体心立方金属における面欠陥の構造

丸 川 健 三 郎*

Kenzaburo MARUKAWA: Atomic Structure of Plane Faults in Body-Centred Cubic Metals

Recent developments on the understanding of plane-fault structures in b. c. c. metals are reviewed.

Computer simulation studies have shown that there are two possible structures (symmetrical type and displaced type) of a (112) twin boundary, each of which corresponds to a local minimum on an energy surface represented as a function of guide parameters. They have also shown that one type (I_2 type) of a stacking fault is stable. The stability of the other type (I_1 type) is, however, still equivocal because it depends upon the choice of the interatomic potential.

An electron microscopic study has evidenced that twin boundaries in a b. c. c. alloy (Fe-3 % Si) are of the symmetrical type. It is pointed out that experimental studies on stacking faults performed so far are not satisfactory because they have not clarified the type of faults observed. [J. Cryst. Soc. Japan, 20, 285 (1978)].

1. 序 論

面欠陥として双晶境界と積層欠陥を考える。面心立方金属ではこれらの欠陥の構造は教科書に載っているとおりほとんど自明のものと考えてよいが、体心立方金属ではそうではない。面心立方金属では格子が稠密原子面の積み重ねと見なせるので幾何学的直感、ないしは剛体球モデルによって誤りなく低エネルギーの欠陥構造を選び出すことができるが、体心立方金属では幾何学的考察によって得られた欠陥構造が低エネルギーのものであるかどうかは、適当なモデル計算をやってみるか、あるいは適当な実験手段にうたえるかしなければわからない。そして現在までのところこれらの構造が十分確定されたとは言い難いのである。

まず双晶境界について第1図で説明する。実験的には双晶面が {112} 面で双晶剪断方向が $\langle 111 \rangle$ 方向であることがはっきりしているので、(a) のような構造が考えられる。しかし、(b) のような構造の方がエネルギーが低いであろうことが鈴木(秀)¹⁾により指摘された。ここではこれらを対称型と変位型と呼んでおく。対称型での原子配列が双晶境界面に関して鏡映対称性を持っているのに対し、変位型では対称配置に比べ剪断方向に沿って $\frac{1}{12}[11\bar{1}]$ だけの変位がつけ加わっている。これらのいずれが実際の構造であるかについて計算機シミュレーションによる検討がくり返された²⁻⁵⁾。注意すべき点はこれらの計算がしばしば異なった結論

* 北海道大学工学部

に到達していることである。同様なシミュレーションは他の欠陥についてもしばしば行なわれているが、その結果は慎重に吟味されるべきであることを示唆している。この問題に実験的検討が加えられたのは最近であって、電子顕微鏡像のコントラストからFe-Si合金では対称型構造をとることが明らかとなった⁶⁾。しかし計算結果は後述する

ように両者のエネルギー差がわずかであることを示しているので、この観察結果が体心立方金属一般のものであるとは言い切れない。

積層欠陥については構造よりもむしろそれが存在するかどうかが問題である。観察したという報告は数多い⁷⁻¹⁶⁾にもかかわらず、それらは特殊な例と考えられて来たようである。高温で熱処理を施した場合⁷⁻⁹⁾については、析出した薄い酸化物を観察していた可能性が強い¹⁷⁾、低温変形された試料でも薄い双晶を観察していた場合があったかも知れない。従来の計算結果は一致してその存在に否定的であった^{1,18,19)}。しかし観察においても計算においてもさらに検討を要すると考える。

体心立方金属では双晶変形が重要な変形様式の一つとなっているので、これらの構造もそれとの関連で明らかにしておく必要がある。例えば双晶境界が第1図(a),(b)のいずれであるかは境界の移動のしやすさ、つまり変形双晶の成長の容易さに関係がある。また変形双晶の核形成モデルでは通常積層欠陥の存在を仮定しているので、積層欠陥が存在し得るかどうかは重要な問題である。本稿ではもっぱら構造の問題にかぎり、最近の計算機シミュレーションと電子顕微鏡による観察結果について述べる。

