気相生長した鉄双結晶における粒界傾角の頻度分布

石 田 洋 一* 山 本 敏 行**

Yoichi Ishida and Toshiyuki Yamamoto : Statistical Analysis of Grain Boundary Angles in Vapor-Grown Iron Bicrystals. Grain boundary energy cusp is a basic property of theoretical importance. The practical significance depends largely on how strongly the population of the boundary is influenced by the energy cusp. The present work is a statistical analysis of the population in vapor-grown iron bicrystals. During the growth, the disturbing effects of the surroundings appeared relatively weak.

The question investigated first is whether all the bicrystal boundary is in perfect coincidence relationship or only distribute about them with maxima at the coincidence orientations. Electron channeling pattern with an error limit better than 0.1° was applied to resolve the problem. It was concluded that they only distribute about the coincidence orientation.

The observed distribution was very heterogeneous; The major component of the misorientation from the perfect coincidence was of tilt type. The result is explained if the population of the grain boundary is controlled by the energy and the boundary within the energy cusp is composed of grain boundary dislocation network superimposed upon the coincidence related boundary.

Near coincidence boundaries were also observed although the population was very small. The boundaries were composed of two densely packed lattice planes joined parallel along the boundary. A general trend in the histogram suggested that the bicrystal is formed by the nucleation of a sister crystal on the $\{100\}$ stepped surface of a growing single crystal.

(Received April 14, 1975)

I. 緒 言

金属結晶粒界のエネルギーは結晶相互の方位関係に依存し、いわゆるエネルギーカuspを示すことが知られている。このために粒界の出現頻度にも方位関係依存性があると予想される。実際、そのような報告はすでになされてきて、たとえば、マグネシウムを空气中で燃焼させて得た MgO 微粒子では結晶粒界のほとんどが対応(コインシデンス)方位関係を満足することが示された⁽¹⁾。雪の結晶でも高頻度であられるものは特別な方位関係にあることが示された⁽²⁾。金属においては、しかし、このように著しい集積現象はまだ知られていない。金属結晶粒界のどれだけが対応方位関係にもとづく粒界であるかは粒界規則構造研究の意義にかかわる重要な知見であるが、その割合は粒界のできかたによっても異なるであろう。気相生長でできた双結晶の粒界は加工再結晶の際に生成した粒界と比較すると、周囲の結晶による拘束がないだけに、より直接的に頻度分布が粒界エネルギーを反映している可能性がある。鉄結晶の対応粒界のどれが著しいエネルギーカuspをもつかは種々の粒界現象を理解するうえで欠かせない基本的知見である。エネルギーカuspの範囲では規則粒界に粒界転位網が重畳した構造になっていると解釈されるが^{(3)~(6)}、この考えが正しいなら粒界転位のバーガスベクトルは大きさがまちまちだから^{(7)~(10)}、カuspの形状や範囲に後述す

ような異方性があり、頻度分布にそれが影響している可能性がある。このような報告がまだないのはカuspの範囲が方位関係にして 1° の程度でしかないため、これまでの通常の解析精度では検出できなかったためであろう。MgO の結果⁽¹⁾も実はこのような分布をもっていた可能性があり、この分布の有無を測定するには精度が 0.1° 程度はないといけない。電子チャネリングパターン⁽¹¹⁾で解析したのはこのためである。

II. 鉄双結晶の作成

鉄結晶は塩化第一鉄、 $(\text{FeCl}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}, 99.9\%)$ ⁽¹²⁾を露点 30°C 程度の水素気流中で $680\sim 700^\circ\text{C}$ に加熱還元して作成した。ヒゲ結晶として細長く生長するものもあるが、それはごく一部で、大部分は1辺が $10\sim 50\mu$ の微細な結晶となって器壁をびっしりと埋めつくす(Photo.1)。表面につき出たものは $\{100\}$ 晶癖面が発達していてサイコロ状である。結晶表面はしかし完全に平面ではなく陵に近い部分でわずかにふくれている。陵部分は必ずしもとがっておらず作成条件によっては丸みをおびていたり、 $\{110\}$ 面があるようにみえる場合もある。このようなとき高倍率で観察すると平滑ではなく $\{100\}$ 面が細かく複合した形状になっていることが多い。表面に小さいが深い穴のみられる場合もある。鉄結晶の方位は素地面に対してランダムである。これは素地が珪素鋼板でもシリカ板でも同様であっ

* 東京大学生産技術研究所(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

** 日本電子株式会社(Japan Electron Optics Laboratory Co., Ltd., Akishima, Tokyo)

Photo.1 Scanning electron micrograph of vapor-grown iron microcrystals. Single crystals with well defined {100} habit planes tend to grow isolated from each other.

Photo.3 Iron bicrystal with a large shallow hollow at the center of a {100} habit plane. The boundary marked by arrows consists of three straight segments which were attributed to coincidence boundaries of $\Sigma 25$.

