アルミニウムの粒界エネルギーの測定

大 槻 徹*

1. はじめに

「粒界エネルギーが粒界構造をどのように反映しているか」と言う問題を解くことが、研究の課題である。そのため対応格子モデルや面一致、稠密面粒界など多くの幾何学的な、エネルギーに関するモデル⁽¹⁾が提案されてきているが、これまでこれらのモデルに関するエネルギー測定による定量的検討はあまりなされていない。小角粒界については多くの実験が行われ、転位モデルが受け入れられてきたが大角粒界については、Hasson ら⁽²⁾による $\Sigma 3$, $\Sigma 11$ 対応粒界におけるエネルギー・カスプの存在の実証以外に大きな進展はなかった。これは粒界エネルギーの測定が必ずしも容易ではないためである。最近この状況を打破するために、エネルギーの測定を容易にするための色々な工夫がなされてきている⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。本文では、特定の粒界を有する双結晶を作製し、その粒界エネルギーを測定する方法の一つについて述べ、結果の一部を示す。

2. 液体金属を利用した粒界エネルギーの測定

一般に粒界エネルギー γ_{gb} は図 1(a) に示すように、3 つの界面の交わった三重点における界面張力の釣合から相対的に求められている。Hasson らは、3 つの界面すべてに粒界を用いたが、希望する粒界以外の粒界のエネルギーを一定に保つことは容易でない。真空表面に対する 2 面角、 α 、は粒界エネルギーの最大値が表面エネルギーの 1/3 であるという経験則から α の値は γ_{gb} の変化に対し僅かに $180^\circ \sim 160^\circ$ の範囲しか取り得ないので精度良く粒界エネルギーを測定するのは難しい。その上アルミニウムでは自由表面の酸化が著しく速いので、これまで表面エネルギーとの釣合を用いて実験的に測定した例はない。ここでは真

図 1 (a) 界面 3 重点における界面張力の釣合。
(b) Al/Sn-Zn 界面に生じた粒界溝。

* 京都大学助手；工学部金属加工学科
Measurements of Grain Boundary Energy in Aluminium;
Akira Otsuki (Department of Metal Science and
Technology, Faculty of Engineering, Kyoto University,
Kyoto)
Keywords: grain boundary, energy, diffusion, migration,
inclination, $\Sigma 3$ coincidence boundary
1991年11月11日受理

空の代わりに液体金属を用いる方法を紹介する⁽³⁾⁽⁵⁾。例えば Sn-Zn 系液体金属を用いることにより表面エネルギー γ_{sl} は真空の約 1/5 に減少し、その結果 α は $180^\circ \sim 40^\circ$ の範囲に広がり、粒界エネルギーを精度良く測定することが可能になる。しかしながら、単に Al に Sn-Zn 液体金属を

(b)

図2 Al(s)/Sn-Zn(l)界面近傍の粒界に生じたDIGM.

接触し、粒界溝を生じさせようとすると、ZnがAlの中に拡散して図2のように粒界が移動し図1(b)のような粒界溝を形成させることができない。

3. 拡散誘起粒界移動(DIGM)の阻止

この粒界移動はDIGM (Diffusion Induced Grain-Boundary Migration) 現象と呼ばれ、粒界に優先的に拡散した溶質元素により、粒界部分と周りの結晶粒内との間に局部的な歪を生じ粒界移動が発生したと考えられている⁽⁴⁾。図3はSn-Zn液体金属と接触したAlの[001]傾角粒界が、粒界移動を生じた割合を示している。高温ではその発生は少なくなる。これは高温になると粒界から粒内への拡散が著しくなるので粒界近傍の溶質の濃度勾配が小さくなり、それに伴う歪が小さくなることと、歪が転位の発生や上昇運動などにより緩和されるためと考えられている。図3に示すように粒界の回転角が小さい小角粒界も粒界への拡散速度が小さくDIGMは発生しにくい。高温での粒界溝の形成は粒界の溶解により2面角の再現性が悪いので、低温での測定が望ましい。そこでまず高温で粒界・粒内にZnを十分に拡散させた後に低温で熱処理を行うと図1(b)

図3 Al[100]傾角粒界に生じたDIGMの発生割合.