2. 面欠陥の計算機シミュレーション

2.1 概説

最近の格子欠陥構造のシミュレーションはもっぱら原子対ポテンシャルを用いて行なわれている。そこで重要なことは用いるポテンシャルの選択と、エネルギー最小の構造を求めるための緩和のやり方である。特に後者は論文には詳しく述べられていないことが多いが、後で述べるように結果に重大な影響を及ぼすこともある。まず以下での説明の便のため、シミュレーションの方法の概略から述べる。

いま、原子間の相互作用ポテンシャルが原子対の間隔 R の関数として $\phi(R)$ で与えられるとしたとき、欠陥のエネルギーは

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^J \phi(R_{ij}) - \frac{1}{2} N \sum_{j=1}^J \phi(R_{ij}^0) \quad (1)$$

である。構造を決めれば i 番目原子と j 番目原子との距離 R_{ij} は決まるのでエネルギーは計

第1図 体心立方結晶における(112)双晶境界の二つの可能な構造。(a)は対称型、(b)は変位型。紙面は(110)面に平行。破線は(222)格子面を表わす。

算できる．ここに N 個の原子からなる結晶を考えており， ϕ の作用範囲の中に J 個の原子が含まれているとしている．第2項は完全結晶のエネルギーである．正しい欠陥構造は逆に(1)式を手掛りとして緩和により決定する．すなわち，幾何学的考察などから決定した近似的欠陥構造から出発して各原子を少しずつ動かしていく．その都度(1)式のエネルギー計算を行ないながら全体のエネルギーが最小値に落ちつくまで原子移動をくり返す．実際の計算においては(1)式そのものではなく，(1)式を微分して一般力を求め，その力の方向にその力がゼロになるまで各原子を動かすという過程をくり返す．結局このような緩和過程でやっていることは多変数 R_{ij} の関数 E の極小値 E^* およびその位置 R_{ij}^* を求めることである．従って注意すべきことは，ポテンシャルがたとえ単純なものであったとしても解の唯一性については何も保証がないことである．

双晶境界に関する計算は先に述べたように最初鈴木(秀)¹⁾によって行なわれた．ただし原子対ポテンシャルではなく，第1図で $[11\bar{1}]$ 方向の原子列を一まとまりのものとして扱い，これら列間に正弦関数型の相互作用を仮定したモデルであった．その後原子対ポテンシャルを用いた計算は Vitek²⁾ によってなされた．彼はポテンシャルとして Johnson ポテンシャル²⁰⁾，Morse ポテンシャル，振動型ポテンシャルを用い，緩和は双晶面内での原子移動だけについて行なった．いずれのポテンシャルについても鈴木と同様，変位型双晶境界が安定で対称型双晶境界は不安定であるとの結果を得た．ここに不安定とは，対称型から出発しても緩和を行なえばくずれて変位型になってしまうという意味である．これに対して Bristowe と Crocker³⁾ は Johnson ポテンシャルを用いて計算によって対称型，変位型ともに安定な構造であるという結果を得た．上の二つの仕事は同じポテンシャルを用いているので結論の違いはもっぱら緩和の方法の違いによっていると思われる．Bristowe らの緩和のやり方は原子移動を3次元的に行なっているが少し違って，約25枚からなるモデル格子の両端面を固定した条件下で行なった．このようにすればモデル結晶中に弾性ひずみが生ずるが，それを除くために固定条件を種々変えるという方法をとった．これについてはその後さらに Yamaguchi と Vitek⁴⁾ による批判，Bristowe ら²⁸⁾ による反論がある．筆者は次節に述べるように，より系統的なシミュレーションの方法によってこの問題を検討した．

体心立方金属の積層欠陥としては $\{110\}$ 面上のものもモデルが考えられ

ているが^{21), 22)}，ここでは双晶との関連で重要な $\{112\}$ 面上のものだけを取り上げる．第2図(a), (b)のようにこの面での積層欠陥として二つが考えられるが，Hirth と Lothe²³⁾に従ってこれらを I_1 型， I_2 型と呼んでおく．これらは双晶構造との類推から幾何学的に構成されたものであって，安定な欠陥であるという保証は何もない．この配置のままでエネルギー計算を