た。鉄結晶は素地板に近い底の部分ではつながりあっていることが多いが表面につき出た結晶はほとんどが単結晶で双結晶はごく少ない。双結晶のうち {100} 面が 1 対、互いに平行なものは粒界溝が浅く直線的で、かつ粒界トレースに対し両側の結晶が対称な場合が多い。Photo.2 はこの 1 例で、高倍率にして、コントラストをあげて観察しないと 2 次電子像では粒界の見分けがつかない。粒界は必ずしも一直線状ではなく、Photo.3 の場合のように折れ曲ってあたたかも片方の結晶が他方にくいこんだようなかたちになったものもみられた。

Photo.3 の場合粒界は矢印で示すように下方から、一旦 45° 曲り、再び 45° 折れ曲って右方にぬけた形状のトレー

スをしている。稜線にはほぼ平行な太い線は双結晶表面に段があり中央部が凹んでいるためである。これら双結晶は、別々に単結晶が発生し、成長し、接触、合体したものとは考えにくい。考察の章で論ずるように生長中の単結晶の表面に娘結晶が核生成したとおもわれる。実際、この試料の特徴は Photo.2 の双結晶と下部の単結晶との間のせまいすき間にみられるように結晶同志がなかなか合体しないところにある。Photo.1、中央部では、右側の結晶が生長し接近すると充分近づいたところで稜部分が丸くなり生長が停止してしまっている。気相成長特有の現象といえよう。

III. 双結晶方位関係の解析

試料は {100} 晶癖面が発達しているので、光顕でも容易に方位解析ができる。金属顕微鏡で試料を観察すると {100} 面がたまたま観察方向に垂直になった鉄結晶だけが光って見える。このうちで四角形でないものは双結晶で [100] を回転軸とする回転関係に近い。全体の 1% 程度がこのような双結晶である。双結晶を光顕の中心におき、倍率を下げ光線を絞る、反射が最大になるよう試料を傾斜する。{100} 面同志が平行でない双結晶は両結晶の反射強度が異なり、また焦点位置をずらすと像が互いに独立に移動するので容易に除くことができる。{100} 面対が顕微鏡の光軸に垂直になったところで倍率を再びあげて写真を取り (×500)、稜線のトレースから [100] 軸のまわりの回転角度 θ を測定した。稜線のトレースによる方位解析の精度は稜の直線性が良好な双結晶では $\pm 0.5^\circ$ であった。これは稜線間の角度の 90° からのずれ、および次のべる電子チャネルリングパターンから評価した。

一方、{100} 面の平行度は光顕の精度では足りないので走査電顕を用い電子チャネルリングパターン (ECP) ⁽¹¹⁾ より測定した。使用したのは日本電子 JEM-50 A/SDC-S である。走査電顕は通常 2 次電子の強度を調べて、おもに試料表面の凹凸に関する情報を得るが、反射電子を用いるとその強度が Bragg 角度附近で急激に変化するので、入射電子線

Photo.2 Iron bicrystal and the electron channeling patterns. The secondary electron image is rotated anticlockwise by 37° and the circles indicate the analyzed area. The [100] poles marked in the pattern is misorientated by 1.9 degrees perpendicularly against the trace of the boundary.

の方向をふらせてかえてやることにより、菊池パターンと似た像を得ることができる。これは ECP あるいは Coates パターンとよばれる。このパターンから 0.1° の精度で容易に結晶の方位を測定することができる。Fig.1 はこの原理を示したものである⁽¹³⁾。Photo.2 はこれによる解析の 1 例である。2 次電子像にある丸印はそれぞれこの領域から ECP を得たことを示している。本試料ではサブ粒界や傾角 5° 以下の小傾角粒界がないので、ECP を得る場所は粒界近傍に限らなくても方位解析にさしつかえなかった。制限視野直径は約 10μ 、この範囲で深さ $1000\text{\AA}$ 程度までの情報が含まれている。2 次電子像は ECP とくらべて中間レンズの強度を強めている (Fig.1 参照) ので ECP に対し反時計まわりに 37° 回転している。これを勘定に入れると結晶の稜線方向がいずれも $\langle 100 \rangle$ 方向であることが確認される。写真中、A 粒の ECP に破線で示した擬菊池線対の間隔は Bragg 回折角度 $\theta = \sin^{-1} \{ \lambda / 2d_{(200)} \}$ より、加速電圧 50 kV のとき $2\theta = 2.1^\circ$ である。この場合のように試料表面が平滑で、結晶格子の歪みがないとき、高次の擬菊池線対を用いて解析すれば 0.1° の精度で方位解析ができる。それぞれ 4 回対称なパターンの中心は $[100]$ 方向であり、両粒の ECP を重ねあわせると $[100]$ 軸同志のくい違い角度が測定できる。

Fig.1 Ray paths in the scanning microscope for (a) secondary electron image and (b) selected area electron channeling pattern.

IV. 鉄双結晶粒界の種類

Photo.3 の双結晶は $[100]$ 軸のまわりに 16.5° 回転した関係にあり $\Sigma 25$ 対応粒界とよばれているものである。Fig.2 はこの粒界の折れ曲り構造を調べたもので、格子点数が少ないのは説明のためであることはいうまでもない。それぞれ Fig.2 に、破線で示した 3 種類の対応粒界で説明できる。図中、大白丸、小黑丸はそれぞれ隣接した $\{200\}$ 面上の格子点を示す。Fig.2 および以降の対応関係図は規則粒界の方位と配列単位の大きさを表示するためのもの

Fig.2 Orientation relationship of a bicrystal appeared in Photo 3. Certain configuration may be repeated periodically when the boundary is parallel to the densely packed plane of coincidence sites. The boundary structures described in broken lines correspond to the three segments of the boundary in Photo.3.

