P. D. Bristowe, *Surface Sci.*, 144(1984) 28.
73. T. Schober and R. W. Balluffi, *phys. stat. sol. (b)*, 44(1971) 103.
74. F. Cosandey and C. L. Bauer, *Phil. Mag.*, A. 44(1981) 391.
75. S. H. Hagege, C. B. Carter, F. Cosandey and S. L. Sass, *ibid.*, 45(1982) 723.
76. E. P. Kvam and R. W. Balluffi, *ibid.*, 56(1987) 137.
77. R. W. Balluffi, Y. Komen, T. Schober, *Surface, Sci.*, 31(1972) 68.
78. G. J. Wang, A. P. Sutton and V. Vitek, *Acta metall.*, 32(1984) 1093.
79. J. M. Penisson and A. Bourret, *Phil. Mag.*, 50(1979) 811.
80. H. Ichinose and Y. Ishida, *Phil. Mag.*, A43(1981) 1253.
81. R. W. Balluffi, *Met. Trans.*, 13a(1982) 2069.
83. J. M. Pennison, T. Nowicki and M. Biscondi, *Phil. Mag.*, A58(1988) 947.
84. C. Loier and J. Y. Boos, *Met. Trans.*, 12a(1981) 129.
85. R. C. Pond, P. A. Smith and V. Vitek, *Scripta Met.*, 12(1978) 699.
86. 金子秀雄、鉄と鋼、56(1970) 622.
87. R. W. Balluffi and G. B. Olson, *Met. Trans.*, 16A(1985) 529.
88. R. W. Balluffi and P. D. Bristowe, *Surface Sci.*, 164(1984) 28.
89. E. L. Maksimova, L. S. Shvindlerman and B. B. Straumal, *Acta metall.*, 37(1989) 2855.

第8章 総括

本研究の対象である粒界エネルギーは Al はもとより他の材料においても、これまでは小角粒界における回転角との関係あるいは $\Sigma 3$ (111), $\Sigma 11$ (113) 対応粒界における深いカスプの存在などが大凡分かっていたにすぎない。本研究では Al の粒界エネルギーを回転軸、回転角、粒界面方位、温度の関数として系統的に求めると共に粒界構造に関するモデルを定量的に検討することを目的としてきた。加えてこれまで浅いエネルギー・カスプの成因とその深さ、形状について明確な考え方がなかったので、簡単なモデルを提唱し本実験のデータについてモデルによる検証を行った。これまで facet の観察や微小双結晶の優先成長、微小単結晶の優先配向などの間接的手段により定性的にしか分かっていなかった浅いエネルギー・カスプについて明らかに出来た。粒界面方位による粒界エネルギーの変化については、今回初めて信頼出来るデータを得ることが出来た。温度による粒界構造変化の存在はこれまであまり確信されていなかったのに対し、ここでかなり顕著な実例を示した。さらにこの現象を利用して回転角に対する粒界構造の変化を明確にすることが出来た。

粒界エネルギーは、以上の測定結果より粒界構造の転位モデルで説明することが出来、従来考えられていた面一致粒界、面平行粒界、稠密面粒界などの幾何学的モデルは重要でないことが分かった。以上の成果は次のような実験方法上の工夫に負っている。従来 Al は三重結晶を用いての実験しかなかったが第2相に液体金属を用いる方法を導入することにより Al 双結晶でも粒界エネルギーの測定が可能になった。その反面、実験に用いた液体金属中の Zn が Al へ拡散し拡散誘起粒界移動や再結晶を生じることが分かったがその防止方法を見いだすことが出来た。この方法により従来は問題であった粒界エネルギーの相対値の信頼性の向上と低融点金属を用いることにより、これまでは融点直下に限られていた測定を比較的低温まで行えるようになった。粒界面方位の測定には円柱状双結晶の作製法を開発し、1つの双結晶で系統的に粒界面方位の変化による粒界エネルギーの値を知ることが出来た。この双結晶を用いることによって実験の困難さが解消されると共に、粒界面方位の異なる個々の双結晶を用いる実験に伴う回転軸や回転角のずれによる誤差の少ないデータを取得することが出来た。

以下に本研究の結果を要約して述べる。

第1章ではまず粒界エネルギーに関して従来の研究の問題点と粒界構造の関係を述べ、さらにそれに基き本研究の目的と特徴について述べた。

第2章では本研究に共通した実験方法と粒界の幾何学的性格付けの方法について述べた。

第3章では粒界エネルギーを測定するために必要ないくつかの予備の実験を行った。拡散誘起粒界移動や再結晶は高温では生じなくなることを明確に初めて示した。このことを利用し低温での測定においてこの現象を起こすことなく粒界溝を形成する方法を確立した。このことにより初めて第2相に液体金属を用いる2面角法による粒界エネルギーの測定が可能となった。Al (s) との固-液界面エネルギー γ_{sl} が既知な Sn (l) と未知な Sn₂₀Zn (l) の γ_{sl} の比を 0.87 と求めた。これより Al と Sn₂₀Zn 間の γ_{sl} が定まり粒界エネルギーの絶対値を推定出来るようになった。粒界エネルギーの増加は粒界破壊応力の減少を生じるがこの関係を初めて定量的に示しこの結果を第7章で用いた。