第2図 体心立方結晶における積層欠陥の二つの型．(a)は I_1 型，(b)は I_2 型，(c)は緩和によって得られた安定な積層欠陥であり I_2 型に近い構造を持つ．これはまた最小単位の変位と見ることもできる．

行なえば、第3近接原子間相互作用まで考えても両型のエネルギーはまったく等しい。なお双晶との関連で言えば I_1 型の方がより基本的である。つまり、部分転位 $\frac{1}{6}\langle 111 \rangle$ が一本だけ双晶を作る方向に動けば I_1 型が生ずる。これが二本続けて動けば I_2 型が生ずる²³⁾。

これらの安定性について議論は鈴木(秀)¹⁾により最初に与えられた。すなわち、欠陥面の上下部分に剛体的変位を与えたときのエネルギー変化を計算したとき、これらに対応するようなエネルギー極小は存在しないこと、つまりこれらは不安定な構造であることが指摘された。その後 Vitek¹⁸⁾は原子対ポテンシャルを用いた同様な計算を行ない、やはり積層欠陥は存在し得ないとの結果を得た。これらでは欠陥面以外の原子については緩和が行なわれていないが、緩和を行なった計算では最小単位 of 双晶と見なすことができるような欠陥が得られている^{21,19)}。これは I_2 型積層欠陥と見ることもできるがこれについては次節で述べる。

2.2 ガイドパラメータを用いたシミュレーション

上に述べて来たようなエネルギー極小構造を求めるという緩和のやり方では極小以外の構造、例えば鞍点構造は求めることができない。また欠陥構造が二つ以上可能であるようなときには、(1)初期条件と(2)緩和を行なう順序とによって定まるどれか一つの構造にたどりつき、他の構造の存在には答えられないといったことが起り得る。(1)と(2)を種々変えて構造を求めるのも一つの方法ではあるが、より系統的な方法を用いた方がよい。構造を少数個の変数(ガイドパラメータ)で指定できるような場合には、それらを一定値に固定した条件下で緩和を行なえばこの難点は避けられる²⁴⁾。筆者はこのような方法を面欠陥について試みた⁵⁾のでそれについて述べる。

面欠陥のみを考えるので、結晶を(112)原子面の積み重なりを見る。第3図のように各面に番号を付けることにし、50層からなる結晶の中央に双晶境界を作っておく。緩和は各層間で上下結晶の相対位置を変えることによって行なう。ただし第24層と第25層との間では緩和を行なわないようにする。すなわち、これらの層の相対位置を表わす変数がガイドパラメータとなり、得られる欠陥エネルギーは、これらの関数となる。このため次の X, Y を用いることにする。

$$V - V_0 = \frac{X}{2} [11\bar{1}] + \frac{Y}{6} [112] \quad (2)$$

ここに V はこれら層の積み重ねを表わすベクトル、 V_0 は完全結晶でのそれである。なお $[11\bar{0}]$ 方向の変位は常にエネルギーの増加をもたらすので、この方向のパラメータは考えなくてよい。

このような方法で得られた双晶境界エネルギーの計算結果を第4図に示す。用いたポテンシャルはFeに対するJohnsonポテンシャルである。この図で3個の極小点が見られるが、それらに対応する構造は T_{25} では第25層を境界面とする対称型双晶境界、 T_{24-25} と T_{25-26} ではそれぞれの添字で示された層間に境界面を持つ変位型双晶境界と見なし得るものであった。このようにして対称型、変位型ともにエネルギー極小に対応する安定な構造であることが確認できた。これらの欠陥エネルギーは 264.1 mJ/m^2 (対称型) と 265.5 mJ/m^2 (変位型) であった。この結論はBristoweらと同じであるが、彼等の場合にはたまたま用いた結晶

第3図 ガイドパラメータの定義、緩和の過程で第24層と第25層の相対位置は一定に固定される。このとき、欠陥エネルギーは固定条件を指定するパラメータ(ガイドパラメータ)の関数となる。

