再結晶した銅多結晶における結晶粒方位差の分布および $\Sigma 3 + \Sigma 3 + \Sigma 9$ 粒界会合部の安定性†

方 蘇 春* 尾 中 晋**
橋 本 敏** 三 浦 精**

Distribution of Disorientation and Stability of $\Sigma 3 + \Sigma 3 + \Sigma 9$ Triple Junctions in a Copper Polycrystal After Recrystallization

by

Suchun FANG*, Susumu ONAKA**, Satoshi HASHIMOTO**
and Sei MIURA**

A plastically deformed copper bicrystal with a $\Sigma 9$ [221] grain boundary was annealed at 873K for 900 sec and a copper polycrystal with an average grain size of 800 μm was prepared. The orientation relationships of neighboring grains in the polycrystal after the recrystallization were measured by the back-reflection X-ray Laue method. The distributions of disorientation axes and angles of the grains were discussed using the coincidence-site lattice model. Many annealing twin boundaries with a $\Sigma 3$ orientation relationship were observed in the polycrystal. Grain boundaries with $\Sigma 9$ and $\Sigma 27$ orientation relationships were observed in addition to the annealing twin boundaries, and the recrystallized structure was found to be dominated by the boundaries of $\Sigma 3^n$ type. The orientations of $\Sigma 9$ boundary planes were analyzed which formed $\Sigma 3 + \Sigma 3 + \Sigma 9$ grain-boundary triple junctions with two $\Sigma 3$ [111] coherent twin boundaries. The stable orientations of the $\Sigma 9$ boundaries corresponded to the planes where the plane density of coincidence-site lattice was high.

Key words: Copper, Recrystallization, Grain disorientation, Grain boundary, Coincidence-site lattice

1 緒 言

結晶粒界が関与して起こる現象や粒界そのものの安定性が支配する現象は個々の粒界の構造に依存したものととなるため、多結晶材料における諸性質をより良く理解するためには結晶粒界の構造を理解することが望ましい。しかし、結晶粒界およびその近傍における原子の位置を記述することは容易ではなく、巨視的そして微視的な多くのパラメータを必要とする^{1)~3)}。そこで、結晶粒界が関与して起こる現象や粒界そのものの安定性が支配する現象が粒界によって異なることを結晶粒界を記述する巨視的なパラメータの違いに注目して説明しようとする、いわゆる幾何学モデルを用いての粒界の性格付けのための試みがこれまでも種々なされてきている^{4)~9)}。それらの試みのなかでも結晶粒界を隔ててとなり合う結晶粒の方位関係に注目した CSL (Coincidence-Site Lattice) モデルとそれによる Σ 値の解析は最も有効な手段として知られているものであり、粒界拡散係数や粒界上の析出物の密度、そして粒

界エネルギーの粒界による違いをうまく説明するものとなっている^{10)~12)}。

塑性変形を受けた材料を焼なましすることによって材料中に新しいひずみのない結晶粒が出現そして成長し、塑性変形を受けた地(母相)が消失していく過程は再結晶(一次再結晶)と呼ばれている。結晶粒界に注目してこの現象を考えれば、それは新しい構造の結晶粒界の出現とそれらの会合もしくは分岐、結晶粒界の選択的な移動といったことであるといえる。よって再結晶をより良く理解するためには、いかなる構造の結晶粒界や粒界会合部が出現しその後も安定に存在し続けるかを理解することが必要となり、この場合にも CSL モデルによる Σ 値の解析は有力な手段となる^{13)~16)}。

筆者らはこれまでに塑性変形を受けた銅双結晶における再結晶の初期の過程を調べ、結晶粒界が双結晶の塑性変形に及ぼす影響の変化による再結晶温度の変化について考察を行った^{17), 18)}。本論文では銅における再結晶後の結晶粒の方位解析を行って結晶粒間の方位差の分

† 原稿受理 平成 4 年 10 月 19 日 Received Oct. 19, 1992

* 学生会員 京都大学大学院(現 神鋼鋼線工業) 〒606-01 京都市左京区吉田本町, Graduate Student, Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-01

** 正 会 員 京都大学工学部物理学教室 〒606-01 京都市左京区吉田本町, Dept. of Eng. Sci., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-01

布について調べ, CSL モデルにより定義される Σ 値との対応を議論する. また, 再結晶後に現れた $\Sigma 3 + \Sigma 3 + \Sigma 9$ 粒界面会合部を構成する粒界面についての解析を行い, $\Sigma 9$ 粒界面における対応格子点密度と粒界面の安定性について考察する.