で、格子点位置関係は必ずしも図のようになってはいないと考えられている。結晶相互の方位関係を保存し、結晶格子の片方を他方に対して並進移動させ粒界エネルギーが最もひくい原子配列になるようにしたとき、Fig.2 で示したような格子点一致関係は一般にはおこらないと考えられるからである⁽¹⁴⁾。体心立方晶は $[100]$ 方位に関し ABAB 形の積み重なりをしているから、この 2 面さえ表示すれば、全ての格子点位置関係を表示したことになる。粒界がこのように折れ曲ったことからみて、本試料の $\Sigma 25$ 対応粒界は Fig.2 に破線で示したような 2 種類の対応粒界が微視的につなぎあわされたかたちになっていると思われる。回転軸が $[100]$ 以外の対応粒界も存在する。しかし、その頻度は $[100]$ を回転軸とするものにくらべ低い。方位解析も容易でないので統計的に調べなかった。

対応粒界とは異なる種類の規則粒界もみられた。Photo.4 はこの一例で、 (010) 面と (011) 面とがはりついたかたちになっている。体心立方晶では $\{110\}$ 面が最稠密、 $\{200\}$ 面は 2 番目に稠密だから、第 1、第 2 稠密面が $[100]$ 軸方向をあわせてはりつくと $[100]$ 方向には周期規則性が可能だが、これと垂直な方向には完全な周期配列はできない。格子点間隔の比が無理数になるからである。しかし、近似的な一致関係は可能で、とくに $a[001]$ の 7 単位と $a[01\bar{1}]$ の 5 単位とは間隔が $\sqrt{49}a$ 対 $\sqrt{50}a$ となり殆んど差がない。このため対応粒界に似た状況になっている可能性がある。同様な近似的一致が $[111]$ 軸を回転軸とする傾角粒界にも可能である。 (111) 面上最稠密な方向、 $a[1\bar{1}0]$ の 7 単位と 2 番目に稠密な方向、 $a[11\bar{2}]$ の 4 単位間に生ずるもので、間隔の相違は同様に 1% 程度にすぎない。石けん泡

Photo.4 Bicrystal with an asymmetrical tilt boundary. The boundary consists of first and second densely packed lattice planes; (011) and (020) of the crystals. Dark spots are due to deep holes on the surface of the crystal.

の結晶粒界模形ではこの粒界が非常によくあらわれ、一定の泡配列がきわめてひんばんに繰り返えられる⁽¹⁵⁾。対応粒界とちがって無限には繰り返せないにしても、一定の低エネルギー配列単位がひんばんに繰り返えられるため、低エネルギー境界となっているものと思われる。稠密面間に生ずる1種の規則粒界といえよう。

V. [100] 軸のまわりの回転角度にみられる頻度分布

Photo.2~4 で例示したように鉄双結晶の粒界では比較的高次の対応粒界や稠密格子面がはりついたかたちの粒界が含まれ、MgO 微結晶の場合⁽¹⁾のように少数の対応粒界に限られているわけではない。このため頻度分布を求めるには測定数が充分大きい必要がある。そこで170個の[100]軸回転双結晶につき光顕写真から[100]軸のまわりの回転角度 θ を測定した。Fig.3はこの結果である。図の

Fig.3 Histogram of rotation angle about [100] axis. Solid vertical lines indicate the orientation of important coincidence boundaries while broken lines show the orientation to allow two densely packed lattice planes parallel.

上部にある数字はそれぞれ、その角度で生ずる対応関係の Σ 値であり $\{A\} // \{B\}$ はA, B 稠密格子面が互いに平行になる回転関係であることを示している。鉄結晶は体心立方晶だから[100]に平行な格子面は $\{110\}$, $\{200\}$, $\{310\}$, $\{210\}$ の順に格子点密度が低くなっている。分布図にみられる特徴は、(1)回転角度 θ が 7° 以下のものが少ない。(2)回転角度 $10 \sim 20^\circ$ の双結晶が半数を占める。(3)粒界トレースからみて対称傾角粒界とみられるものは回転角度 30° 以下の双結晶では9割をしめるが 37° 以上の双結晶では1割程度にすぎない。(4)頻度分布のピークは $\Sigma 5, 13, 17$ 等よく知られた対応方位関係に限られない。 $\Sigma 41$ のような高次の対応関係でも集積のみみられるものがある。(5)回転角度 $44 \sim 45^\circ$ の粒界では $\{200\}$ と $\{110\}$ のはりついたような非対称傾角粒界がみられた。

