HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	六方晶における結晶粒界の周期構造と粒界転位
Author(s)	本堂, 武夫
Citation	北海道大學工學部研究報告, 125, 123-134
Issue Date	1985-03-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41917
Type	departmental bulletin paper
File Information	125_123-134.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第125号（昭和60年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University. No. 125 (1985)

六方晶における結晶粒界の周期構造と粒界転位

本　堂　武　夫

（昭和59年11月30日受理）

Periodic Structure of Grain Boundaries and Grain Boundary Dislocations in a Hexagonal Crystal

Takeo HONDOH

(Received November 30, 1984)

Abstract

This paper describes a basic concept of the coincidence site lattice (CSL) theory, which is a useful tool for studying a periodic structure of a grain boundary (GB), and its application to a hexagonal crystal. A relationship between the rotation angle θ_0 and the reciprocal density of coincident sites Σ for the ideal hexagonal crystal, in which the axial ratio $c/a=\sqrt{8/3}$, were calculated for two rotation axes $\langle 11\bar{2}0\rangle$ and $\langle 10\bar{1}0\rangle$. For determining the Burgers vectors of grain boundary dislocations (GBDs), the displacement shift complete (DSC) lattices were also calculated for the above cases. Results of calculations in the range of $\Sigma<50$ were tabulated in Tables 1 and 2. Near-CSL concept was applied to ice lattice, the axial ratio of which slightly deviates from the ideal value, for determining GBD arrangments on GBs in ice and for calculating GBD energies.

1. はじめに

実用材料の多くは小さな結晶粒の集合である多結晶の状態で用いられており，その機械的強度等の性質は結晶粒界の構造・性質に強く依存する。例えば，金属材料の破壊において粒界が重要な役割を演じていることは以前から知られており，破壊強度が粒界のミスオリエンテーションや不純物の粒界への偏析状態に依存すること等も明らかにされつつある。また，最近新材料として注目を集めている耐熱高強度セラミックスの実用化はいかにして結晶粒界を強化するかにかかっている。一方，結晶粒界の性質を巧みに利用した大容量のコンデンサーが開発される等，結晶粒界の構造・性質を制御して新しい材料を生み出そうとする研究も活発になりつつある。このような研究を進める上で，結晶粒界の原子的スケールでの構造や挙動を明らかにすることがますます重要になってきている。

結晶粒界と言うと，非常に乱れた構造を連想し勝ちであるが，最近の電子顕微鏡等による観察は粒界が意外に乱れの小さい存在であることを示している。この事実は，粒界がただ方位のみが異る同じ構造の結晶界面であることを思えば当然とも言えるが，電界イオン顕微鏡や高分解能電

応用物理学科　応用物性学第一講座

子顕微鏡による直接観察が行われる以前においては粒界は謎に包まれた存在であったと言っても過言ではなかろう。今日では，融点より十分低くまた多量の不純物偏析が生じない限り，粒界はせいぜい数原子層の薄い層であると考えられており，粒界特有の周期構造も見い出されている。

結晶粒界の構造を議論するには，まずそれがどのような粒界であるかを明らかにしなければならない。片方の結晶格子のもう一方への変換は3行3列のマトリックスで表現されるが，格子は並進対称性を持っているのでこの変換マトリックスの9成分のうち8成分が独立な変数である。これらの変数は通常次のように分類されている。

(1) 片方の結晶のもう一方に対する並進（3変数）。

(2) 片方の結晶のもう一方に対する回転：回転軸の方位（2変数）と回転角（1変数）。

(3) 結晶粒界面の方位（2変数）

この分類では粒界面の面に垂直な方向への並進が上記の対称性によって除かれており，これは(1)の並進操作の中に含まれている。上記(1)～(3)の操作の中で，(2)の回転操作が結晶粒界にとって最も重要なパラメータであり測定も容易であるので，粒界は回転操作によって表示されることが多い。例えば〈110〉軸のまわりに30°回転した粒界を〈110〉/30°と表わす。もちろん，(3)も重要なパラメータであるが，(2)と(3)を合わせて表示する方法がまだ確立されていない。(1)は格子定数以下の微小並進であり，これを粒界の表示に含めることはしないが，粒界の原子的構造を考える上で重要なパラメータである。

結晶粒界，特に大角度の粒界，に関する理論的研究は幾何学から始まったと言って良いが，その最大の成果が次節で説明する対応格子（Coincidence Site Lattice ： CSL）であろう。対応格子理論は単純な幾何学に基づくものであるが，それを使って結晶粒界の性質をある程度説明することができる。結晶粒界の原子的構造を議論する第1歩として，粒界の幾何学を上記3つの操作と結びつけて把握しておくことは大変重要である。立方晶における対応格子についてはすでに多くの論文が発表されており，主要な対応格子および粒界転位のバーガース・ベクトルが表にまとめられている[1]。立方晶以外の結晶系では2・2で述べるように，対応格子の定義そのものが困難になるが，近似対応格子（near-CSL）という概念を使うと立方晶と同様の取り扱いが可能になる[2)3)]。本論文では，六方晶における結晶粒界の幾何学を対応格子を使って説明し，理想六方格子（軸比 $c/a=\sqrt{8/3}$）における対応格子と粒界転位のバーガース・ベクトルの導出方法およびその結果を述べ，対応格子理論の実際の六方晶への応用を述べる。具体的な計算は氷結晶を例として行われるが，そこで用いられる方法は他の六方晶にも応用できる一般的なものである。