の大きさが適当であったため、表面固定という条件が適当な拘束条件となっていたものと思われる。両型のエネルギー差は上のようにわずかであるので、用いるポテンシャルによってその大小関係が逆転することは十分あり得る。しかし両型ともに安定であるという結論はポテンシャルを変えても変わらないであろう。なおこの方法によって得られた鞍点エネルギーは 275.6 mJ/m^2 であった。原子配列の詳細は示さないが、目立つ点は対称型境界の中心層 (T_{25} では第 25 層) が第 1 図の構造に比べ $\frac{1}{24}[\bar{1}\bar{1}1]$ ほどずれていることである。そのほか、境界面に垂直な方向に多少の体積膨張がある。

このように両型のエネルギー差が小さいときは双晶転位の分解が期待できる³⁾。第 5 図のように対称型双晶境界上の双晶転位は

$$\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}1] \rightarrow \frac{1}{12}[\bar{1}\bar{1}1] + \frac{1}{12}[\bar{1}\bar{1}1] \quad (3)$$

のように分解すると考えられ、生じた小転位の間は変位型双晶境界となる。分解の幅 w は両境界のエネルギー差 $\Delta\gamma$ と

$$w = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{Gb^2}{\Delta\gamma} \quad (4)$$

の関係にある。ここに G は剛性率、 b は小転位のバーガースベクトルである。

同様なガイドパラメーターを用いた計算を積層欠陥についても行なった。その結果を第 6 図に示す。極小点は 1 個だけで、そこでのエネルギーは 512 mJ/m^2 であった。またその構造を第 2 図 (c) に示した。これは Vitek²⁾ および Bristowe ら¹⁹⁾ の得たものとほぼ同じである。これは一層からなる双晶の上下に変位型双晶境界が付いたものと見なすことができる。あるいはまた、第 2 図 (b) と比べて分るように I_2 型積層欠陥の少しくずれたものと見ることもできる。 I_1 型積層欠陥については従来の結果と同様、相当する極小点は得られなかった。しかし図で

第 4 図 ガイドパラメーター X, Y の関数として表わした双晶境界エネルギー。等高線に書き入れた単位は $[\text{mJ/m}^2]$ 。図は $X = -\frac{1}{6}$ および $X = \frac{2}{6}$ に関して対称である。 T_{25} は対称型、 T_{24-25} と T_{25-26} は変位型双晶境界に対応する極小点。

第 5 図 双晶転位の分解。対称型双晶境界上の双晶転位は $\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}1] \rightarrow \frac{1}{12}[\bar{1}\bar{1}1] + \frac{1}{12}[\bar{1}\bar{1}1]$ の分解により変位型双晶境界を作る。

第 6 図 ガイドパラメーター X, Y の関数として表わした積層欠陥エネルギー。等高線に書き入れた単位は $[\text{mJ/m}^2]$ 。極小点 I_2 での構造は I_2 型積層欠陥に近い。 I_1 点の近くでは極小とはならないが、勾配が小さくなっている。

I_1 と示した点の近くでエネルギー面の勾配がかなり小さくなっており、そこでの構造を調べて見ると I_1 型積層欠陥にかなり近いものであった。この計算では先に述べたように Johnson ポテンシャルを用いているが、ポテンシャルを変えたとき I_1 点に極小が現われる可能性は残されている。また、双晶を作る方向に外部応力を加えたときエネルギーの勾配はさらに小さくなるので、そのときに I_1 型積層欠陥が安定となることも考えられる。

3. 電子顕微鏡による観察

3.1 双晶境界の観察

シミュレーションの結論は第1図(a), (b)の型がともに安定な欠陥として存在し得るということであった。しかしどちらがより安定であるかはポテンシャルの詳細によるので、個々の金属について実験的に確めるより他はない。幸いこの二つは以下のように電子顕微鏡像のコントラストを調べることによって区別することができる⁶⁾。

対称型と変位型との違いは、境界面近くの数枚の原子面での小さな変位を無視すれば第1図に書き込んだ変位 $\mathbf{R} = \frac{1}{12} [11\bar{1}]$ で表わすことができる。この変位は適当な反射を用いた観察では積層欠陥と同様なコントラストをもたらすはずである。例えば $\mathbf{g} = 22\bar{2}$ の反射を選ぶ。この反射は母晶、双晶が同時に反射条件を満たすようなものであって、変位型境界においては反射波の位相変化 $2\pi\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = \pi$ をもたらすようなものである。従ってこの反射を用いた観察では対称型境界は何んら特別のコントラストを示さず、変位型境界は積層欠陥と同様なコントラストを示すことになる。このコントラストは既によく知られた回折理論²⁵⁾によって計算できる。その結果を第7図に示した。この像の特徴は平行な何本かの干渉縞が見られることのほかに、像の中央部が極めて暗くなることである。このようにして二つの型は電子顕微鏡像で区別可能であるが、実際の観察においては上のような特別な反射を選ばなければならないので試料の方位の選び方が少し難しい。特に双晶としてはその剪断方向が膜面にはほぼ平行なものを選ばねばならない。