第4章では、これまで浅いエネルギー・カスプの深さが対応格子モデルではうまく説明出来なかったのに対し、今回、対応粒界における規則的な粒界構造によって転位芯のエネルギーは殆ど変化しないが、弾性エネルギーのみが減少するという考え方を示し、従来うまく説明が出来て

いなかった Fe 微小双結晶の生成頻度を浅いエネルギー・カスプの深さに比例するという考え方によって、統一的にこのモデルにより説明することが出来た。

第5章では Al の [100], [110], [111] を各々回転軸とする結晶粒界の対称傾角粒界ならびにねじり粒界のエネルギーを測定した結果を示した。浅いエネルギー・カスプを弾性エネルギーの減少と見なす第4章で示した考え方で説明出来ることを示した。特に $\Sigma 3$ (112), $\Sigma 3$ (110) のエネルギー・カスプの形状は底の平らな皿形をしており、このモデルを支持する証拠であることを述べた。ただし対応粒界がカスプを作る能力については傾角粒界とねじり粒界で大きく異なることからこのモデルの今後の検討の必要性が指摘された。深いエネルギーのカスプを示す $\Sigma 3$ (111) や $\Sigma 11$ (113) 対応粒界の形状は Read-Shockley モデルによって示されることが明かとなった。この解析より、これらの粒界を構成する 1 次転位のバーガース・ベクトルはほぼ $a/2\langle 110 \rangle$ と考えてよいことが示された。同様に小角粒界の Read-Shockley モデルによる解析により粒界を構成する 1 次転位のバーガース・ベクトルも公式的なバーガース・ベクトルと異なり全ての小角粒界がほぼ $a/2\langle 110 \rangle$ と見なすことが出来ることが明かとなった。以上のことは Al の粒界は全て $a/2\langle 110 \rangle$ のバーガース・ベクトルを有する転位で構成されることを示唆している。以上の解析より Al (s)/Sn20Zn 間の固-液界面エネルギーの値を 205mJm^{-2} と求めた。これより粒界エネルギーの絶対値を得ることが出来る。

第6章では [100] ならびに [110] 対称-非対称傾角粒界、[100] 対称傾角-ねじり混合粒界、 $\Sigma 3$ ならびに $\Sigma 5$ 対応粒界の粒界面の方位の変化による粒界エネルギーの測定を行った。粒界エネルギーは粒界の転位構造・転位密度でうまく説明出来ることを定性的ではあるが明かにした。

第7章では Al の粒界構造が温度によって変化することを粒界エネルギーの温度による変化によって示した。粒界構造の変化は回転角に対して系統的に変化しており第5章で述べたように全ての粒界で格子転位のバーガース・ベクトルを有する 1 次転位が粒界構造の基本となっていることが明らかとなった。加えて対応粒界間には粒界構造の共通した回転角の領域があり、この結果は粒界構造に関する構造単位を積極的に支持するものである。

以上のような成果の反面、次に示すような事柄が今後の問題として残された。

1. 今回の研究では対応粒界において何故カスプが生じるかという疑問について答えを出した分けではない。浅いエネルギー・カスプと深いカスプの成因をさらに検討する必要がある。
2. 浅いエネルギー・カスプの深さを示す第4章で提示した簡単なモデルは単に Γ を用いる点について限界がある。すなわち β の理論的な導出が必要である。
3. 双結晶の方位の精度の向上を計り、浅いカスプの正しい形状を求める必要がある。
4. 粒界エネルギーを弾性エネルギーと芯のエネルギーに分けて測定すること。
5. 積層欠陥エネルギーの低い材料とのエネルギー・カスプの比較。
6. 粒界構造変化の電子顕微鏡による直接観察との比較。
7. 圧力による粒界エネルギーの変化

本研究に関する著者らの投稿論文

- 1) A. Otsuki and M. Mizuno, "Grain Boundary Energy and Liquid Metal Embrittlement of Aluminium", Trans. JIM, sup. 27 (1986) 789.
- 2) A. Otsuki, H. Isono and M. Mizuno, "Energy and Structure of [100] Aluminium Grain Boundary", J. de Physique, 49 (1988) C5-563.

謝辞

本研究を進めるにあたり終始暖かく励ましていただき、かつ本論文をとりまとめるにあたり、御懇篤なる御指導をいただいた京都大学教授新宮秀夫先生に厚く感謝の意を表します。

また研究を進める上でたえず暖かく励ましていただきました京都大学名誉教授高村仁一先生、水野政夫先生、中村陽二先生に対し心よりお礼申し上げます。さらに有益な御助言を賜りました京都大学教授三浦精先生、長村光造先生、東京大学教授石田洋一先生に厚く御礼申し上げます。

さらに実験を進めるにあたり惜しみなき御協力を頂き本論文作成の原動力と成って頂いた京都大学工学部金属加工学教室溶接工学研究室の卒業生、職員の皆様に厚く御礼申し上げます。

最後にデータの整理と本論文のワープロ入力に多くの時間をさいてくれた家族に感謝します。