2. 結晶粒界の幾何学的周期性

2・1 対 応 格 子

結晶粒界における原子配列はその両側の結晶の周期性の影響を受けて何らかの周期構造を持つと期待される。実際の原子配列を理論的に明らかにするには粒界における複雑な原子間相互作用を考慮しなければならないが，ここではそのような難問を棚上げにして結晶格子の幾何学から要請される粒界の周期性を論ずることにする。Bollmanの O 格子理論は結晶粒界の幾何学を最も一般的に取扱うことのできる理論であるが，以下の議論では一般性よりも分り易さを重視して対応格子を使うことにする。O 格子については他の解説[4)5)]を参照して頂きたい。

六方晶における対応格子の問題に入る前に対応格子の概念を2次元長方形格子を例として簡単に説明しよう。Fig. 1の白丸格子（Λ_1格子）の各格子点は整数座標で表わされるが，(n,−m) に

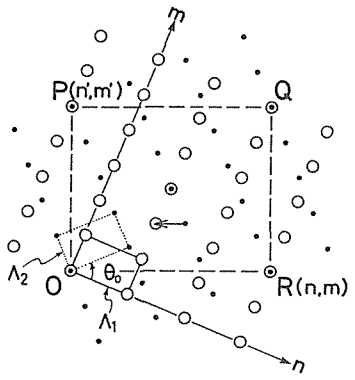

Fig. 1　Construction of a two-dimensional CSL. This configuration of lattice points corresponds to that of the ⟨10$\bar{1}$0⟩/44.42°CSL in an ideal hexagonal lattice.

ある格子点がR（n, m）点に重なるようにこの格子を反時計方向に回転したのが黒丸格子（Λ_2）である。この図の場合，（n, m）＝（3, 2）である。そうすると，P, QおよびOPQRの中心においても両方の格子点が一致し，このような一致格子点が周期的に並ぶことになる。すなわち，一致格子点が新たな格子を形成する。これを対応格子（CSL）と呼んでいる。Λ_1格子を紙面の上側，Λ_2格子を下側の結晶格子と見れば，紙面がねじれ粒界（twist grain boundary）に相当し，この粒界がOPQRを単位とする周期性を持つことが分る。

対応格子の単位胞の大きさ（周期の長さ）は，一致格子点の密度の逆数であるΣ値で表わされる。Fig. 1の単位胞OPQRの中には14コの白丸（あるいは黒丸）格子点が含まれているのに対して，2コの対応格子点（2重丸）がOPQRに含まれているから，この場合Σ＝7である。整数座標（n, m）の様々な組合せに対して異る対応格子が形成されるが，Σ値の小さい対応格子が我々の興味の対象になる。その理由は，Σ値の小さい粒界はエネルギー的に安定な特殊粒界である可能性が大きいからである。

対応格子の重要な性質として並進操作に対する不変性がある。Fig. 1の矢印だけΛ_2格子全体を並進させると全く同じ対応格子が場所を変えて現れることは容易に理解されよう。このことは白丸格子点と黒丸格子点を結ぶ全ての並進について成立するが，さらにそれ以外の並進に対しても周期性は不変である。例えば，Fig. 1の状態から両格子が相対的にわずかにずれた状態ではもはや一致格子点は存在しないが，わずかにずれた格子点の配列はFig. 1の対応格子と同じ周期性を持って配列する。すなわち，どのような相対的並進をしても2つの格子の間の角度関係さえ同じであれば，格子点の配列はFig. 1の対応格子の周期を持っているのである。実際の原子的構造を考える時，図1のような相対的配置が最も安定であるとは限らず，少し相対的に並進している方が安定な場合もあり得る。そのような場合でも，幾何学的に要請される粒界の周期構造はFig. 1の単位胞OPQRで表現される。

つぎに，Σ値と回転角θ_0の関係を述べる。Fig. 1から明らかなように，回転角θ_0は整数座標R（n, m）とP（n′, m′）を使って次式のように表わされる。

$$\tan\left(\frac{\theta_0}{2}\right)=\left|\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{n}R_t}\right|=\left|\frac{\mathrm{n}'R_t}{\mathrm{m}'}\right| \qquad (1)$$

ここで，R_tは2次元長方形格子の軸比であり，n軸方向の単位胞の長さをm軸方向のそれで割ったものである。Fig. 1は，$R_t=\sqrt{8/3}$として描かれており，$\theta_0=44.42°$である。(1)式からR_tが満足すべき条件として，

$$R_t=\sqrt{\frac{mm'}{nn'}}=\sqrt{\frac{M}{N}} \tag{2}$$

が得られ，n, n′, m, m′は全て整数であるからR_tの2乗は有理数でなければならないという制約が生ずる。R_tの2乗が有理数でない場合については次節で議論する。(2)式のN, Mも整数であり，m/n, m′/n′およびM/Nは全て既約分数である。したがって，lをmNとnMの最大公約数とすると

$$\begin{cases} n'=mN/l \\ m'=nM/l \end{cases} \tag{3}$$

となる。Σ値は1コの対応格子点が占有する面積を元の格子点のそれで割ったものに等しいから，Σ値は次式で与えられる。

$$\Sigma=(n^2M+m^2N)/lp \tag{4}$$

ここで，pは対応格子の単位胞中に含まれる対応格子点の数と元の格子の単位胞中に含まれる格子点の数の比である。Fig. 1の場合，p＝2である。

3次元格子の対応格子を作るためには，回転軸を低指数軸に限定すれば上記の方法がそのまま応用できる。Σ値の小さい対応格子は低指数軸のまわりの回転によって得られるはずであるから，このように限定しても主要な対応格子を見逃すおそれは少ない。回転軸に直交する各格子面上の2次元格子が対応格子を形成し，元の格子の単位胞の周期で回転軸方向に同じ格子面が並んでいるから，3次元対応格子の回転軸方向の周期は元の格子の周期と同じである。Σ値は各格子面上のpの値の平均値を(4)式に代入することによって得られる。