第8図はこのような観察を Fe-Si 合金の双晶境界について行なったものである。(a)では母晶側だけが反射条件を満たしているので、双晶境界は通常の粒界と同様な干渉縞を示している。(b)は同じ場所を別の反射で観察したものであるが、境界の両側がともに反射条件を満たしており、しかも用いた反射は変位型境界に対して上記の位相変化 π を与えるはずのものである。写真は双晶転位の存在によって境界そのもののコントラストが多少見えにくくなってはいるが、第7図に相当するコントラストとして説明できるものではないことが明らかである。すなわち積層欠陥のような干渉縞も存在しないし、像の中央部も特に暗いとは言えない

第7図 積層欠陥の電子顕微鏡像のプロファイル。ただし反射波の位相変化が $2\pi\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = \pi$ である場合、変位型双晶境界を適当な反射で観察すればこれと同じプロファイルが期待できる。実線は明視野像、破線は暗視野像に対応する。

第 8 図 Fe-3.25 wt % Si 合金中の双晶境界の電子顕微鏡像⁶⁾. (a) $g=1\bar{1}0$, (b) $g=3\bar{2}\bar{1}$. (b) では母晶と双晶がともに反射条件を満たしている. 破線矢印は双晶の剪断方向 $S=[1\bar{1}\bar{1}]$ を紙面に投影したもの. 双晶境界上に多数の双晶転位 $b=\frac{1}{6}[1\bar{1}\bar{1}]$ が見える.

い. このようにしてこの試料での双晶境界が変位型ではなく, 対称型であることが結論できた. なおこの結論は同じ場所で撮影した暗視野像によっても確認した. 現在までのところ, このような型の決定ができたのは Fe-Si 合金だけである.

3.2 積層欠陥の観察

従来, 積層欠陥の観察報告がかなりあるにもかかわらず, それがそれ程重要視されなかったのは, 一つには計算結果がその存在に否定的であったためかも知れない. しかし §2.2 で述べた詳しいシミュレーション結果によれば少なくとも I_2 型積層欠陥は存在し得る. また I_1 型積層欠陥についてもその存在を完全に否定しきっているものではない. 残念なことに, 今までの観察はそれがいずれの型についてなされたかが明らかでない. もし I_2 型であったとすれば, それは第 2 図(c)のようにむしろ最小単位 of 双晶と呼んだ方が適切かも知れない構造のものであるので重要性はうすい. 最近の Chang ら¹⁵⁾ の仕事では応力によって拡張したと思われる積層欠陥リボンを観察しており, 彼らの主張の通り I_1 型であった可能性が強いが, これを確定するためには部分転位の符号か積層欠陥変位の符号を決めなくてはならない. この場合の部分転位の符号の決定は, それが双晶を作る向きに動いているかどうかを決めることと同じである. また積層欠陥の変位 (第 2 図の変位ベクトル) の決定には, 面心立方晶の intrinsic 型と extrinsic 型の判別に用いられた電子顕微鏡像コントラストによる判別法^{26, 25)} がそのまま使えるはずである.

4. 結 び

双晶境界については, 考えられる二つの型を電子顕微鏡コントラストにより区別可能であり, Fe-Si 合金についての観察結果では, 対称型構造をとることがわかった. このように実験によって比較的容易に欠陥構造が決められるのはむしろ幸運というべきであろう. 他の欠陥ではこのような実験手段を欠くことが多い. また双晶境界の計算機シミュレーションの結果は, 緩和について十分な考慮を払ったものでは観察結果と矛盾したものではないことがわかった. シミュレーションに残る問題はポテンシャルの選択であるが, 信頼のおけるポテンシャルが知られていない現状からしてむしろ逆に実験結果からこれを行なうべきであろう.