回転角度 7° 以下の小傾角粒界の頻度がひくいことはMgO 双結晶⁽¹⁾にも共通しており、格子転位が比較的大きな間隔で配列したかたちの粒界ができにくい。あるいはできて消滅し易いことを示している。これに対して、小傾角粒界と大傾角粒界の遷移領域にあたる $\theta = 10 \sim 20^\circ$ の傾角粒界は逆に高い頻度で生じている。この分布は幅広いピーク領域をなすところからみて、粒界エネルギーカスプ以外の因子が関与した現象と考えられる。この因子として考えられるものは、(1)回転角度 $10 \sim 20^\circ$ の傾角粒界、すなわち格子転位間隔にして、 $\{200\}$ 面6~9面に1本程度の傾角粒界がとくに核生成しやすいなんらかの機構がある場合、と(2)これより傾角の大きい双結晶では一旦できた粒界がその後、双結晶が生長するにつれて移動して消滅してしまう場合とが考えられる。Photo.2や4にみられるように双結晶の多くは粒界面が対称方向からずれると粒界面積が減少するような形状になっているし、 37° 以上の回転角度をもつ双結晶では、非対称傾角粒界が多いことから後者の影響も予想される。実際、形状こそ双結晶だが、ECPを調べてみると単結晶で粒界が移動し、消滅してしまったと思われるもの、また輪郭からみて結晶生長と粒界移動が同時に進行したと思われる双結晶がみられた。一方、 $\{110\}$ と $\{200\}$ 面のはりついたかたちの粒界は数例みられたが、他の稠密面、たとえば3番目に稠密な $\{310\}$ と第1あるいは第2稠密面との間にできたと考えられる粒界は上記170双結晶中には存在しなかった。この種の粒界は種類も出現頻度も限られているといえよう。

対応粒界としては、 $\Sigma 41, 37$ など Σ 値が大きいものも存在すると思われる。このような高次の対応関係は互いに回転角度にして数度しかはなれておらず、対応粒界に粒界転位網が重畳した構造で説明できる範囲は 1° 程度しかない。したがって、個々の双結晶粒界がこれに所属するかどうかを判定するためには光顕による方位解析の精度は充分とはいえない。それぞれの粒界が高次ではあっても完全な対応関係にあるのか、あるいは単にそこに頻度の極大をもって

分布しているにすぎないのかは分布の性格、ひいては粒界構造を理解するうえで重要な問題である。[100] 軸間にみられる小さなくいちがい角度に関しても事情は同じである。後者に関しては次節に述べるように ECP により高精度の解析が可能で、これから分布の性格について知ることができる。

VI. [100] 軸相互の微小なくいちがい角度の測定

Photo.2 に例示した鉄双結晶では ECP 上の [100] 点が互いに約 1.9° 粒界トレースに垂直の方向にくいちがっている (但し 2 次電子像は 37° , ECP に対し反時計まわりに回転している)。Fig.4 は、この小さなくいちがい角度を無視して方位解析した結果で、[100] 軸のまわりの回転角度が 22.5° の $\Sigma 13a$ 対応粒界に属していることがわかる。Photo.2 の粒界は $\Sigma 13a$ 対応粒界に粒界転位網が重畳したかたちになっていると解釈できる。Photo.5 は Photo.2 と同様な双結晶の例である。傾角は [100] 軸のまわりに 28.3° , 対称傾角粒界で $\Sigma 17a$ 対応関係にもとづく規則粒界である。[100] 軸相互のくいちがいは、この場合 0.2° しかない。この場合もくいちがいの方向は粒界トレースに垂直の方向にある。この粒界における原子配列単位の規模および粒界転位バーガースベクトル格子を示したのが、Fig.5 である。考察の項で説明するように、体心立方晶では [100] 軸を回転軸とする対応粒界の粒界転位バーガースベクトル格子はいずれも [100] 方向に細長い体心正方格子⁽⁸⁾で、[100] に垂直な単位ベクトルは格子転位のそれとくらべ、ずっと小さい。[100] 相互のずれは粒界トレースに垂直であり粒界面は (014) だから、完全な $\Sigma 17$ 対応関係からのずれは Fig.5(c) に示したように $b_1 = a/17$ [014] 刃状転位の列で生じていると解釈される。 0.2° のくいちがいは b_1 刃状転位が (200) 145 面毎に 1 本の割合で並んでいることに相当する。 b_1 刃状転位はその線分が [100] に垂直でないとき [100] 軸まわりの回転角度 θ を対応関係のそれからずらす働きもする。ECP では θ の解析精度は光頭のそれと同程度なので b_1 刃状転位の間隔や線分方向をきめ

ることはできないが、Fig.5 に示した傾角粒界であるかぎり、他種の転位は必要としない。これに対し [100] 軸の

Photo.5 Iron bicrystal in $\Sigma 17a$ coincidence relationship (28.1° rotation about [100]). Rotation in the secondary electron image is taken into account. The misorientation between [100] poles is about 0.2° .

Fig.5 Coincidence lattice (a) and Burgers vector lattice of $\Sigma 17a$ (b) describing the boundary of Photo.5. A small misorientation 0.2° may be described by an array of edge dislocation $b_1 = a/17$ [014] spaced 145, (200) planes apart as shown in (c).

Fig.4 Coincidence relationship of a bicrystal shown in Photo.2. The boundary is parallel to the most densely packed plane of coincidence sites of $\Sigma 13a$.