2.2 六方晶における対応格子

前節で述べたように，Fig. 1のような2次元対応格子が形成されるためには2次元格子の軸比の2乗が有理数でなければならない。もしそうでなければ，例えば，Fig. 1において軸比が$\sqrt{8/3}$からわずかにずれていれば，一致格子点はOR延長線上のみに現れるだけでそれ以外の場所に一致点は生じない。六方晶の場合，基底面（0001）上では格子点を2コ含む軸比$\sqrt{3}$の長方形格子を取ることができるが，$\{10\bar{1}0\}$および$\{11\bar{2}0\}$上の2次元格子の軸比は，格子定数をa，cとすると，それぞれc/aおよびc/$\sqrt{3}a$であるから，$(c/a)^2$が有理数の時2次元格子の軸比の2乗も有理数になる。しかし，P, Qにおける両格子点のずれはわずかであるから，これを強引に一致させてしまった方がエネルギー的に低くなる可能性が大きい。そうすると，OP方向にも一致格子点の周期配列が生ずることになるが，Oから遠ざかるにつれてずれのしわ寄せが大きくなるので，ORに平行ならせん転位（ミスフィット転位）が導入される。このことは，実際の軸比に近い軸比でその2乗が有理数であるような格子を参照格子として用いれば良いことを示唆している。例えば，氷結晶の軸比は1.6288であり，理想値$\sqrt{8/3}$＝1.6330に極めて近いから，理想六方格子を氷結晶の参照格子として用いる。参照格子で厳密な対応格子を作っておいて軸比の相違による格子点の不一致を転位網によって補うと考えれば良い。Bruggemanらはこのような対応格子を近似対応格子(near-CSL)，前節で説明したような転位網を必要としない対応格子をexact-CSLと名づけた[3]。

上記の説明で明らかなように，near-CSLのΣ値はexact-CSLの場合の(4)式で与えられる。しかし，参照格子の選択には任意性があるので，M, Nの値は一通りとは限らない。例えば，Zn(c/a＝1.856)の場合，参照六方格子としては$\sqrt{7/2}$＝1.871（M＝7，N＝2）でも良いし，$\sqrt{17/5}$＝1.844（M＝17，N＝5）でも良い。したがって，Σ値の小さいnear-CSLを探すためには，

複数の参照格子において作られる対応格子の中からΣ値の小さいものを選び出すことが必要であり，M，Nの値の範囲と軸比の近似をどの程度にするかが問題となる。(4)式から分るように，Σ値を小さくするにはできるだけ小さな整数M，Nを選ぶ必要がある。一方，軸比の近似が悪い—$\sqrt{M/N}$ とc/aの差が大きい—とミスフィット転位の密度が増加するから，Σ値が小さくても粒界エネルギーが大きくなる場合もあり得る。したがって，実際の六方晶の粒界においてnear-CSLが形成されるのは，参照格子のCSLにおける格子点の配置が粒界転位を導入してもなおおつりがくるほどエネルギー的に有利に場合に限られる。

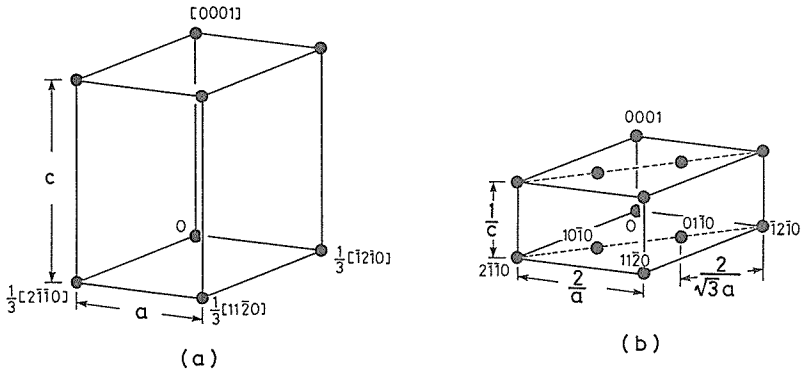

Fig. 2 A unit cell of a simple hexagonal lattice (a) and a unit cell of a reciprocal lattice (b).

つぎに，参照六方格子による対応格子の例を挙げておこう。Fig. 2 (a)は単純六方格子の単位胞である。実際の六方晶ではこの図の格子点以外の位置にも原子が存在するが，粒界の周期性を問題にするという立場からはこの図の格子点のみを考慮すれば十分である。例えば，hcpならばFig. 2 (a)の各格子点に2コの同種原子を，氷結晶ならば4コの水分子を配置する必要があるが，このような単位胞内部の問題はここでの幾何学的考察からは除外する。Fig. 2 (a)から明らかなように，〔$10\bar{1}0$〕軸に直交する格子面は軸比がc/aの2次元長方形格子を形成しており，$\sqrt{3}$ a/2離れた2種類の格子面が存在する。これら2種類の格子面はa軸方向にa/2平行移動した関係にある。Fig. 1はc/aの値が $\sqrt{8/3}$ で回転角が44.42°の場合であり，この面の上下の格子面上では片方の格子がa軸方向にa/2ずれているから一致格子点は現れない。したがって，Fig.3 Bに示すような3次元対応格子が得られる。Fig. 3に軸比 c/a=$\sqrt{8/3}$ の六方格子において回転軸が〈$11\bar{2}0$〉あるいは〈$10\bar{1}0$〉である場合に得られる対応格子の単位胞をまとめて示した。整数nとmの値によって，A，BおよびCの3種の格子が得られる。Σ値が50以下の対応格子の回転角 θ_0 とΣ値をTable 1と2にまとめた。表中，格子の種別とあるのはFig. 3のA，B，Cを指している。また，回転角 θ_1 と θ_2 は氷結晶に対するnear-CSLを考えた場合の回転角であり，2つの角度が必要なのはFig. 1においてR点で完全に一致させるかP点で一致させるかによって回転角がわずかに違うことによるものである。