に示すようにDIGMをほとんど起こさずに対称な粒界溝を形成させることが可能になる。

4. 粒界面の方位による粒界エネルギーの変化

方位関係が同じでも、粒界面が2つの結晶の間のどの方位に存在するかによって粒界エネルギーは変化する。任意の粒界面の方位は球面をした粒界面上の点で表される。このすべての粒界面について粒界エネルギーを求める前に、まず対称-非対称傾角粒界や対称傾角-ねじり混合粒界のエネルギーについて明らかにするのが手順であろう。この粒界は球面上の特定の線上の粒界に相当している。このような双結晶の作製のために系統的に種結晶を準備するのは容易ではない。そこでこの粒界を1つの双結晶の中に作ることが考えられた⁽³⁾。得られた双結晶は粒界が円柱状をなしており、粒界面の方位が変わっても回転角が一定に保たれるのが強みである。

5. Σ3対応粒界のエネルギーの粒界面方位による変化

図4はこのようにして得られたΣ3対応粒界である。この粒界は[110]方位を回転軸とする対称-非対称傾角粒界である。中心の単結晶が方位の異なるもう1つの単結晶で囲まれて粒界が形成されている。粒界面のファセットは顕著でないが、{111}面に近づくように粒界面が形成される傾向がある。得られたαの値を図5に示す。φ=0°, (111)双晶粒界のエネルギーは低く、φ=90°, (112)粒界ではエネルギーは高い。φ=57°付近に幅の広い滑らかなエネルギーの極小値が見られる。φ=0°のとき、粒界面は双晶をなし、その面で2つの結晶の格子は完全に整合している。つまりこの界面はちょうど転位が消滅している状態に対応している。そのためエネルギーは低く積層欠陥エネルギーのほぼ半分になっている。φが大きくなるにつれて粒界の

図4 $\Sigma 3$ 対応方位関係を有する Al 双結晶の粒界形状.

図5 Al $\Sigma 3$ 対応粒界の粒界面方位によるエネルギーの変化.

転位密度が大きくなりエネルギーは大きくなる. $\phi = 57^\circ$ 付近に転位密度の低い方位が存在していると考えられる.

この方位は 60° 転位が平行に並ぶ方位に相当している. 図5の横軸上に示した411/110などのミラー指数は, 粒界において相接する2つの結晶の各々の{411}面と{110}面が, 粒界面で互いに平行になる面平行粒界を示している. 低指数面の面平行粒界では, 粒界エネルギーの低下が期待されるが, これらの粒界において実験誤差の範囲では大きなエネルギーの低下は見られない. 以上のように粒界エネルギーはマクロには, 幾何学的なエネルギーモデルよりむしろ界面における転位構造によって説明されると考えられる.

6. お わ り に

以上のようにアルミニウムでも粒界エネルギーを比較的容易に測定できるようになった. 今後始めに述べた粒界構造とエネルギーの関係がさらに明確にされることを望みたい.

文 献

- (1) 例えば, 石田洋一: 日本金属学会会報, **9**(1970), 156; **12**(1973), 807.
- (2) G. C. Hasson, J. B. Guillot, B. Baroux and C. Goux: Phys. Status. Solidi (a), **2**(1970), 551.
- (3) A. Otsuki and M. Mizuno: Proc. 4th JIM Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena, The Japan Institute of Metals, Supplement to Trans. JIM, Vol. 27 (1986), 789.
- (4) M. Hillert: Scripta Met., **17**(1983), 237.
- (5) A. Otsuki, H. Isono and M. Mizuno: J. de Physique, **49**(1988), c5-563.
- (6) T. Mori, H. Miura, T. Tokita, J. Haji and M. Kato: Phil. Mag. Lett., **58**(1988), 11.

略 号

DIGM: diffusion induced grain-boundary migration, 拡散誘起粒界移動現象.