くいちがい角の粒界に平行な成分は、この粒界にとってねじり成分であり、 $a[100]$ あるいは $a/34[17\ 5\ 3]$ のようなバーガースベクトルの大きな粒界転位を重ねあわせなければならぬ。

Fig. 6 は 26 個の双結晶につき、 $[100]$ 軸相互のくいちがいの方向と大きさを ECP で測定した結果である。対応関係としては種々のものが含まれている。左上より右下への線は粒界のトレース方向である。角度分布は 2° 以下のものが多く、また $[100]$ 軸相互のくいちがい方向は粒界に垂直な成分が大きいことがわかる。粒界に平行な成分が 1° 以上の双結晶も数例あるが、これら双結晶では後述するように粒界ミゾは深く、粒界トレースは S 状に曲りくねっていて、明らかに別種の粒界である。図から明らかなことは、この鉄結晶の粒界がいずれも完全な対応粒界ではなく、対応方位関係の近くで出現頻度が高いにすぎないこと、しかもその頻度はバーガースベクトルが小さい粒界転位の列で実現できる方位で高いことである。この頻度分布は双結晶粒界が全て対応粒界であったとする MgO 微結晶の場合⁽¹⁾異なるようにみえる。しかし、MgO 双結晶粒界の場合方位解析の精度は 1° 程度だったから全て完全な対応方位関係を満足していたのか、あるいは頻度分布曲線が鋭い極大を示すにすぎなかったのか、再検討する必要がある。カスプは中央部で勾配がきつくなっているから一寸考えると完全な対応粒界になりやすいようにみえるが、これは正しいとはいえない。働く力は粒界エネルギー E の傾角依存性 $dE/d\theta$ ではなく、むしろ粒界転位間隔 h に依存すると考えられるからである。このとき、完全な対応粒界にさせる力 $f(\equiv dE/dh)$ はカスプ中央部で零に近づく。

Fig. 6 Misorientation between $[100]$ axes of the bicrystal. In majority of the bicrystal the misorientation was less than 2° and nearly perpendicular to the boundary trace.

VII. 考 察

1. $[100]$ 傾角粒界の構造とエネルギーカスプ

回転軸が $[100]$ の粒界には二つの特色がある。第 1 は双

晶境界や体心立方晶における $\Sigma 11$ 対応粒界のように特別にエネルギーのひくい規則粒界が含まれていないことで、このため $[110]$ を回転軸とする傾角粒界などとくらべて顕著なエネルギーカスプを示さない。小さなカスプが並んでいるにすぎないことが種々の純金属についての測定⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾や Morse ポテンシャルによる理論計算⁽¹⁸⁾で示されている。しかし、このように小さいカスプではあっても粒界のできた如何では頻度分布に影響がみられることもたしかで、これは逆にカスプの微細構造の理解がいかに重要であるかをものごとがたっている。 $[100]$ 粒界の第二の特徴は小傾角粒界の占める割合の大きいことである。これは $[100]$ 軸の対称性がよくて、 $\theta=90^\circ$ で単結晶にもどるためで、小傾角粒界の範囲をかりに 15° とすると全体の $1/3$ が小傾角粒界になる。小傾角粒界に対しては格子転位列による近似ができるが、回転角 10° 以上では転位の平均間隔が $\{100\}$ 面にして 6 面以下となるため、平均間隔がちょうど面間隔の整数倍になるとき粒界エネルギーに極小がおり、2 次的なエネルギーカスプが生ずる。これらはひろい意味で対応粒界である。この 2 次的カスプのまわりにも方位差が充分小さい範囲には、Read and Shockley の転位列近似⁽¹⁹⁾を適用でき次式が書ける。

$$E = \{\mu b^{\text{GBD}}/4\pi(1-\nu)\} \cdot \Delta\theta \{A - \log(\Delta\theta)\} + E_n \quad (1)$$

ここで、 E_n は b^L なる刃状格子転位が面間隔 d なる原子面 n 面おきに並んでできた規則小傾角粒界 ($\theta_n \approx b^L/n d$) のエネルギーである。微細なカスプはたとえば転位平均間隔が $n+0.5$ で、刃状転位間隔が n と $n+1$ のものが交互に並んでいる粒界にも生ずるはずである。だから、エネルギー傾角曲線は 2 次、3 次のこまかいエネルギーカスプを含んだ複雑な形状になっていると考えてよいであろう。 b^{GBD} は粒界転位のバーガースベクトルである。格子転位の間隔が $n+1$ になった場所に相当するから、 $b^{\text{GBD}} = b^L/n$ 。カスプの範囲を $\Delta\theta_M$ とし格子転位間隔が $n-1$ または $n+1$ の領域が全体の $1/m$ になったところと仮定すると $\Delta\theta_M \approx b^L/mn^2 d$ 、 $\Delta\theta_M$ は小さいので式 (1) は $\{ \}$ 中の第 2 項が支配的で、 n が大きい範囲では

$$\Delta E = E - E_n \approx \mu d/2\pi(1-\nu)\theta_n^3 \log \theta_n \quad (2)$$