対応格子は2つの方位の異る格子を空間的に重ねた時に得られる格子であるから，粒界面の方位とは無関係に定義される。実際の粒界を考える場合はFig. 3の単位胞を使って粒界面を考えれば良い。例えば，Fig.3 Bの底面OPQRを粒界面とすればFig. 1のようなねじれ粒界が得られ，

Table 1 CSLs with $\Sigma<50$ for rotation about $\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$ and DSC lattices.

C S L						D S C		
θ_0° (n,m)	θ_1°	θ_2°	Σ	*	**	$\mathbf{b}_1$(OA) $\lvert\mathbf{b}_1\rvert$	$\mathbf{b}_2$(OC) $\lvert\mathbf{b}_2\rvert$	$\mathbf{b}_3$(OG) $\lvert\mathbf{b}_3\rvert$
26.53 (9,2)	26.46	26.59	38	B	D	1/38 〔$\bar{2}$ 0 2 9〕 0.40a	1/38 〔4 0 $\bar{4}$ 1〕 0.19a	1/114 〔22 $\bar{38}$ 16 15〕 0.55a
38.94 (3,1)	38.85	39.04	27	A	D	1/27 〔$\bar{1}$ 0 1 3〕 0.19a	1/27 〔8 0 $\bar{8}$ 3〕 0.54a	1/27 〔8 $\bar{9}$ 1 3〕 0.58a
50.48 (1,2)	50.37	50.59	22	B	D	1/22 〔$\bar{2}$ 0 2 1〕 0.17a	1/22 〔4 0 $\bar{4}$ 9〕 0.74a	1/66 〔14 $\bar{22}$ 8 15〕 0.63a
55.88 (2,1)	55.75	56.00	41	C	E	1/41 〔$\bar{1}$ 0 1 2〕 0.09a	1/41 〔16 0 $\bar{16}$ 9〕 0.77a	1/246 〔86 $\bar{82}$ $\bar{4}$ 33〕 0.80a
70.53 (3,2)	70.39	70.67	18	B	D	1/18 〔$\bar{2}$ 0 2 3〕 0.33a	1/18 〔4 0 $\bar{4}$ 3〕 0.47a	1/18 〔4 $\bar{6}$ 2 3〕 0.58a
86.63 (1,1)	86.48	86.77	17	A	D	1/17 〔$\bar{1}$ 0 1 1〕 0.14a	1/17 〔8 0 $\bar{8}$ 9〕 1.19a	1/51 〔19 $\bar{17}$ $\bar{2}$ 15〕 0.78a

* Type of a CSL (see Fig. 3). ** Type of a DSC lattice (see Fig. 6).

Table 2 CSLs with $\Sigma<50$ for rotation about $\langle10\bar{1}0\rangle$ and DSC lattices.

C S L						D S C		
θ_0° (n, m)	θ_1°	θ_2°	Σ	*	**	$\mathbf{b}_1$(OA) $\lvert\mathbf{b}_1\rvert$	$\mathbf{b}_2$(OC) $\lvert\mathbf{b}_2\rvert$	$\mathbf{b}_3$(OG) $\lvert\mathbf{b}_3\rvert$
23.07 (3,1)	23.02	23.13	25	A	D	1/75 〔$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 9〕 0.20a	1/75 〔8 $\bar{16}$ 8 3〕 0.33a	1/75 〔41 $\bar{7}$ $\bar{34}$ 6〕 0.89a
34.05 (2,1)	33.97	34.13	35	C	E	1/105 〔$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 6〕 0.10a	1/105 〔16 $\bar{32}$ 16 9〕 0.48a	1/105 〔52 1 $\bar{53}$ 3〕 0.87a
44.42 (3,2)	44.31	44.52	14	B	D	1/42 〔$\bar{2}$ 4 $\bar{2}$ 9〕 0.38a	1/42 〔4 $\bar{8}$ 4 3〕 0.31a	1/21 〔11 $\bar{1}$ $\bar{10}$ 3〕 0.90a
57.11 (1,3)	57.00	57.25	35	A	D	1/35 〔$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 1〕 0.10a	1/105 〔8 $\bar{16}$ 8 27〕 0.48a	1/21 〔11 $\bar{1}$ $\bar{10}$ 3〕 0.90a
62.96 (1,1)	62.83	63.10	11	A	D	1/33 〔$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 3〕 0.17a	1/33 〔8 $\bar{16}$ 8 9〕 0.85a	1/33 〔20 $\bar{7}$ $\bar{13}$ 6〕 0.97a
78.46 (1,2)	78.32	78.61	10	B	D	1/30 〔$\bar{2}$ 4 $\bar{2}$ 3〕 0,26a	1/30 〔4 $\bar{8}$ 4 9〕 0.63a	1/15 〔8 $\bar{1}$ $\bar{7}$ 3〕 0.93a
88.83 (3,5)	88.68	88.98	49	A	D	1/147 〔$\bar{5}$ 10 $\bar{5}$ 9〕 0.14a	1/147 〔8 $\bar{16}$ 8 15〕 0.23a	1/49 〔25 $\bar{1}$ $\bar{24}$ 4〕 0.93a

* Type of a CSL (see Fig. 3) ** Type of a DSC lattice (see Fig. 6).

