Al-Ti 系の異質核生成に対する幾何学的因子の役割

橋本 敏*・小林 紘二郎**・三浦 精*

Roles of geometric factors to the heterogeneous nucleation
in the Al-Ti system

UDC: 669.715-14: 621.74

Satoshi HASHIMOTO*, Kojiro F. KOBAYASHI**
and Sei MIURA*

In order to clarify roles of geometric factors to the heterogeneous nucleation of the aluminum by the primary Al_3Ti , the crystallographic orientation relationships reported in the literature and characteristic features of the interface structures have been investigated. The orientation relations can be classified into two types, which consist of the semi-coherent and the so-called pseudo(near)-coincidence interface with low Σ values. It becomes to be evident that the several orientation relations with higher probabilities of occurrence, for which the usual misfit definition shows high disregistry values, can be successfully explained by the interphase-CSL model. An originally proposed fully geometrical parameter to describe the lattice coherency, which is essentially ascribed to the concept of "lattice invariant" so as to conquer short-comings of the usual misfit definitions, satisfactorily predicts the experimentally measured preference among the various orientation relations. Consequently, we mentioned that the heterogeneous nucleation mechanism in the present system is to be under the strong control of the lattice coherency at the overgrowth/catalyst interface.

(Received May 2, 1983)

1. 緒 言

微量のチタニウムを添加したアルミニウムは凝固過程において顕著な結晶粒の微細化を呈することはよく知られている^{1)~6)}。この現象は従来から初晶 Al_3Ti 上へのアルミニウムの異質核生成の問題として取扱われてきた。Turnbull と Vonnegut⁷⁾は核生成触媒と凝固結晶核の両相の化学的因子が類似している場合には、触媒-核界面での格子整合性が核生成の容易さを支配するとした。一方、この理論では種々の触媒によるアルミニウムの結晶粒微細化現象のすべてを説明できないとして、界面エネルギーが2相間の電気陰性度の差異に依存することにその根拠を求める考えも示されている^{8), 9)}。

しかしながら、アルミニウムと Al_3Ti 粒子間には常にエピタキシャル成長とみなせる一定の結晶学的方位関係が存在すること^{2), 3)}、そして従来の格子整合性の評価法では低い一致度の計算される方位関係のうち、その出

現頻度の高い場合が多いという事実から、これまで用いられてきた評価法が必ずしも低エネルギー界面を適切に記述し得ないことが指摘されよう。本研究では、従つて、現在までに報告されているアルミニウム- Al_3Ti 間の相互方位関係のすべてを調査し、両相間の界面構造の特徴を幾何学的見地から詳細に再検討することにより、異質核生成に対する幾何学的因子の役割を明らかにすることを目的とする。

報告されている相互方位関係から類推される界面構造が、半整合および擬対応界面の2つのタイプに分類されることを示し、次に最近発展した相界面構造に対する知見^{10)~13)}と適当な仮定をもとに、格子整合性の純粋に幾何学的なパラメーターを提案する。これによつて実測された各方位関係の出現頻度が矛盾なく説明できること、そして結論として本合金系の異質核生成の機構はアルミニウム- Al_3Ti 間の格子整合性に大きく支配されていることを示す。

* 京都大学工学部機械系物理工学教室 (京都市)。Department of Engineering Science, Kyoto University (Kyoto).

** 京都大学工学部金属加工学教室 (京都市)。Department of Metal Science and Technology, Kyoto University (Kyoto).

2. アルミニウム— Al_3Ti 間の相互方位関係

Al-Ti 合金系の平衡状態図 (Fig. 1) より 938Kで次の包晶反応が生じる¹⁴⁾.

Al_3Ti の結晶構造は空間群表示では $D_{4h}^{19}-I4/\text{mm}$ であり, Ti 原子について考えると, プラヴェ格格子としては面心正方 (fct)あるいは体心正方 (bct) 構造をとるが, 本報告では指数づけは bct 構造をもとに行った (Fig. 2). 格子定数は $a=3.851\text{\AA}$, $c=8.608\text{\AA}$ ^{15),16)} またアルミニウムに対しては $a=4.05\text{\AA}$ を採用して整合性の計算を行った.