したがってカスプの深さは傾角 θ の減少とともに急激に小さくなる。 $\theta < 7^\circ$ の小傾角粒界がみられない理由のひとつは ΔE が小さくてカスプの意味をなさなくなるためかもしれない。

高傾角対応粒界のカスプにも式 (1) は適用できる。このときも粒界転位バーガースベクトルの大きさが異なることがカスプ形状に影響する。体心立方晶で $[100]$ を回転軸とする対応粒界の粒界転位バーガースベクトルは次式で示せる⁽⁸⁾。

$$\begin{aligned} b_1 &= a/\Sigma [0\ k\ l] \\ b_2 &= a/\Sigma [0\ l\ \bar{k}] \\ b_3 &= a/2 \Sigma [0, k+l, l-k] + a/2[100] \end{aligned} \quad (3)$$

ただし, k, l は共軛な整数で $\theta = 2 \tan^{-1}(l/k)$, $\Sigma = k^2 + l^2$, 回転軸 [100] に垂直な方向のものは小さく, $|b_1| = |b_2| = a \Sigma^{-1/2}$, 一方, [100] に平行な成分をもつ単位ベクトルは大きさが, $|b_3| = a \{1/2 + (2 \Sigma)^{-1/2}\}$. したがって $|b_1|$ (または $|b_2|$) と $|b_3|$ とのちがいは Σ 値が大きいほど大きい. このためカスプ形状は Σ 値の大きいものほど異質性が著しく, b_1 タイプの転位が並んだ構造のとき浅いカスプになる. Fig. 7 は $\Sigma 17 a$ 対応粒界につき b_1 および b_3 タイプの刃状転位列によるカスプ形状を示したものである. 回転軸 [100] なる対称傾角粒界で b_1 タイプの刃状転位が並んだ構造は二つの場合に生ずる. 第1は Fig. 5(c) に示した場合で, [100] 軸同志のくいちがいが粒界トレースに垂直なとき, 第2は [100] 軸のまわりの回転角度 θ が完全な対応関係のそれからずれているときで, 線分方向が [100] な b_1 タイプ刃状転位が並んだ構造をしていると考えられる. 一般には b_1 刃状転位列が1組あって, 転位の線分方向により上記, 2種のずれ成分を担っていると考えられ両方向にカスプが浅くなっていることが推論される. [100] 軸同志がほとんど平行で, くいちがいは粒界トレースに垂直な成分が大きい双結晶が多かった (Fig. 6) のは, カスプ形状が頻度分布につよく影響していることを意味する. この結果は, Pumphrey が Al-Mg 合金粒界の解析から主張した稠密原子面が粒界で一致する傾向 (plane matching)⁽²⁰⁾ を支持する方向にある. ただし, 彼の理論の眼目である $\{200\}$ 原子面同志の一致が実際に生じているかどうかまでは本実験ではわからない.

以上扱った粒界エネルギーは, 内部エネルギーである. 双結晶が生成した温度は決して低くはないから, エントロピー項が無視できない. エントロピーの主体は粒界にある原子の振動数が結晶中にある原子のそれより低くなるための項が主体と考えられる⁽²¹⁾. 鉄双結晶の頻度分布が MgO の場合と比較して高次の対応粒界を含む原因として第1に考えられるのは, このエントロピー項である. 双結

Fig. 7 Heterogeneity of an energy cusp caused by the magnitude of the Burgers vector of the dislocation constituting the network.
($\Sigma 17 a$ coincidence boundary)

晶生成温度は鉄にとって $1/2 T_M$ 程度にすぎないからエントロピーの小さい規則構造が多く存在することは容易に考えられる. 第2に原因としてあげられるのは結晶の寸法である. 本実験の鉄双結晶は $10 \sim 50 \mu$ であるのに対し, MgO のそれは $0.05 \sim 0.1 \mu$ である. 転位列の間隔が結晶粒径とそれほどちがわないとき転位配列は結晶表面の影響で乱され分解し, ひとつずつ表面に脱出してなくなってしまう完全な対応粒界となる可能性がある. しかしこの問題をもっと根本的に理解するには双結晶生成の機構が明らかにされねばならない.

2. [100] 双結晶の生成機構

双結晶の生成機構を考えるには, まず鉄結晶の生長機構が問題である. 晶癖面をもって結晶が生長する機構としては, 結晶表面に顔をだしたラセン転位によるうずまき型の成長⁽²²⁾ がよく知られているが, 本実験では鉄結晶の表面にはこのような模様はみられないし, また, この鉄結晶と同時に生ずるヒゲ結晶ですら, 中心にラセン転位をもっていない場合が多く⁽¹²⁾, 別な機構と思われる. これと類似な機構として, ねじり粒界上に配列し, 粒界トレース上に顔をだしたラセン粒界転位がラセン格子転位と同様に働く場合が考えられる. Photo. 6 で粒界が s 状に曲っているのは $\{100\}$ 面が互いに平行でなく, 粒界の一端では他粒の $\{100\}$ 面より高く, 他端では低いために, 他粒の $\{100\}$ ステップが核となって生長しているものと考えられる. この s 状粒界は Fig. 6 で [100] 軸同志のくいちがいの粒界トレースに平行な成分が 1° 以上あるものにみられた. Fig. 6 に示されたように [100] 軸のくいちがい角方向は粒界に垂直な成分の大きいものが一般的であることからみて, 配列しているのは主に刃状粒界転位である. 粒界トレースが浅いとはいえ溝になっていることから考えても,

Photo. 6 Bicrystal with a curved boundary. The curved traces occur when the misorientation between the [100] poles contains a large component parallel to the boundary trace. Supply of $a/2$ [100] steps from the neighboring crystals at each end of the boundary facilitates the growth of the bicrystal.