ＯＰＴＳ面を粒界面とすれば，Fig. 4 (a)のような傾角粒界が得られる。そうすると，粒界の幾何学的周期性が，選択された粒界面上の対応格子点の配列によって表わされる。

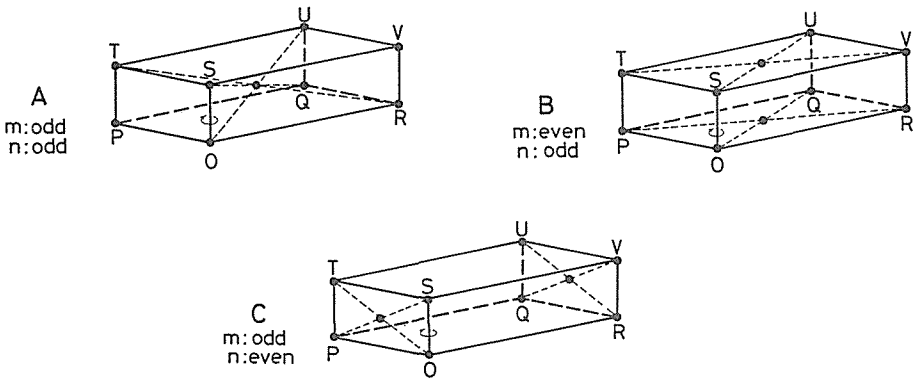

Fig. 3 Unit cells of CSLs for rotations about $\langle 1\bar{2}10\rangle$ and $\langle 10\bar{1}0\rangle$.

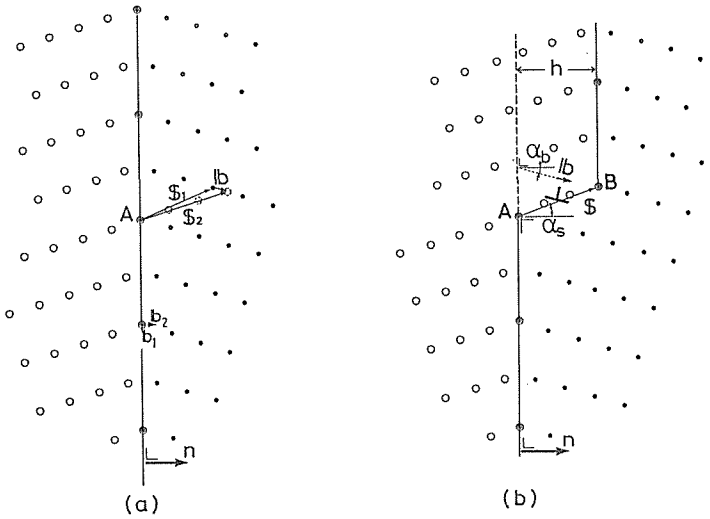

Fig. 4 A Burgers vector and a step vector of a GBD.
(a) A cross-sectional view of a $\langle 10\bar{1}0\rangle/34.05°$tilt GB.
(b) A GBD with a Burgers vector **b** and a step vector **s** generated by a displacment **b** of top half crystal shown in (a).

3. 粒 界 転 位

3.1 粒界転位のバーガース・ベクトル

転位のバーガース・ベクトルを定義するにはバーガース回路による方法が良く知られているが，ここでは相対的変位によって定義する。Fig. 1の白丸格子と黒丸格子をそれぞれねじれ粒界の上と下の結晶の格子点であるとすると，2·1節で述べたように白丸と黒丸を結ぶ任意のベクトルだけ片方の結晶を並進させると，元と全く同じ格子点の配列パターンが得られる。すなわち，これらのベクトルは粒界の1つの安定位置から他の安定位置への相対的並進を表わしており，粒界転

位のバーガース・ベクトルとなり得るものである。このような並進は粒界面内のベクトルに限らず，隣接する格子面間の白丸と黒丸を結ぶベクトルであってもかまわないから，このベクトルの集合は空間格子を形成する。この空間格子は DSC（Displacement Shift Complete）格子と呼ばれている。言い換えると，粒界転位のバーガース・ベクトルは DSC 格子の格子ベクトルの 1 つでなければならない。

Grimmer は任意の CSL に対して DSC 格子を導出するための次のような定理を導いた[6]。

「DSC 格子は元の格子の逆格子によって作られる CSL の逆格子である」

この定理を応用して六方晶における DSC 格子を求めてみよう。Fig. 2 (b)は六方格子(a)に対する逆格子の単位胞である。この逆格子によって作られる対応格子は 2・1 節での方法と同様の方法で求めることができる。例として，Fig. 1 に対応する場合を考えよう。逆格子 Fig. 2 (b)において，$\langle 10\bar{1}0\rangle$ に直交する格子面上の格子点は，軸比 a/2 c の長方形の単位胞を持つ 2 次元格子を形成し，Fig. 1 と同じ回転角 θ_0 だけ回転させると Fig. 5 の対応格子が得られる。前節と同様に 3 次元対応格子を作って，その逆格子を作ると Fig.6 D の DSC 格子が得られる。同様のことを Fig. 3 の全ての対応格子に対して行うと n の値によって Fig. 6 の D と E の 2 種類の DSC 格子の単位胞が得られる。$\mathbf{b}_1$ $(\overrightarrow{AO})$，$\mathbf{b}_2$ $(\overrightarrow{AB})$，$\mathbf{b}_3$ $(\overrightarrow{AG})$ が DSC 格子の基本並進ベクトルすなわち基本バーガース・ベクトルであり，任意のバーガース・ベクトルはこれらの線形結合によって表わされる。Table 1 と 2 の右欄に各対応格子に対する基本バーガース・ベクトルを片方の結晶の Miller-Bravais 指数で表わした。