Al-Ti 系における異質核生成は包晶反応により凝固第一相として晶出する Al_3Ti 結晶表面 へのアルミニウムの液相エピタキシャル成長とみなせる. 両相間の結晶学的特徴や相互方位関係についての研究は最初 Marcantonio と Mondolfo²⁾ および Davis ら³⁾ によつて行われ

Fig. 1 The aluminum end of the aluminum-titanium equilibrium phase diagram.

Fig. 2 Crystal structure and lattice parameters of Al_3Ti .

た. その後 Cissé と Bolling¹⁷⁾ や St. John と Hogan¹⁸⁾ は Davis らの見いだした方位関係を確認した. 最近では Arnberg ら¹⁹⁾ および Kobayashi ら²⁰⁾ がさらに新しい相互方位関係の存在を報告している. 報告されている方位関係とその出現頻度 (分母は全測定数) を Table 1 に示す.

Table 1 での方位関係 (O. R.) で括弧印が付けられているものは, 著者が界面方位として区別している場合であるが, 実際の相界面の指数がそれらと一致しているか否かは原論文からは明らかではない. その他のものについては単に方向間の平行性のみを記述するのみであり, 界面方位は決定されていない. これは Arnberg¹⁹⁾ ら

Table 1 Orientation relations between the aluminum and the Al_3Ti

Orientation Relation $\text{Al} // \text{Al}_3\text{Ti}$		Frequency	Authors
A	(221) (001)	28/38	Marcantonio and Mondolfo [2]
	$\bar{1}\bar{1}0$ 210		
	$11\bar{4}$ $\bar{1}20$		
B	(001) (001)	9/38	
	100 100		
	010 010		
C	(011) (001)	1/38	
	$0\bar{1}1$ 110		
	001 $\bar{1}10$		
D	$\bar{1}11$ $\bar{1}10$	10/12	Davis, Denis and Hellawell [3]**)
	$0\bar{1}1$ 001		
	211 $\bar{1}\bar{1}0$		
B		8/10	Arnberg, Bäckcrud and Klag [19]
E	(012) (011)	2/10	
	100 100		
	$02\bar{1}$ $0\bar{1}1$		
F	$1\bar{1}\bar{1}$ $552^{**)}$	5/11	Kobayashi, Hashimoto and Shingu [20]
	$01\bar{1}$ $\bar{1}10$		
	211 111		
B		2/11	
G	012 100	2/11	
	$02\bar{1}$ 010		
	$\bar{1}00$ 001		
H	211 100	2/11	
	$25\bar{1}$ 010		
	$\bar{1}02$ 001		

*) The direction $[552]$ in the Al_3Ti should be transformed to the plane (112) .

**) The O.R.D has been also reported by Cissé and Bolling¹⁷⁾ and St. John and Hogan¹⁸⁾.

も指摘しているように、 Al_3Ti 結晶の形態が実験条件に依存し、微小結晶のため界面方位の決定が容易でないことがその理由である。Cissé と Bolling¹⁷⁾ および St. John と Hogan¹⁸⁾ はいずれも O. R. D を観測しているが、出現頻度については言及していない。O. R. B はいわゆる完全なエピタキシャル関係に相当し、Davisら³⁾の測定を除いてすべての著者が報告している。

これらの研究の他に、Ti 濃度が包晶限以上では Al 固溶体からの Al_3Ti の析出が Asboll と Ryum²¹⁾ および大橋と市川²²⁾ によつて報告されている。この場合やはり一定の相互方位関係が存在し、それらはそれぞれ O. R. B, F および H に相当しているが、本研究ではこれらの析出相—母相間の界面構造については言及しない。

3. $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Ti}$ 相界面の幾何学的構造

本研究で取扱う $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Ti}$ 相界面の構造を論じるには、両相間の相互方位関係に加えてその下地相である Al_3Ti 結晶の形態と表面方位に関する知見が不可欠である。

St. John と Hogan^{18), 23)} は種々のタイプの Al_3Ti 結晶の形態を調べ、(100), (010) 次いで (001) 面をアルミニウムのエピタキシャル成長の活性面としている。また Marcantonio と Mondolfo²⁾ は下地面としては (001) 面を考えている。最近、Arnberg ら¹⁹⁾ は (011) 面ではアルミニウム原子密度の高い積層が他の面に比べて多いことを理由に、この面も核生成に有効なことを強調している。我々は最も原子密度の高い (112) 面の可能性も指摘した²⁰⁾。