2 実験方法

99.998 wt% 高純度無酸素銅を材料とし, 長手方向が $\langle 110 \rangle$ である二本の種結晶を用いて寸法が $150 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 程度の $\Sigma 9$ $\{221\}$ 粒界を有する銅の板状双結晶を Bridgman 法により育成した. 育成した双結晶から Fig. 1 に示す短冊状の双結晶引張試験片を放電加工により切り出した. 引張方向は双結晶を構成する二つの結晶粒でともに $\langle 110 \rangle$ となっている. このような方位の双結晶では結晶粒界がその後の再結晶に及ぼす効果はあまり見られず¹⁷⁾, 双結晶に含まれる結晶粒界の影響については本論文においても特に考察の対象にしていない. 切り出した試験片はエメリー紙 (#1500 まで) による機械研磨の後, 50% 硝酸水溶液により表面加工層を除去し, 真空中で (1183K, 30 min) + (1073K, 30 min) のサイクル焼なましを 24 hr 行ってから引張試験に供した. 試験片のゲージ部の寸法は約 $25 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ とした.

インストロン型試験機による引張試験はひずみ速度約 $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 室温で行った. 引張試験後, 試験片両端のつかみ部による塑性変形の拘束が現れた部分を放電加工により切断して除き, ほぼ均一に変形したゲージ中央部を真空中で室温 873K で 900 sec のあいだ保持して焼なまし処理を行った. 焼なましの後, ダイヤモンドペースト (粒径 $2.5 \mu\text{m}$ まで) による研磨と電解研磨により表面を鏡面にしてから, 光学顕微鏡で結晶粒界を観察するために電解腐食を行った. 再結晶粒の方位解析は X 線背面反射ラウエ法により行った. 使用したコリメーターの直径は 0.3 mm であり, 微細な寸法の結晶粒の方位は, その結晶粒を中心にして撮

Fig. 1. Schematic illustration showing a specimen cut from a copper bi-crystal.

影されたラウエ写真から隣接する寸法が大きく方位がはっきりと決定できる結晶粒による回折斑点を除くことにより解析を行った. これにより, 光学顕微鏡で観察できた結晶粒界のうちその約 7 割の結晶粒界について隣合う結晶粒間の方位関係を決定することができた. このようにして得られた各結晶粒のラウエ写真はコンピュータ援用の結晶方位解析システム (CAS)¹⁹⁾ を利用して解析し, Brandon の基準⁶⁾に従って $1 \leq \Sigma \leq 101$ までの範囲で再結晶粒間の Σ 値を調べた. 本論文では, Σ 値の値が 101 より大きくなる方位関係の結晶粒間の粒界はいわゆるランダム (R) 粒界とした.

3 実験結果および考察

3.1 再結晶粒における方位差の分布

伸びひずみで約 10% まで変形した試験片を温度 873K で 900 sec のあいだ保持して焼なまししたところ試験片表面の全面にわたって再結晶粒が観察できた (Fig. 2). 再結晶粒の平均粒径は約 $800 \mu\text{m}$ となっていた.

Table I は, 試験片表面の組織観察と X 線背面反射法による結晶粒方位の測定から隣合う再結晶粒間の方

Table I. Orientation relationship and Σ value between new grains after recrystallization.