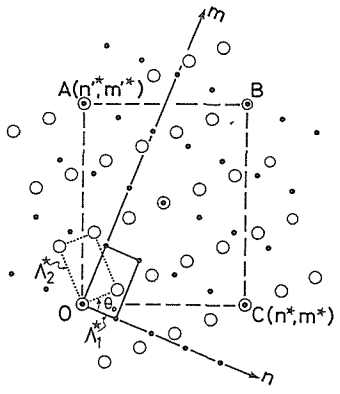

Fig. 5 A CSL in a reciprocal lattice, $(\Lambda^*)_{CSL}$, corresponding to Fig. 1. A unit cell of a DSC lattice is obtained by making a reciprocal lattice of $(\Lambda^*)_{CSL}$.

Fig. 1 から推測されるように，Σ 値が大きくなると対応格子の単位胞内に含まれる格子点の数が増大し，接近した白黒格子点が多数現れる。すなわち，非常に短い基本バーガース・ベクトルが存在するようになる。また，粒界転位のバーガス・ベクトルが DSC 格子ベクトルに限定されるのは，その角度の粒界において安定な配置がただ一つしか存在しない場合のみである。例えば，Fig. 1 の矢印の並進において，この矢印の半分の並進でもエネルギー的に安定であるならば，DSC 格子ベクトル以外のバーガース・ベクトルを持つ粒界転位が現れても良い。このことは，結晶中に基本並進ベクトル以外のベクトルをバーガース・ベクトルとする部分転位が存在することと似ている。粒界の場合，Σ 値が大きくなる程多数の安定配置が存在し得るようになるであろうから，より短いバーガース・ベクトルが存在可能になる。したがって，粒界は Σ 値の増大と共に結晶界面としての性質を失い，連続体界面の性質を示すようになると考えられる。

3.2 粒界転位のステップ・ベクトル

前節で示したように，DSC格子ベクトルの相対的並進によって格子点の配列パターンは変らないが，パターン全体が位置を変えて現れる。このようなパターン全体のずれはずれの方向への結晶粒界面の移動を生じさせる。Fig. 4 (a)は$\langle 10\bar{1}0\rangle/34.05°$の傾角粒界における格子点の配置を示したものであり，$\mathbf{b}_1$と$\mathbf{b}_2$は基本バーガース・ベクトルである。点Aの右延長線上にある点線の丸印は白丸格子を延長した格子点位置である。ベクトル$\mathbf{s}_1$と$\mathbf{s}_2$が一致するように黒丸格子の上半分を白丸格子に対して$\mathbf{b}$だけずらすと，(b)のように点Bとその上方に一致格子点が現れる。すなわち，(a)の粒界面にバーガース・ベクトル$\mathbf{b}$の転位が点Aの近くに導入される—Aの上側に厚さbに相当する原子面が挿入される—と粒界は元の低エネルギーの配置を取るために右へ移動し，(b)のように高さhの粒界段差を作る。この時，ステップ・ベクトル$\mathbf{s}$は次のように定義される

$$\mathbf{s}=\frac{1}{2}(\mathbf{s}_1+\mathbf{s}_2) \tag{5}$$

ステップの高さhは，粒界面の単位法線ベクトル$\mathbf{n}$を使って，

$$h=\mathbf{s}\cdot\mathbf{n} \tag{6}$$

で与えられる。以上のように，粒界転位はバーガース・ベクトルの他にステップ・ベクトルという幾何学的量で特徴づけられるのである。

3.3 粒界転位のエネルギー

一般に転位の全エネルギーは，そのまわりの結晶中に生ずる弾性歪エネルギーとコアエネルギーの和で与えられ，結晶中の転位の場合弾性歪エネルギーが全エネルギーの大部分を占めている。弾性歪エネルギーはバーガース・ベクトルbの略2乗に比例するから，結晶中に安定に存在し得る転位はbの小さいものに限られる。しかし，粒界転位の場合ステップを伴うので，バーガースベクトルの大きさだけで粒界転位のエネルギーを評価することはできない。

第0近似として，バーガース・ベクトルb，ステップの高さhの粒界転位の転位線単位長当りの全エネルギーを次式で表わすことにする。

$$E_{gbd}=\frac{Kb^2}{4\pi}\ln\frac{\rho_{gb}R}{b}+e_sh \tag{7}$$

ここで，Kはエネルギー・ファクター[7]と呼ばれる量で，粒界の両側の結晶が等方弾性体とみなせるならば，剛性率μとポアソン比νを使って，$K=\mu$ (らせん転位) あるいは$K=\mu/(1-\nu)$ (刃状転位) と表わされる。ρ_{gb}はコア・パラメータ[8]であり，コアの幅が大きくなる程小さくなる量である。Rはその転位による弾性歪の及ぶ領域の大きさを表しており，弧立転位ならば結晶の大きさであり，転位列ならば転位の間隔である。e_sは単位高さのステップに対するステップ・エネルギーである。ρ_{gb}とe_sの値を決定するのは困難であるが，ρ_{gb}の方は対数の中にあり，この値の誤差がE_{gbd}に与える影響は小さいので$\rho_{gb}\simeq 1$とし，e_sの値をランダム粒界の粒界エネルギーとして種々の粒界転位のエネルギーを見積ることができる。