報告されている各方位関係でこれらの可能な Al_3Ti 結

晶表面をすべて考慮し、その内より格子整合性の高いと考えられる界面の幾何学的構造が Fig. 3 に模式的に示されている。界面の名称 (A, B, ...) は Table 1 の O. R. に対応し、界面方位も付記されている。両相の格子は共通の原点をもつように描かれており、 Al_3Ti (下地相) とアルミニウム (成長相) の格子定数 a_s と a_o がそれぞれ示されている。

Fig. 3 から明らかなように、すべての界面は両相の単位格子同士の整合性のよい、(a) 半整合界面と、最近接格子間の一致度は低いが比較的高密度で両相格子が近似的に一致し、それ自身が超格子を組む、(b) 擬対応界面のいずれかに分類し得ることが判明した。界面 B, E および F は (a)、それ以外の界面は (b) タイプの範疇に属す。対応格子 (Coincidence-Site Lattice; CSL) は Al_3Ti およびアルミニウムに対し、それぞれ実線および点線で示されている。半整合界面における対応格子は界面における原始単位胞に他ならない。

各相での Σ 値*が小さく、かつ対応格子間の一致度の高い、このような相界面の存在は双晶粒界とのアナロジーから最初 Friedel²⁴⁾ によつて予言されたものである。その後、Fletcherら^{25), 26)} はこのタイプの相界面においては対応粒界 (Coincidence boundary) の場合に類似した界面エネルギーの極小カズブが計算されることを示した。最近では、いくつかの共晶あるいは共析反応²⁷⁾、そして薄膜のエピタキシャル成長^{28)~30)} において、両相の最近

* Σ 値は界面における対応格子点密度と結晶格子点密度との比の逆数と定義する。この値は対応格子間隔の平均的な大きさを示し、半整合界面では両相において $\Sigma=1$ である。

Fig. 3 Schematic representations showing lattice alignments for the various interfaces obtained from the orientation relations listed in Table 1. Appropriate CSLs are delineated by solid and dotted lines for the Al_3Ti (substrate) and the aluminum (overgrowth), respectively.

接格子間のミスフィットが大きい場合、このタイプの界面の存在が報告されている。

4. 格子整合性の判定基準

4.1 従来のミスフィット評価法と問題点

界面において両相の原始単位胞の形状が相似でかつそれらの大きさの差が小さいとき、すなわち半整合界面に対しては、通常ミスフィットの基準が有効である。薄膜のエピタキシャル成長では、下地相と成長相の厚さの違いを考慮して、 $\text{disregistry } d = \Delta a / a_s^{(1), (2)}$, $\delta = \Delta a / a_o^{(7)(8)}$ あるいは $f = 2\Delta a / (a_s + a_o)^{(29), (30)}$ がミスフィットの基準としてよく用いられている。ここで $\Delta a = |a_o - a_s|$, a_o と a_s はそれぞれ成長相と下地相の界面での低指数面の格子定数である。Turnbull と Vonnegut⁷⁾ の異質核生成の理論では、disregistry δ を格子整合性の基準としている。

これらの基準は簡便でかつ計算が容易であるが、両格子の形状が相似でない場合や稠密面間の平行性が存在しない方位関係の場合は格子整合性を正確に評価し得るものではない。このような理由から Bramfitt³⁴⁾ は一次元的な disregistry δ に対し、これを拡張して界面における3方向の値を平均化した、いわゆる平面 (planar) disregistry を提案している。擬対応界面のミスフィットは δ あるいは f を原始単位胞ではなく、各相における対応格子間に適用すればよいが³³⁾、やはり一次元的なミスフィットの評価だけで議論し得る場合にのみ有効である。以上の考察から、Fig. 3 に示された界面の格子整合性を、従来の基準を用いて一律にかつ定量的に評価することは困難である。

4.2 格子変形の不変性に対するパラメータ

一般結晶界面の形式的な転位記述である面転位論^{35)~37)}や Bollmann の 0-格子理論^{10), 38)} を相界面構造の解析に応用することにより、異相間の相互方位関係の優先性や界面の幾何学的構造の周期性に関する知見を得ることができる^{39)~41), 13)}。ここでは、まず両理論の概念とその共通性について簡単に述べ、次に格子変形の不変性のパラメータを導入することにより、数学的にもより一般性をもつ格子整合性の評価法について考察する。