Σ value	Rotation angle, deg.	Rotation axis		
3	57.32	.6488	.5912	.4791
3	57.94	.5919	.5787	.5610
3	58.03	.5909	.5887	.5514
3	58.47	.5907	.5735	.5676
3	59.16	.5822	.5751	.5746
3	59.41	.5913	.5755	.5649
3	59.44	.5780	.5778	.5762
3	59.50	.5992	.5875	.5437
3	59.51	.5846	.5762	.5710
3	59.68	.5875	.5745	.5697
3	59.79	.5822	.5775	.5721
3	59.82	.5937	.5713	.5666
3	59.89	.5828	.5754	.5737
3	59.89	.5821	.5751	.5747
3	59.97	.5857	.5757	.5704
3	59.99	.5781	.5781	.5759
9	38.26	.7417	.6698	.0361
9	38.33	.7516	.6593	.0152
9	38.86	.7098	.7041	.0213
9	38.94	.7073	.7067	.0123
9	40.49	.7119	.7022	2.1 E -3
9	41.13	.7146	.6995	5.2 E -3
21 b	42.93	.7886	.4473	.4218
27 b	35.32	.9007	.4309	.0536
27 b	36.78	.8932	.4494	.0144
63 c	54.54	.7969	.5730	.1909
79 c	34.48	.7784	.5468	.3081
R	19.81	.8213	.5553	.1303
R	25.68	.8408	.5412	.0101
R	39.74	.8106	.4642	.3569
R	39.93	.9318	.3390	.1291
R	43.59	.9058	.3992	.1421
R	48.31	.7443	.6482	.1608
R	53.78	.6768	.6026	.4228
R	57.81	.7178	.6894	.0974
R	57.83	.7079	.6442	.2895
R	58.04	.7299	.5286	.4332

Fig. 2. An optical micrograph showing recrystallized grains observed on the surface of the specimen after 10% elongation annealed at 873K for 900 s.

位関係が決定できたものについて、その結果を方位関係を示す回転角と回転軸によって示したものである。回転軸は長さが1となるベクトルの3つの成分を表示した。おのおのの方位差に対応する Σ 値を求めたが、Table I は、 Σ 値の小さい順に、そして回転角

の小さい順に整理してある。

Fig. 3 は回転角の分布を図示しており、図中のステレオ投影図標準三角形には回転軸の分布が示されている。Fig. 3 に実線で示した回転角の分布は結晶粒がでたらめに配向した場合の統計的な回転角の分布を示したもので、Mackenzie²⁰⁾の解析解による。Fig. 3 の回転角の分布からわかるように、再結晶粒間の回転角の分布はでたらめでなく 60 deg. 近傍に非常に多く存在している。また、回転軸の分布も結晶粒がでたらめに配向した場合の分布とは異なり、 $\langle 111 \rangle$ 近傍に非常に多く存在している。Table I と Fig. 3 を比較して明らかに、これは回転角が 60 deg.、回転軸が $\langle 111 \rangle$ である $\Sigma 3$ の方位関係が再結晶状態で数多く観察されたことによる。また、Fig. 4 に示すように再結晶粒の間には、 $\Sigma 3$ のほか、 $\Sigma 9$ ($\langle 110 \rangle / 38.9$ deg.), $\Sigma 27$ ($a\langle 110 \rangle / 31.6$ deg., $b\langle 210 \rangle / 35.4$ deg.) のような $\Sigma 3^n$ (n は 1 以上の整数) の系列の方位関係が数多く存在していることがわかる。方位差の頻度に試験片表面における粒界の長さを重みとして加えた整理も行ってみたが、その場合も Fig. 4 と同じ傾向を示した。873K, 900 sec の条件での焼なましに続いて、さらに高い温度での焼なまし (923K で 900 sec 間の保持) を行ったところ、その焼なましにより結晶粒間の方位関係に $\Sigma 3^n$ の系列の方位関係が占める比率が高くなっていく傾向がみられた。

$\Sigma 3$ の方位関係にある場合に結晶粒界が低いエネルギー

Fig. 3. Distribution of angles of disorientation. The analytical result by Mackenzie²⁰⁾ is also indicated. Data points in a standard triangle show axes of disorientation.

Fig. 4. Probability of occurrence for various boundaries in the recrystallized specimen.