氷結晶を例として，Fig. 4の傾角粒界上に存在可能な刃状転位のエネルギーを計算した結果がTable 3である。e_sにはKethamとHobbsの測定値65 mJ/m² [9]，Rは10^{-5}mとし等方弾性体を仮定して計算した。ベクトルはDSC格子のベクトルとして表わしてあり，Fig. 6を参照されたい。この表から，ステップ・エネルギーが全エネルギーの大部分を占める場合があることが分る。また、弾性歪エネルギーはRが小さくなると(転位が規則的配列をするような場合) 小さくなり，ステップ・エネルギーの重要度が増すことになる。

Table 3 Burgers vectors, step vectors and energies of edge GBDs on the $\langle 10\bar{1}0\rangle$/34.13°tilt GB in ice.

BURGERS VECTOR		STEP VECTOR		STRAIN ENERGY	STEP ENERGY	TOTAL ENERGY
b/b (A)	α_b°	s	h(A)	$\times 10^{-10}$J/m	$\times 10^{-10}$J/m	E_{gbd} (J/m) $\times 10^{-10}$
$\langle$ 1,0,0 $\rangle$/0.452	90	$\langle$17.5, 12, 0$\rangle$	26.00	0.11	1.69	1.80
$\langle$ 2,0,0 $\rangle$/0.903	90	$\langle$0, 11, 0$\rangle$	23.85	0.41	1.55	1.96
$\langle$ 3,0,0 $\rangle$/1.355	90	$\langle$17.5, 1, 0$\rangle$	2.17	0.88	0.14	1.02
$\langle$ 0,1,0 $\rangle$/2.168	0	$\langle$8, 17.5, 0$\rangle$	37.94	2.16	2.47	4.63
$\langle$ 0,2,0 $\rangle$/4.336	0	$\langle$16, 0, 0$\rangle$	0	8.08	0	8.08
$\langle$ 1,1,0 $\rangle$/2.215	11.77	$\langle$9.5, 5.5, 0$\rangle$	11.92	2.25	0.77	3.02
$\langle$ 2,1,0 $\rangle$/2.349	22.62	$\langle$8, 6.5, 0$\rangle$	14.09	2.51	0.92	3.43
$\langle$ 3,1,0 $\rangle$/2.557	32.01	$\langle$9.5, 16.5, 0$\rangle$	35.77	2.96	2.33	5.29
$\langle$ 4,1,0 $\rangle$/2.822	39.81	$\langle$8, 4.5, 0$\rangle$	9.75	3.57	0.63	4.20
$\langle$ 5,1,0 $\rangle$/3.131	46.17	$\langle$9.5, 7.5, 0$\rangle$	16.26	4.35	1.06	5.41
$\langle$ 0,0,1 $\rangle$/7.860	90	$\langle$0, 0, 1$\rangle$	0	25.00	0	25.00
$\frac{1}{2}\langle$1,0,1$\rangle$/3.936	90	$\langle$8.75, 6, 0.25$\rangle$	13.04	6.73	0.85	7.57
$\frac{1}{2}\langle$5,0,1$\rangle$/4.089	90	$\langle$8.75, 5, 0.25$\rangle$	10.88	7.23	0.71	7.94
*(1/3)$\langle 11\bar{2}0\rangle$ 4.52				8.75		8.75

*A lattice dislocation

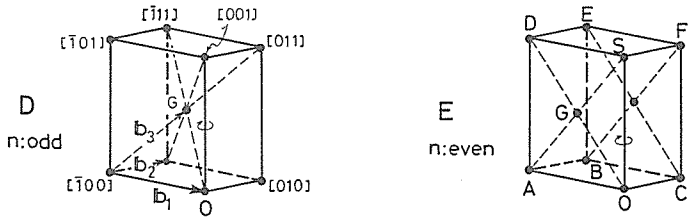

Fig. 6 Unit cells of DSC lattices for rotations about $\langle 11\bar{2}0\rangle$ and $\langle 10\bar{1}0\rangle$.

3.4 exact-CSL からのずれと粒界転位列

Σ値の小さい対応格子はある特定の角度関係においてのみ形成されるが，その角度関係からわずかにずれた粒界ではそのずれを補うために粒界転位列（網）が導入される。near-CSL の場合，次の2種類のずれが粒界転位導入の原因となる。

(1) 実際の六方晶の軸比 c/a と参照格子の軸比 $\sqrt{M/N}$ との差。

(2) 回転軸および回転角の near-CSL 方位からのずれ。

exact-CSL の場合，Fig. 7(a)に示すように回転角 θ の θ_0からのずれに応じて粒界転位網が導入される。このような粒界転位網は小角粒界と同様であるが，バーガース・ベクトルに様々な可能性があることと粒界転位がステップを伴うことが小角粒界の場合とは著しく異る。near-CSL の場合，(1)のずれは Fig. 7(b)に示したように $\theta=\theta_1$（あるいは θ_2）において OP（あるいは OR）に平行な転位列によって補われなければならない。また，(2)のずれはこれに重畳する転位網を生じさせるから，near-CSL におけるねじれ粒界は必ず粒界転位列を含んでいる。粒界転位を含まな

いのは，$\theta=\theta_1$（あるいは θ_2）においてOP（あるいはOR）に平行で紙面に垂直な傾角粒界のみである。Fig.4 (a)はそのような場合に対応している。