4.2.1 面転位論と 0-格子理論

面転位論^{35)~37)}は一般界面の連続転位による記述法である。Fig. 4(a) に示すように 1 つの平坦面で格子 1 と 2 が接合されているものとする。参照直交座標系から実格子 1 と 2 を作りだすアフィン変換を $S^{(1)}$ および $S^{(2)}$ とし、界面上のベクトル $\mathbf{x}$ を含む閉じたバーガース回路をとれば、参照座標系における回路は Fig. 4(b) に示される閉鎖の欠陥をもち、このときの正味のバーガースベクトル $\mathbf{b}_{\text{ref.}}$ は、右手系の終点から始点 (FS/RH) 規約に従って、

a) Real coordinates

b) Reference coordinates

Fig. 4 The Burgers circuits in the real lattice coordinates (a), and the closure failure of the circuit (FS/RH convention) in the reference lattice coordinates (b), where the two real lattices 1 and 2 are generated from the reference lattice by affine transformations $S^{(1)}$ and $S^{(2)}$.

$$\mathbf{b}_{\text{ref.}} = (S^{(1)-1} - S^{(2)-1})\mathbf{x}. \quad (1)$$

これが面転位論における基礎式である。

CSL 理論を拡張した 0-格子理論^{10), 38)} では、2 つの格子を互いに重ね合わせたとき両格子における格子の内部座標の一致する“同等な”点を最小歪の点、すなわち 0-格子点と定義する。0-格子が実格子に比べて十分大きいとき、0-格子点間の中間の最も一致度の低い点にいわゆるミスフィット転位 (一次転位) が導入されるものと考えられる。いま格子 1 から 2 へのアフィン変換を $\mathbf{A}$ とすれば、基礎式は、

$$(\mathbf{I} - \mathbf{A}^{-1})\mathbf{x}^{(0)} = \mathbf{b}_1^{(L)}, \quad (2)$$

ここで $\mathbf{I}$ は恒等変換、 $\mathbf{x}^{(0)}$ は 0-ベクトル、また $\mathbf{b}_1^{(L)}$ は格子 1 の並進ベクトルである。ところで $\mathbf{A}^{-1}$ は結局格子 2 から 1 への変換を表し、 $S^{(1)}$ と $S^{(2)}$ を用いると、

$$\mathbf{A}^{-1} = S^{(1)}S^{(2)-1}. \quad (3)$$

従つて(2)式は

$$(\mathbf{I} - S^{(1)}S^{(2)-1})\mathbf{x}^{(0)} = \mathbf{b}_1^{(L)}, \quad (4)$$

あるいは両辺に $S^{(1)-1}$ を作用させて、

$$(S^{(1)-1} - S^{(2)-1})\mathbf{x}^{(0)} = S^{(1)-1}\mathbf{b}_1^{(L)} = \mathbf{b}_{\text{ref.}}^{(L)}, \quad (5)$$

ここで $\mathbf{b}_{\text{ref.}}^{(L)}$ は参照座標系における並進ベクトルである。

従つて(5)式と(1)式を比較すれば、0-ベクトルは面転位論の基礎式で正味のバーガースベクトル $\mathbf{b}_{\text{ref.}}$ が参照座標系の並進ベクトルとなるような $\mathbf{x}$ と定義できる。すなわち面転位論では任意の大きさのベクトル $\mathbf{x}$ に対して計算される正味のバーガースベクトル (あるいはその密度) を問題とするのに対し、0-格子理論では可能な界面転位のバーガースベクトル $\mathbf{b}_1^{(L)}$ を仮定することにより、界面転位の分布や密度等のより定量的な知見を得ることができる。

4.2.2 $|\det(\mathbf{I} - \mathbf{A}^{-1})|$ 基準

0-格子の単位胞 (0-unit cell) の体積は(2)式からわかるように $|\det(\mathbf{I} - \mathbf{A}^{-1})|$ の行列式の絶対値、 $|\det(\mathbf{I} - \mathbf{A}^{-1})|$ に反比例する。0-格子点の間隔が大きい程、転位密度の低

い界面を作ることができ、また最も一致度の良い点からそれらの中間の最も一致度の悪い点への変化も緩やかに行われることを考えれば、両格子間の幾何学的一致は $|\det(\mathbf{I}-\mathbf{A}^{-1})|$ が小さい程よい。