ギーを示すことはよく知られている¹²⁾。また粒界会合部においては粒界の分岐と結合の法則から、例えば $\Sigma 9 = \Sigma 3 + \Sigma 3$, $\Sigma 27 = \Sigma 3 + \Sigma 9$ といった関係が満足される必要がある。Σ^{22), 23)}3ⁿの系列の方位関係の場合の粒界エネルギーは種々の n の値において必ずしもすべて低くないものの、この粒界の分岐と結合の法則から Σ¹²⁾3ⁿの系列の方位関係が高い頻度で再結晶後に観察されたと考えられる。Gertsman らの NiCr 合金 (fcc 構造) を用いた研究では、再結晶組織における多くの粒界が Σ¹⁵⁾3ⁿの方位関係を持ち、Σ5, Σ15, Σ21 などのような低い Σ 値の方位関係に近い粒界も n が高い場合の Σ¹⁵⁾3ⁿ粒界 (Σ¹⁵⁾3ⁿの方位関係を持つ結晶粒間の粒界) に分類でき得ることが示されている。今回の実験結果はこの結果と一致する。

3・2 再結晶粒における Σ3+Σ3+Σ9 粒界会合部の粒界面方位

再結晶粒の試験片表面における結晶粒界のトレースの観察と結晶方位の解析の結果から、いくつかの Σ3+Σ3+Σ9 粒界会合部 (2つの Σ3 粒界と1つの Σ9 粒界が会合して粒界三重線を形成しているもの) を見つけることができた。Fig. 5 (a) と (b) は、Σ3+Σ3+Σ9 粒界会合部を示す光学顕微鏡写真である。これらの写真において Σ3+Σ3+Σ9 粒界三重線は、点として見えている。

一般に試験片表面の観察から粒界面の方位を決定する場合には二面トレース法による。しかし本研究の試験片には多くの再結晶粒が含まれるため Σ3 [111] (整合双晶粒界) が巨視的によい平面性を持つことを利用して解析を行った。つまり、A) Σ=3 の方位関係を

Fig. 5. Optical micrographs showing typical examples of Σ3+Σ3+Σ9 triple junctions observed after recrystallization.

満たし、B) 粒界のトレースの直線性がよく、そして、C) その粒界のトレースが隣合う結晶粒の両方で [111] トレースとして説明できる場合についてはその粒界を粒界面が [111] である整合双晶粒界とみなした。Fig. 5 (a) と (b) に示した Σ3+Σ3+Σ9 粒界会合部を形成する Σ3 粒界はいずれも B) と C) の条件も満足するものである。また、Fig. 5 に示したような2つの整合双晶粒界を含むものとみなせる Σ3+Σ3+Σ9 粒界会合部は安定であり、さらに高い温度での焼なまし (923K で 900 sec 間の保持) を行ってもその形状は変化しなかった。

Fig. 6 に Σ3+Σ3+Σ9 粒界会合部の模式図を示す。Fig. 6 の N は粒界三重線方向、 N' は観察面の面法

Fig. 6. Schematic illustration showing the geometry of a Σ3+Σ3+Σ9 triple junction.

線そして n_1 から n_3 は各粒界面の面法線をそれぞれ示している。表面観察の結果のみからは一般に N' と異なる N を決定することはできない。しかし N は n_1 および n_2 と直交するため、上記の条件が満足される場合には n_1 と n_2 をともに $\langle 111 \rangle$ とみなし、その方位を求めることができる。よって、この N と $\Sigma 9$ 粒界の観察面におけるトレースから、 $\Sigma 9$ 粒界の面方位をその粒界を隔てて隣合う二つの結晶粒について決めることができる。この解析から三種類の $\Sigma 3 + \Sigma 3 + \Sigma 9$ 粒界会合部が見いだされた。

観察された三種類の $\Sigma 3 + \Sigma 3 + \Sigma 9$ 粒界会合部は以下の通りである。いずれの場合においても粒界三重線は各結晶の $\langle 110 \rangle$ と平行になる。

(1) $\Sigma 3$ 粒界と $\Sigma 3$ 粒界のなす角度（粒界面法線どうしのなす角度）が 70.5° であり、一方の $\Sigma 3$ 粒界と $\Sigma 9$ 粒界のなす角度が 180° であるもの。この場合、 $\Sigma 9$ 粒界は $\{111\}/\{115\}$ の関係（これは $\Sigma 9$ 粒

界がとなり合う2つの結晶粒の一方で $\{111\}$ 、他方で $\{115\}$ であることを示す。）となる (Fig. 7(a))。

(2) $\Sigma 3$ 粒界と $\Sigma 3$ 粒界のなす角度が 109.5° であり、一方の $\Sigma 3$ 粒界と $\Sigma 9$ 粒界のなす角度が 180° であるもの。この場合も、 $\Sigma 9$ 粒界は $\{111\}/\{115\}$ となる (Fig. 7(b))。