他粒の {100} ステップを核とする生長は一般的ではないようである。鉄結晶の成長はむしろ典型的な 2 次元核形成による生長⁽²³⁾とみられる。{100} 晶癖面の稜線に近い部分が一般にわずかに盛り上っており中央部は凹んでいることがこれを支持する。Photo.5 の双結晶の輪郭などにそれがよくみられる。盛り上った部分で新しい {100} 原子面が生成し、ステップとなって中央部へひろがってゆく と解される。

このようにステップが並んだ結晶表面で娘結晶が核生成する機構を考えてみよう。結晶生長にともない進行するステップは定常状態では等間隔となる傾向にあるが、これが一旦停止すると水分子などがステップに吸着され安定化するであろう (Fig.8(a))。この結果生じた表面の {100} に対する傾きは Photo.3 の双結晶に典型的にみられる。双結晶の存在頻度はこのような表面の凹凸がない結晶では非常に低いことからみて、ここが新結晶粒の核生成場所となっている可能性は大きい。このような固着されたステップ列をもつ表面に新しい {100} ステップが進行してきて上をおおうときを考える。先在するステップ列の間隔が充分小さく、そこに吸着された不純物が {100} 晶癖面を安定化する整合性のよいものなら、新しい {100} 原子面が分解せずに不純物質を包みこみそのまま表面をおおってしまう場合 (Fig.8(b)) が考えられる。こうして埋めこまれたステップ列は表面をおおう {100} 原子面が厚くなるとともに、刃状転位列としての性格をもつようになる (Fig.8(c))。

Fig.8 A possible mechanism for the nucleation of a [100] tilt boundary on the surface of a growing iron crystal. (a) An array of {100} steps is pinned by impurity adsorption (hatched sites), (b) A new {100} iron layer advanced covering the array, and (c) Enlargement of the boundary area by introducing edge dislocations from the surface to both ends of the array (P and Q). The number of {100} steps critical for the grain boundary nucleation may be large.

不純物の固着が強固でこれら転位が表面に脱出できなかったときは応力場を部分的にうち消すように転位を前後 (Fig.8(c) P, Q 点) に加えて生長し粒界となってしまうと考えられる。転位列の終端は部分ディスクリネーションに相当し、この応力場は転位のように遠距離で減衰するという性格のものではないので、上をおった {100} 面の厚み増加に比例して歪みエネルギーが増え、次第に不安定になり転位を前後に加えようとする。転位間隔の大きい小傾角粒界では歪場も小さいため、あとからきたステップがそのまま上をおってしまい、前後に転位が加わらないままに生長がすすみ、ついには単なるディスクリネーション双極子として単結晶のなかに埋めこまれてしまうであろう。θ < 7° の粒界がない理由はこのへんにあるとも考えられる。

VIII. 結 論

塩化第一鉄を水素気流中で還元して作成した鉄双結晶の方位関係を精度よく、かつ統計的に調べ、粒界エネルギーカuspと出現頻度との関係につき次のような知見を得た。

(1) 鉄双結晶の多くは [100] 軸を回転軸とする対応方位関係にもついた傾角粒界である。しかし、完全には対応方位関係を満足しておらず、頻度分布がこの方位で極大を示すにすぎない。

(2) 対応粒界のうちで、単位対応格子の小さいものはいずれもエネルギーカuspをもつとみられる。Σ41 など単位対応格子の比較的大きい対応方位にも集積がみられ、カuspの存在が推察される。

(3) 対応方位関係のまわりでは頻度分布に著しい異方性がみられた。この異方性は粒界が対応粒界に粒界転位網が重畳した構造をしているとき、エネルギーカusp形状にひきおこす異方性で説明することができた。

(4) 準規則粒界としては稠密面同志はりついた形の粒界がみられたが出現頻度は限られていた。

(5) これら結晶粒界の出現頻度をきめているのは、生長中の鉄単結晶表面に娘結晶が核生成する機構だと思われる。

本研究において、双結晶傾角の光顕測定に従事した研究生、木村土郎君、および本研究の遂行を可能にした加藤正夫教授に感謝する。

文 献

- (1) P. Chaudhari and J. W. Matthews : J. Appl. Phys., **42** (1971), 3063.
- (2) K. Highuchi and T. Yoshida : Proc. Int. Conf. Low Temperature Science, Hokkaido Univ., **1** (1966), 79.
- (3) D. G. Brandon : Acta Met., **14** (1966), 1479.
- (4) W. Bollmann, B. Michaut and G. Sainfort : Phys. Status Solidi, (a) **13** (1972), 637.
- (5) R. W. Balluffi, Y. Komen and T. Schober : Surface Sci., **31** (1972), 68.
- (6) Y. Ishida, T. Hasegawa and F. Nagata : J. Appl. Phys., **40** (1969), 2182.
- (7) P. H. Pumphrey and K. M. Bowkett : Scripta Met., **5** (1971), 365.