$\det(\mathbf{I}-\mathbf{A}^{-1})=0$ のときは、少なくともある一つの共通な方向に沿って格子は完全に一致し、これはマルテンサイト変態の現象論^{(42), (43)}における不変線とアナロジーである。この基準は異なつた格子配列をもつ異相対の整合性をより合理的に表現し得ること、また前述した従来のミスフィット評価法の一次元的性格の欠点を克服している点で極めて有用である。実際、fcc/bccあるいはhcp/bcc金属対で観測される相互方位関係の優先性がこの基準からの予測とよく一致することが最近の研究で見られている^{(13), (44)}。

ところで $|\det(\mathbf{I}-\mathbf{A}^{-1})|$ 基準と disregistry δ との関係をここで示しておこう。いま、2つの2次元直方格子1, 2を考え、その格子定数をそれぞれ a_1, a_2 および b_1, b_2 とし、Fig. 5に示す相互方位関係にあり半整合タイプの界面を構成するものと仮定する。参照直交座標系から両格子を作る変換 $\mathbf{S}^{(1)}, \mathbf{S}^{(2)}$ は2つの格子を重ねたときの直交座標系 (x_1, x_2) に対しては次式で与えられる。

$$\mathbf{S}^{(1)} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 \\ 0 & a_2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S}^{(2)} = \begin{pmatrix} b_1 & 0 \\ 0 & b_2 \end{pmatrix}.$$

$|\det(\mathbf{I}-\mathbf{A}^{-1})|$ は(4)式から

$$\begin{aligned} |\det(\mathbf{I}-\mathbf{A}^{-1})| &= |\det(\mathbf{I}-\mathbf{S}^{(1)}\mathbf{S}^{(2)^{-1}})| \\ &= |\det(\mathbf{S}^{(2)}-\mathbf{S}^{(1)})/\det \mathbf{S}^{(2)}| \\ &= \left| \det \begin{pmatrix} b_1-a_1 & 0 \\ 0 & b_2-a_2 \end{pmatrix} / \det \begin{pmatrix} b_1 & 0 \\ 0 & b_2 \end{pmatrix} \right| \\ &= |(b_1-a_1)(b_2-a_2)/b_1b_2|. \end{aligned}$$

ここで x_1, x_2 方向の disregistry δ_1, δ_2 は $\delta_1 = |b_1 - a_1|/b_1$, $\delta_2 = |b_2 - a_2|/b_2$ であるから、結局次式が成立する。

$$|\det(\mathbf{I}-\mathbf{A}^{-1})| = \delta_1\delta_2. \quad (6)$$

もし両格子が正方格子ならば $\delta_1 = \delta_2 = \delta$ として、 $|\det(\mathbf{I}-\mathbf{A}^{-1})| = \delta^2$ が成立する。すなわち、 $|\det(\mathbf{I}-\mathbf{A}^{-1})|$ は2次元のミスフィットを記述し、かつ不変線の役割を重視する界面格子整合性の一般的なパラメーターであることが理解される。

4.3 擬対応界面に対する格子整合性の評価法

前述した評価法は半整合界面に対しては両相の原始単位胞に直接適用できるが、異相対応粒界に対しては擬CSL間に拡張して適用される。大角粒界において完全な対応関係からのわずかな方位差は、Bollmannら^{(10), (45)}の02-格子(実格子間の0-格子ではなく、0-格子(CSL)間の超0-格子)の概念を用いることにより表現できるが、BonnetとDurand^{(11), (27)}は異相対応粒界に対して、これとアナロジーな基礎式。

$$(\mathbf{I}-\mathbf{B}^{-1})\mathbf{x}^{(c)} = b_1^{\text{PSC}} \quad (7)$$

Fig. 5 Lattice alignments of the two rectangles with lattice parameters a_1, a_2 for lattice 1 and b_1, b_2 for lattice 2, respectively.