(3) $\Sigma 3$ 粒界と $\Sigma 3$ 粒界のなす角度が 70.5° であり、 $\Sigma 3$ 粒界と $\Sigma 9$ 粒界のなす角度が 144.75° であるもの、この場合、 $\Sigma 9$ 粒界は $\{114\}/\{114\}$ の関係であり、二つの $\Sigma 3$ 粒界は $\Sigma 9$ 粒界に対して対称となる (Fig. 7(c))。

Fig. 8(a), (b)そして(c)に、それぞれ、上述の(1), (2)そして(3)の方位関係にある場合の三重線近傍での格子点の並びを模式的に表した図を示す。Fig. 8(a)に示す図で紙面と平行な面は共通して各結晶粒の $\{110\}$ であり、また図中の三角マークは丸マークの一層上あるいは下の格子点の並びを示している。

はじめに述べた条件のB)とC)を満足して二つの $\Sigma 3$ 粒界が整合双晶粒界であるとみなせる $\Sigma 3 + \Sigma 3 + \Sigma 9$ 粒界会合部の場合、本研究の結果では $\Sigma 9$ 粒界の粒界面が上記の(1)から(3)以外の方位になる場合は認められなかった。また、(1)から(3)のうち、(1)と(2)、つまり $\Sigma 9$ 粒界が $\{111\}/\{115\}$ であるもの、が多く観察された。これらはこの会合部における $\Sigma 9$ 粒界は、 $\{111\}/\{115\}$ もしくは $\{114\}/\{114\}$ 、特に $\{111\}/\{115\}$ のときに安定になることを示していよう。そこで CSL モデルからこれを考察する。 $\Sigma 9$ の方位関係における対応

Fig. 7. Stereographic projections showing orientations of grains in $\Sigma 3 + \Sigma 3 + \Sigma 9$ tripe junctions. (a) $\Sigma 3\{111\} + \Sigma 3\{111\} + \Sigma 9\{111\}/[115]$ (acute angle type), (b) $\Sigma 3\{111\} + \Sigma 3\{111\} + \Sigma 9\{111\}/[115]$ (obtuse angle type) and (c) $\Sigma 3\{111\} + \Sigma 3\{111\} + \Sigma 9\{114\}/[114]$.

Fig. 8. Schematic illustration showing arrays of lattice points for (a) $\Sigma 3[111] + \Sigma 3[111] + \Sigma 9[111]/[115]$ (acute angle type), (b) $\Sigma 3[111] + \Sigma 3[111] + \Sigma 9[111]/[115]$ (obtuse angle type) and (c) $\Sigma 3[111] + \Sigma 3[111] + \Sigma 9[114]/[114]$.

格子点は Fig. 9 に示すような体心斜方格子を形成する。二つの整合双晶粒界 ($\Sigma 3[111]$ 粒界) と $\Sigma 9$ 粒界が会

Fig. 9. Coincidence-Site Lattice for $\Sigma 9$ orientation relationship. In the present research, two different $\Sigma 9$ boundary planes were identified for $\Sigma 3[111] + \Sigma 3[111] + \Sigma 9$ tripe junctions, as shown in the figure.

合するとき、この体心斜方格子の $(100)_{\text{CSL}}$ に直交する面がこの場合の $\Sigma 9$ 粒界の粒界面となり得るが、 $\{111\}/\{115\}$ の場合の粒界面は、Fig. 9 に示すようにこの体心斜方格子の最密面 $(011)_{\text{CSL}}$ に一致する¹³⁾。また、 $\{114\}/\{114\}$ の場合の $\Sigma 9$ 粒界の粒界面は $(010)_{\text{CSL}}$ に一致しており、この $(010)_{\text{CSL}}$ は 3 番目に対応格子点の面密度が高い面である¹⁹⁾。粒界面の安定性は結晶粒の方位関係に加えて粒界面の方位にも依存するが、ある方位関係のもとでの粒界面の安定性が粒界面での対応格子点面密度により決定されると考えると、本研究において (1) から (3) の方位の $\Sigma 9$ 粒界が見いだされ、そのなかでも特に (1) と (2) の $\{111\}/\{115\}$ となる $\Sigma 9$ 粒界が $\Sigma 3 + \Sigma 3 + \Sigma 9$ 粒界会合部で数多く観察された結果を説明することができる。