すなわち、この双晶境界の型の決定といった観察結果によってある程度ポテンシャルの適否の判定が可能なのではないだろうか。この意味でさらに他の金属での観察が望まれる。分解能のよい観察によって双晶転位の分離幅が測定できればさらに詳しいポテンシャルの検討が可能であろう。

積層欠陥については、従来の計算結果は I_1 型積層欠陥の在存に否定的であったが、ガイドパラメータを用いた計算結果では必ずしもそうではない。 I_1 型積層欠陥を見たとする最近の観察報告もあり、今後さらに理論的実験的に検討すべき問題と考える。

最後に、日頃より本稿の主題に関心をよせて御討論下さっている佐藤進一教授と、本稿の準備に御協力下さった松原祐司氏に感謝します。また、§2.2 で述べた計算には北海道大学大型計算機センターを利用したことを付記する。

文 献

- 1) 鈴木秀次：「転位論入門」，アグネ，p. 191 (1967)。
- 2) V. Vitek : Scripta Metall, **4**, 725 (1970)。
- 3) P. D. Bristowe and A. G. Crocker : Phil. Mag. **31**, 503 (1975)。
- 4) M. Yamaguchi and V. Vitek : Phil. Mag. **34**, 1 (1976)。
- 5) 丸川健三郎：日本物理学会 (1978, 春) 予稿集，物性 **A**, p. 38。
- 6) K. Marukawa : Phil. Mag. **36**, 1375 (1977)。
- 7) A. Fourdeux and A. Berghezan : J. Inst. Metals, **89**, 31 (1960). (Nb)
- 8) R. L. Segall : Acta Met. **9**, 975 (1961). (Nb)
- 9) T. C. Lindley and R. E. Smallman : Acta Met. **11**, 361 (1963). (V)
- 10) Y. Nakayama, S. Weissmann and T. Imura : *Direct Observation of Imperfections in Crystals*, ed. by J. B. Newkirk and J. H. Wernick, Interscience, p. 573 (1962). (W)
- 11) E. Votava : Acta Met. **10**, 745 (1962). (Mo-35 at % Re)
- 12) T. Takeyama and E. J. Koepel : Phil. Mag. **8**, 2103 (1963). (Fe)
- 13) D. Griffiths and J. N. Riley : Acta Met. **14**, 755 (1966). (Fe-3 wt % Si)
- 14) J. Demmy : Phys. Stat. Solidi, **22**, K 1 (1967). (W)
- 15) C. P. Chang and C. W. Chen : Scripta Met. **9**, 349 (1975). (Nb)
- 16) S. Mahajan : Acta Met. **23**, 671 (1975). (Mo-35 at % Re)
- 17) J. van Landuyt, R. Gevers and S. Amelinckx : Phys. Stat. Solidi, **13**, 467 (1966)。
- 18) V. Vitek : Phil. Mag. **18**, 773 (1968)。
- 19) P. D. Bristowe, A. G. Crocker and M. J. Norgett : J. Phys. F : Metal Phys. **4**, 1859 (1974)。
- 20) R. A. Johnson : Phys. Rev. **A 134**, 1329 (1964)。
- 21) C. Crussard : C. R. Acad. Sci. Paris, **252**, 273 (1961)。
- 22) J. B. Cohen, R. Hinton, K. Lay and S. Sass : Acta Met. **10**, 894 (1962)。
- 23) J. P. Hirth and J. Lothe : *Theory of Dislocations*, McGraw-Hill, p. 344 (1968)。
- 24) R. Heinrich and W. Schellenberger : Phys. Stat. Solidi, (**b**) **47**, 81 (1971)。
- 25) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan : *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, p. 222 (1965)。
- 26) H. Hashimoto, A. Howie, M. J. Whelan : Proc. Roy. Soc. **A 269**, 80 (1962)。
- 27) 最近の解説として，山口正治：日本金属学会会報，**15**, 427 (1976)。
- 28) P. D. Bristowe and A. G. Crocker : Acta Met. **25**, 1366 (1977)。