- (8) Y. Ishida and M. Mclean : *Phil. Mag.*, **27** (1973), 1125.
- (9) D. H. Grimmer, W. Bollmann and D. H. Warrington : *Acta Cryst.*, A **30** (1974), 197.
- (10) D. A. Smith : *Can. Met. Quarterly*, **13** (1974), 65.
- (11) G. R. Booker : *Modern Diffraction and Imaging Techniques in Materials Science*, Ed. Amelinckx, North Holland, Amsterdam, (1970), 597.
- (12) 大蔵明光 : 東大生産技研報告, **22** (1972), 213.
- (13) 山本敏行, 高島 進 : 金属学会会報, **13** (1974), 177.
- (14) B. Chalmers and H. Gleiter : *Phil. Mag.*, **23** (1971), 1541.
- (15) Y. Ishida : *J. Mater. Sci.*, **7** (1972), 72.
- (16) G. Hasson and C. Goux : *Scripta Met.*, **5** (1971), 889.
- (17) N. Gjostein and F. N. Rhines : *Acta Met.*, **7** (1959), 319.
- (18) G. Hasson, T. B. Guillot, B. Baroux and C. Goux : *Phys. Status Solidi*, (a) **2** (1970), 551.
- (19) W. T. Read and W. Shockley : *Phys. Rev.*, **78** (1950), 275.
- (20) P. H. Pumphrey : *Scripta Met.*, **6** (1972), 107.
- (21) R. H. Ewing : *Acta Met.*, **19** (1971), 1359.
- (22) F. C. Frank : *Discussions Faraday Soc.*, **5** (1949), 48.
- (23) W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank : *Phil. Trans. Roy. Soc., A* **243** (1951), 299.

電気化学的方法による Sb_2O_3 , GeO_2 , In_2O_3 の 標準生成自由エネルギーの測定*

片 山 巖** 柴 田 純*** 幸 塚 善 作**

Iwao Katayama, Jun Shibata and Zensaku Kozuka : Measurements of the Standard Free Energies of Formation of Sb_2O_3 , GeO_2 and In_2O_3 by Electrochemical Method.

E.M.F. of galvanic cells with the solid electrolyte ($\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$) was measured to determine the standard molar free energies of formation of Sb_2O_3 , GeO_2 (hexagonal), GeO_2 (tetragonal) and In_2O_3 . The cells used were as follows :

The results were represented by the following equations :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Sb}_2\text{O}_3}^0 &= -166130 + 59.81 T (^\circ\text{K}) \pm 70 \text{ cal/mol} (689 \sim 848^\circ\text{C}), \\ \Delta G_{\text{GeO}_2(\text{hexagonal})}^0 &= -135470 + 44.59 T (^\circ\text{K}) \pm 130 \text{ cal/mol} (660 \sim 830^\circ\text{C}), \\ \Delta G_{\text{GeO}_2(\text{tetragonal})}^0 &= -141360 + 48.93 T (^\circ\text{K}) \pm 60 \text{ cal/mol} (649 \sim 823^\circ\text{C}), \\ \Delta G_{\text{In}_2\text{O}_3}^0 &= -219050 + 76.07 T (^\circ\text{K}) \pm 150 \text{ cal/mol} (686 \sim 1011^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

and they were compared with previously reported values. In the In-O system, e.m.f. corresponding to the formation of solid In_2O were not obtained by the titration method.

(Received May 15, 1975)

I. 緒 言

酸化物系固体電解質を用いた起電力法⁽¹⁾が開発されて以来、数多くの酸化物の熱力学的数値が測定されている。本研究では酸化物のうちで熱力学的性質の測定例が少ない Sb_2O_3 、結晶構造の違いが問題となる GeO_2 、さらに最近になって Klinedinst ら⁽²⁾ によって In_2O_3 以外に固体の In_2O の存在が主張されている In-O 系について標準生成自由エネルギーの測定を行なうことにした。

Sb_2O_3 の標準生成自由エネルギーについては Coughlin

の data⁽³⁾ と Chatterji ら⁽⁴⁾ の起電力法による data があるが、両者の値にはかなりの差がみられる。

GeO_2 についてはガラス状、hexagonal、tetragonal の構造のものが知られている。 GeO_2 の熱力学的性質は種々の方法で測定されており、高温における標準生成自由エネルギーについては Coughlin⁽³⁾ がガラス状のものについての値を示し、tetragonal の GeO_2 については Faktor ら⁽⁵⁾ がガス平衡法によって測定し、Tretyakov ら⁽⁶⁾、Jacob ら⁽⁷⁾ は起電力法によって測定している。hexagonal の GeO_2 については横川ら⁽⁸⁾ がガス平衡法によって測定している。Ge-O

** 大阪大学工学部冶金工芸学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

*** 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, Suita)

* 1974 年 11 月金属学会東大阪大会, 1975 年 4 月東京大会に発表