4 結 言

$\Sigma 9[221]$ 粒界を有する銅の双結晶試験片を伸びひずみで 10% まで変形した後、温度 873K で 900 sec 間の焼なましを行い結晶粒の平均粒径が約 800 μm である再結晶組織を得た。この再結晶組織における隣合う結晶粒間の方位差の分布を調べて CSL モデルによる解析を行うとともに、再結晶後に現れたいくつかの $\Sigma 3 + \Sigma 3 + \Sigma 9$ 粒界会合部でそれらを構成する粒界面の面方位について議論した。結果をまとめると以下のようになる。

(1) 再結晶組織には方位関係が $\Sigma 3$ である焼なまし双晶粒界が多く含まれ、その他の粒界における方位関係は $\Sigma 9$ や $\Sigma 27$ が多く、再結晶後の粒界は結晶間の方位関係が $\Sigma 3^n$ (n は 1 以上の整数) で整理できるものが大部分になっていた。

(2) 2 つの整合双晶粒界 ($\Sigma 3[111]$ 粒界) と会合して安定に存在している $\Sigma 9$ 粒界の粒界面方位を調べたところ、このような $\Sigma 9$ 粒界の粒界面方位は対応格子点の面密度が高い面に一致していることがわかった。

終わりに本研究が文部省科学研究費補助金（一般研究(A)課題番号03402045）の援助により行われたことを記して感謝の意を表します。

（平成3年5月22日 日本材料学会第40期学術講演会にて講演）

参 考 文 献

- 1) 渡辺忠雄, 日本金属学会会報, **19**, 253 (1980).
- 2) D. Wolf, *Acta Met.*, **37**, 1983 (1989).
- 3) D. Wolf, *Acta Met.*, **37**, 2823 (1989).
- 4) P. H. Pumphrey, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **28**, 545 (1975).
- 5) R. W. Balluffi, *Interfacial Segregation*, ASM, p. 193 (1979).
- 6) D. G. Brandon, *Acta Met.*, **14**, 1479 (1966).
- 7) H. Grimmer, W. Bollmann and D. H. Warrington, *Acta Cryst.*, **A30**, 197 (1974).
- 8) P. J. Goodhew, *Met., Sci.*, **13**, 108 (1979).
- 9) 石田洋一, 日本金属学会会報, **22**, 80 (1983).
- 10) I. Herbeval and M. Biscondi, *Can. Met. Quat.*, **13**, 171 (1974).
- 11) 門前亮一, 北川和夫, 加藤雅治, 森 勉, 日本金属学会誌, **54**, 1308 (1990).
- 12) G. Hasson and C. Goux, *Scripta Metall.*, **5**, 889 (1971).
- 13) G. D. Sukhomlin and A. V. Andreeva, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **78**, 333 (1983).
- 14) L. C. Lim and R. Raj, *Acta Met.*, **32**, 1177 (1984).
- 15) V. Yu. Gertsman, V. N. Danilenko and R. Z. Valiyev, *Phys. Met. Metal.*, **68**, 136 (1989).
- 16) J. Harase, R. Shimizu and D. J. Dingley, *Acta Met.*, **39**, 763 (1991).
- 17) 方 蘇春, 尾中 晋, 橋本 敏, 三浦 精, 材料, **42**, 784 (1993).
- 18) 方 蘇春, 今井圭介, 尾中 晋, 三浦 精, 材料, **40**, 151 (1991).
- 19) 伊藤 修, 橋本 敏, 三浦 精, 材料, **34**, 1105 (1985).
- 20) J. K. Mackenzie, *Biometrika*, **45**, 229 (1958).
- 21) J. K. Mackenzie, *Acta Met.*, **12**, 223 (1964).
- 22) 宮沢薫一, 石田洋一, 森 実, 生産研究, **35**, 470 (1983).
- 23) C. T. Forwood and L. M. Clarebrough, *Electron Microscopy of Interfaces in Metals and Alloys*, Adam Hilger, p. 281 (1991).