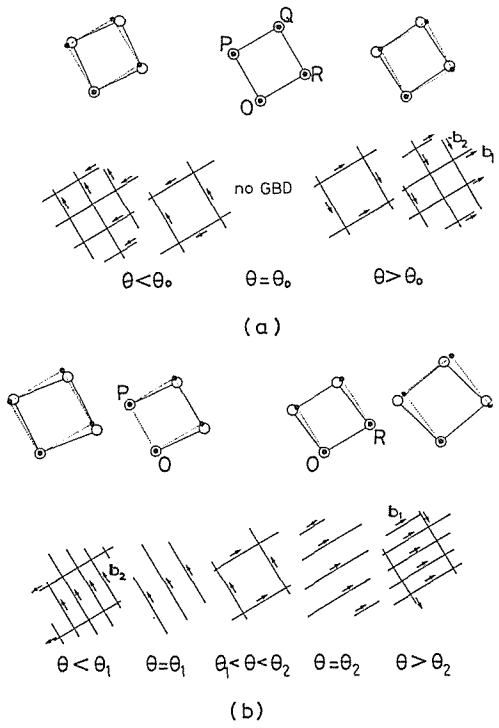

Fig. 7 GBD configurations on a twist GB in exact-and near-CSLs as a function of a deviation angle from an ideal CSL.
(a) Exact-CSL. No GBD is expected at $\theta=\theta_0$.
(b) Near-CSL. A GBD array exists at any angles to compensate a deviation of θ from the ideal values θ_1 or θ_2.

粒界転位がステップを伴うので粒界転位の規則的配列によって粒界面の平均的方位が低エネルギー面から傾く場合が生ずる。Fig. 8はそのような粒界を模式的に示しており，縦の太線が低エネルギー面（例えば，Fig. 4 (a)の粒界面）である。**n**は低エネルギー粒界面の面法線ベクトル，**f**は粒界面の平均的方位に対する法線ベクトルである。回転角θのnear-CSLからのずれ角$\triangle\theta=\theta-\theta_1$は，粒界面の低エネルギー面からの傾き角$\alpha$（**n**と**f**のなす角）と次の式で関係づけられる。

$$\triangle\theta=\mathrm{b}\cos(\alpha_\mathrm{b}-\alpha)\sin\alpha/h-(\theta_1-\theta_2)\sin^2\alpha \tag{8}$$

右辺第1項はFig. 8の幾何学的関係から容易に導出される。第2項は，上記(1)のずれを補正する粒界転位列によるもので，θ_1とθ_2の差が大きくなると無視できない大きさになる。(8)式はαあるいは$\triangle\theta$のどちらかが与えられるともう一方が決まってしまうことを表しており，粒界ファセットの成因となるものである[10]。ただし，Fig. 8のように1種類の粒界転位から成る転位列の場合バ

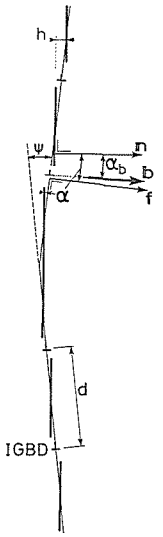

Fig. 8 A GBD model of a faceted GB. An array of IGBDs accompanied by a step height h changes the macroscopic inclination of the GB. Thick vertical lines are the low-energy GB plane (**n** the normal), α the angle between the low-energy plane and the macroscopic facet plane (**f** the normal), **b** the Burgers vector of IGBD, α_b the angle between **b** and **n**, and ψ is the angle between adjacent facet planes.

ーガース・ベクトルは一般的に平均の粒界面に直交しないから，長範囲の弾性歪を生じてエネルギー的に不利となる。十分焼鈍された試料中の結晶粒界は長範囲歪場を伴わないことが実験的に確認されている[10]ので，実際の粒界ではバーガース・ベクトルの総和が平均の粒界面に直交するように何種類かの転位が配列しているものと考えられる。

4. おわりに

本論文では，結晶粒界の幾何学である対応格子理論の六方晶への応用を述べたが，実際の原子的構造を論ずるには原子間相互作用を取り入れた物理学が必要である。しかし，結晶の格子欠陥を取り扱うには幾何学は避けては通れない道であり，また幾何学から粒界転位等の有用な概念も生まれてくる。結晶粒界の幾何学は，CSL とか DSC とかいささか複雑な格子を取り扱うので敬遠され勝ちであるが，対応格子理論やO格子理論は粒界に限らず異相界面にも適用できる一般性を持っており，本論文がそのような研究を志向されている方々の参考になれば幸いである。

最後に，常日頃ご指導頂いている北海道大学工学部東晃教授に感謝の意を表します。

参考文献

1) Mykura, H.: Grain Boundary Structure and Kinetics (1980), p.445, ASM Metals Park.
2) 本堂武夫・東　晃：日本結晶学会誌，22 (1980), p.270-281.
3) Bruggeman,G. A. and Bishop, G. H.: Army Materials and Mechanics Research AMMRC TR 76-6 (1976), p.1-18.
4) 石田洋一：金属学会会報，22 (1983), p.80～84.
5) 橋本　敏：金属学会会報，22 (1983), p.151-157.
6) Grimmer, H.: Scripta Met., 8(1974), p.1221-1224.
7) Hirth, J. P. and Lothe, J.: Theory of Dislocations (1968), p.419, McGraw Hill, New York.
8) 同上，p.212.
9) Ketcham, W. M. and Hobbs, P.V.: Phil. Mag.,19 (1969), p.1161-1173.
10) Hondoh, T. and Higashi, A.: J. Phys. Chem., 87 (1983), p.4044-4049.