を示した。ここで $\mathbf{B}$ は格子1のCSCL*から格子2のそれへの変換であり、 b_1^{PSC} は格子1のDSCLの並進ベクトルである。異相結晶の組合せでは一般に完全に対応格子点は一致しないから、彼らはC(close coincidence)点と名づけた。(7)式で変換 $\mathbf{B}$ を格子1のCSLから格子2のCSLを作る変換としても同じ結果が得られる。

4.2.2で詳しく述べたのと同様、C-単位胞の体積あるいは面積は(7)式から明らかなように $|\det(\mathbf{I}-\mathbf{B}^{-1})|$ に反比例するから、これが小さい程理想的な対応関係からのずれを緩和するための界面転位の導入は少なくて済む。結局、擬対応格子間の整合性は $|\det(\mathbf{I}-\mathbf{B}^{-1})|$ によって表現可能である。しかしながら、Fig. 3に示された界面での Σ 値は互いに異なり、かつ界面上の格子密度にも差異があるため、界面整合性をより正確に論じるときはこれらのすべてを考慮しなければならない。

以上の観点から、界面格子整合性のパラメータとして次式に示される H 値を新たに提案する。

$$H = |\det(\mathbf{I}-\mathbf{B}^{-1})| \Sigma A / A_0. \quad (8)$$

ここで Σ, A および A_0 はそれぞれ成長相における Σ 値、界面での単位格子の面積および参照格子の面積である。この基準は半整合界面にも適用でき、このときは $\Sigma=1$, $\mathbf{B}=\mathbf{A}$ であるから、 $H = |\det(\mathbf{I}-\mathbf{A}^{-1})| A / A_0$ となる。しかしながら、擬対応界面では格子一致領域以外の不整合性と、これに基づく界面エネルギーの増加を記述するこ

* 理想的な対応関係からのずれは、02-格子(あるいはC-格子)内のいわゆる2次転位によって緩和される。2次転位のバーガースベクトルは対応方位関係にある両格子を超格子としてもつ、より小さな格子の並進ベクトルに一致する。これに相当する変位を片方の格子に与えても、両格子で作る全体の周期性は全く保存されることから、この格子をDisplacement Shift Complete Lattice; DSCLと呼ぶ⁽⁴⁵⁾。

とは現段階では困難であるから、両タイプの界面を一律にこの H 値を用いて比較することは賢明でない。

Fig. 3 に示された各界面に対する Σ 値、格子不変性のパラメータおよび H 値を両タイプの界面に対してそれぞれ Table 2 および 3 にまとめた。ここで参照格子の面積としては $(001)_{Al}$ 面上の単位格子面積 $A_0 = (\sqrt{2}/2 \cdot a_{Al})^2$ を用いた。半整合タイプの界面では F 、次いで多くの著者が報告している完全エピタキシャル界面 B が小さな値をとり、実測による出現頻度とのよい対応がみられる。Arnberg ら¹⁹⁾ の報告による界面 B, E はともに半整合タイプに属するが、その測定頻度は H 値の大小関係と一致する。この場合もし $|\det(\mathbf{I}-\mathbf{A}^{-1})|$ 基準のみで判断すると E が優先的であり、結果と矛盾することを考えれば、 A/A_0 で示される界面の格子稠密率の逆数を、考慮することの重要性が指摘される。擬対応界面では界面 A 、次いで D が他に比べて著しく整合性の高いことがわかる。これは Table 1 に示したこれらの方位関係の他を超越する出現頻度の高さをよく説明する。

5. 考 察

Al/Al₃Ti 結晶間の界面構造の特徴を平均化してみると、約60%以上の割合で擬対応界面が生じるが、著者によつては半整合界面の出現頻度の高い場合もあり、総合的には両タイプの界面がほぼ等しい確率で生じるものとみなしてよいだろう。従来、薄膜のエピタキシャル成長では半整合界面の生じ得る臨界の disregistry は約10%と見積られているが³³⁾、 $(001)_{Al} // (001)_{Al_3Ti}$ 界面で計算される δ は5%であり、異相対の種類によつては従来の臨界値は過大評価となる。

ところで最近 Brokman と Balluffi⁴⁶⁾ は Σ 値の小さな (001) 面振り粒界においても、よく知られている傾角対応粒界と類似の界面エネルギーの極小カスプ⁴⁷⁾が存在することを主張している。この場合回転角の大きな小角粒界よりも Σ 値の小さな大角粒界の方がより低い粒界エネルギーを有することがあり得るが、現在のところ振り対応粒界において定量的な議論を展開するに足る粒界エネルギーの測定例は見当らない。一方、本研究の調査例中、Kobayashi ら²⁰⁾ の研究では $(001)_{Al} // (001)_{Al_3Ti}$ において大角振り粒界に対応する界面 G が、小角粒界とのアナロジーである半整合界面 B と、実測例は少ないが同じ頻度で生じていることが明らかとなった。このことはアルミニウムと Ti の原子直径や電気陰性度⁴⁸⁾が近似的に等しいことを考慮すると、少なくともアルミニウム結晶粒界に対しては、Brokman と Balluffi の主張は支持される。このことはまた、液体金属によるアルミニウム双結晶の粒界脆性の測定において低 Σ 値を有する振り対応粒界では破壊応力に極大値の見いだされること⁴⁹⁾とも矛

Table 2 The absolute values of the determinant $(\mathbf{I}-\mathbf{A}^{-1})$ and the H values for the semi-coherent interfaces, where “-3” means $\times 10^{-3}$.

Interface	$ \det(\mathbf{I}-\mathbf{A}^{-1}) $	H
B	2.414 -3	2.414 -3
E	2.030 -3	4.539 -3
F	1.316 -3	1.140 -3

Table 3 The Σ values, the absolute values of the determinant $(\mathbf{I}-\mathbf{B}^{-1})$ and the H values for the pseudo-coincidence interfaces, where for example, “-3” means $\times 10^{-3}$.

Interface	Σ (Al)	Σ (Al ₃ Ti)	$ \det(\mathbf{I}-\mathbf{B}^{-1}) $	H
A	3	10	5.285 -6	4.756 -5
C	2	3	4.198 -4	1.185 -3
D	3	2	1.899 -4	4.934 -4
G	4	5	3.981 -3	1.592 -2
H	4	10	1.229 -3	1.099 -2

盾しない。

6. 結 論

チタニウム添加によるアルミニウムの凝固過程での結晶粒微細化にみられる異質核生成の機構を解明するため、従来報告されている Al-Al₃Ti 結晶間の相互方位関係と、これから類推される界面構造を詳細に検討した結果、以下に列挙する主要な結論が得られた。

- 1) Al/Al₃Ti 間の相界面構造は半整合 および低 Σ 値の擬対応界面の2つのタイプに分類される。
- 2) 従来のミスフィットの評価法では極めて低い格子整合性を示す方位関係における界面は、異相対応格子モデルによつて説明され、そのうちのいくつかは対応格子間の一致度が極めて高く、その高い出現頻度をよく説明する。
- 3) 格子変形の不変性の基準、対応格子点密度および界面の格子点密度を考慮した、一般界面に対する格子整合性の純粋に幾何学的なパラメータが新たに提案された。これによる整合性の評価と実測による方位関係の出現頻度は極めてよい一致を示すことが明らかとなった。
- 4) 最後に、Al-Ti 系における異質核生成の機構は核生成触媒—凝固結晶核の界面における幾何学的因子、すなわち格子整合性に大きく支配されていることが明らかとなった。

本研究の一部は軽金属奨学会の研究助成金により行つたことを付記し、感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) F. A. Crossley and L. F. Mondolfo: *Trans. AIME*, **191** (1951), 1143.
- 2) J. A. Marcantonio and L. F. Mondolfo: *J. Inst. Met.*, **98** (1970), 23.
- 3) I. G. Davis, J. M. Dennis and A. Hellawell: *Met. Trans.*, **1** (1970), 275.
- 4) F. J. Kiss and H. B. Biloni: *Met. Trans.*, **1** (1970), 3458.
- 5) J. A. Marcantonio and L. F. Mondolfo: *Met. Trans.*, **2** (1971), 465.
- 6) R. Kumar: *Brit. Foundryman*, **65** (1972), 56.
- 7) D. Turnbull and B. Vonnegut: *Ind. Eng. Chem.*, **44** (1952), 1292.
- 8) G. A. Chadwick: *Metals and Materials*, **3** (1969), 77.
- 9) A. V. Rama Rao and P. R. Khangaonkar: *Trans. Indian Inst. Metals*, **23** (1970), 1.
- 10) W. Bollmann: *Crystal Defects and Crystalline Interface*, Berlin, Springer, (1970).
- 11) R. Bonnet and F. Durand: *Phil. Mag.*, **32** (1975), 997.
- 12) R. W. Balluffi, A. Brokman and A. H. King: *Acta Met.*, **30** (1982), 1453.
- 13) 橋本: 日本金属学会会報, **22** (1983), 151.
- 14) L. F. Mondolfo: *Aluminum Alloys: structure and properties*, Butterworths, London, (1976), p. 385.
- 15) T. Dagerhamn: in F. A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Suppl., McGraw-Hill, (1969), p. 45.
- 16) F. J. J. Van Loo and G. D. Rieck: *Acta Met.*, **21** (1973), 61.
- 17) J. Cissé and G. F. Bolling: *J. Cryst. Growth*, **13/14** (1972), 777.
- 18) D. H. St. John and L. M. Hogan: *J. Australian Inst. Metals*, **22** (1977), 160.
- 19) L. Arnberg, L. Bäckerud and H. Klang: *Met. Tech.*, **9** (I) (1982), 7.
- 20) K. F. Kobayashi, S. Hashimoto and P. H. Shingu: submitted to *Z. Metallkde.*
- 21) K. Asboll and N. Ryum: *J. Inst. Metals*, **101** (1973), 212.
- 22) 大橋, 市川: 軽金属, **27** (1977), 105.
- 23) D. H. St. John and L. M. Hogan: *J. Cryst. Growth*, **46** (1979), 387.
- 24) G. Friedel: *Leçons de Cristallographie*, Blanchard, Paris, (1926).
- 25) N. H. Fletcher and P. L. Adamson: *Phil. Mag.*, **14** (1966), 99.
- 26) N. H. Fletcher: *Phil. Mag.*, **16** (1967), 159.
- 27) R. Bonnet and F. Durand: *J. Phys.*, **36** (1975), C4-441.
- 28) V. M. Ievlev, A. V. Bugakov and V. A. Ammer: *phys. stat. sol.*, (a) **49** (1978), 413.
- 29) M. Hwang, D. E. Laughlin and I. M. Bernstein: *Acta Met.*, **28** (1980), 621.
- 30) H. Mykura, P. S. Bansal and M. H. Lewis: *Phil. Mag.*, **42** (1980), 225.
- 31) J. H. Van der Merwe and C. A. B. Ball: *Epitaxial Growth*, Part B, Ed. J. W. Matthews, Academic Press, New York, (1975), p. 493.
- 32) A. Bruce and H. Jaeger: *Phil. Mag.*, **36** (1977), 1331; **37** (1978), 337; **38** (1978), 223; **40** (1979), 97.
- 33) J. W. Matthews: *Dislocations in Solids*, Ed. F. R. N. Nabarro, North-Holland, (1980), Vol. 6, p. 195.
- 34) B. L. Bramfitt: *Met. Trans.*, **1** (1970), 1987.
- 35) B. A. Bilby, R. Bullough and E. Smith: *Proc. Roy. Soc., A* **231** (1955), 263.
- 36) B. A. Bilby, R. Bullough and Dora K. de Grinberg: *Disc. Faraday Soc.*, **38** (1964), 61.
- 37) J. W. Christian: *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford, (1975), p. 359.
- 38) W. Bollmann: *Phil. Mag.*, **16** (1967), 363, 383.
- 39) W. Bollmann and H. U. Nissen: *Acta Cryst.*, **A 24** (1968), 546.
- 40) W. Bollmann: *Phys. stat. sol.*, (a) **21** (1974), 543.
- 41) A. Perio, J. J. Bacmann, M. Suéry and A. Eberhardt: *Rev. Phys. Appl.*, **12** (1977), 1197.
- 42) M. S. Wechster, D. S. Lieberman and T. A. Read: *Trans. AIME*, **197** (1953), 1053.
- 43) J. S. Bowles and J. K. Mackenzie: *Acta Met.*, **2** (1954), 129.
- 44) U. Dahmen: *Acta Met.*, **30** (1982), 63.
- 45) D. H. Warrington and W. Bollmann: *Phil. Mag.*, **25** (1972), 1195.
- 46) A. Brokman and R. W. Balluffi: *Acta Met.*, **29** (1981), 1703.
- 47) G. Hasson, J. Y. Boos, I. Herbeuval, M. Biscondi and C. Goux: *Surf. Sci.*, **31** (1972), 115.
- 48) L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, New York, 3rd Ed., (1963).
- 49) 大槻, 水野: 日本金属学会講演概要集, (1982. 10月).