



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	マグネシウム[1100]対称傾角粒界の粒界エネルギーとその構造
Author(s)	周, 致霆; 池田, 賢一; 中島, 英治
Citation	日本金属学会誌, 69(3), 303-307 https://doi.org/10.2320/jinstmet.69.303
Issue Date	2005-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75544
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Metal 69(3) 303.pdf



マグネシウム $[\bar{1}\bar{1}00]$ 対称傾角粒界の粒界エネルギーとその構造

周 致 霆^{1,*} 池田 賢 一² 中 島 英 治²

¹九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻

²九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 3 (2005), pp. 303–307

© 2005 The Japan Institute of Metals

Energy and Structure of $[\bar{1}\bar{1}00]$ Symmetric Tilt Grain Boundaries in Magnesium

Jyh-Tyng Chou^{1,*} Ken-ichi Ikeda² and Hideharu Nakashima²

¹Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science, Kyushu University, Kasuga 816–8580

²Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga 816–8580

For clarification of the grain boundary energy and the structure of magnesium $[\bar{1}\bar{1}00]$ symmetric tilt boundaries, the atomic structure was obtained by molecular dynamics simulations. The results are summarized as follows. The grain boundary energy of $[\bar{1}\bar{1}00]$ symmetric tilt boundary depends on misorientation angle. There is a large energy cusp at the angle which corresponds to $(11\bar{2}2)$ $\Sigma 11$ symmetric tilt boundary. The boundary is one of the twins. It was found that $(11\bar{2}4)$ $\Sigma 10$ and $(11\bar{2}2)$ $\Sigma 11$ boundaries consist of single structural units, while $(11\bar{2}6)$ $\Sigma 35b$, $(22\bar{4}6)$ $\Sigma 59$ and $(22\bar{4}2)$ $\Sigma 35a$ boundaries consist of two different structural units, respectively.

(Received October 25, 2004; Accepted January 13, 2005)

Keywords: magnesium, grain boundary structural, molecular dynamics, structure unit, grain boundary energy

1. 緒 言

結晶粒界は材料の力学的特性や組織制御に大きな影響を与えることがよく知られている。たとえば、モリブデンでは室温以下に著しい粒界脆性を起こすが、この粒界脆化は粒界の性格に大きく依存することが知られている¹⁾。高純度アルミニウムの再結晶集合組織成分の一つである立方体方位粒は、一次再結晶中は粒界の移動で起こる²⁾が、二次再結晶段階では粒界性格に依存した成長挙動を示す。さらに、Fe–3 mass%Si 固溶体合金では粒界性格によって高温域と低温域で粒界の易動度が異なるという報告³⁾もある。

ところで、結晶粒界に関する研究は古くから行われ、その構造に関して理論的・実験的研究が行われてきた。しかし、粒界エネルギーとその構造を明らかにした研究の多くは面心立方構造や体心立方構造に関するものである。たとえば面心立方構造ではパラジウムの $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界に関する研究⁴⁾がなされており、体心立方構造では α -Fe $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界に関する研究⁵⁾やモリブデンの $\langle 100 \rangle$ 対称傾角粒界に関する研究⁶⁾がなされている。しかし、最密六方格子に関する結晶粒界の研究はその異方性から双晶境界に関する研究⁷⁾や特定な対応度を持つ粒界に関するものばかりがなされており、系統的な評価はなされていないのが現状である。

そこで本研究では、理想軸比に最も近い純マグネシウムの粒界に関する基礎的知見を得ることを目的として、代表的な双晶境界を含む $[\bar{1}\bar{1}00]$ 回転軸の傾角粒界のエネルギーと原子構造の傾角依存性について分子動力学法を用いて解析し、検討を行った。

2. 計 算 方 法

マグネシウムの双晶は双晶面 K_1 の面指数により $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$ および $\{11\bar{2}2\}$ 双晶と呼ばれる。これらの双晶は $[\bar{1}\bar{1}00]$ と $[\bar{1}\bar{1}20]$ 軸を共通回転軸とする対称傾角粒界(以降、 $[\bar{1}\bar{1}00]$ と $[\bar{1}\bar{1}20]$ 対称傾角粒界と示す)と見なすことができ、対称傾角粒界のパラメータである共通回転軸と傾角で表すと $\{10\bar{1}1\}$ と $\{10\bar{1}2\}$ 双晶は $[\bar{1}\bar{1}20]$ 軸で 124.12° と 86.63° , $\{11\bar{2}1\}$ と $\{11\bar{2}2\}$ 双晶は $[\bar{1}\bar{1}00]$ 軸で、 145.95° と 117.04° と表される。ここで、傾角は粒界を挟む 2 つの結晶の(0001)面のなす角で定義した。

2.1 初期構造セル

Fig. 1 に $(11\bar{2}2)$ $\Sigma 11$ 粒界の超格子と計算セルを示す。本研究では c/a 比を理想軸比である $\sqrt{8/3}$ とした対応格子理論より得られる幾何学構造を初期原子位置とし、超格子を作成した。理想軸比を用いたのは、マグネシウムの c/a 比が理想軸比に近く、また周期的な対応格子点による初期構造セルを作成するためである。なお、基本セルの単位は $a \times c$ を用

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University)

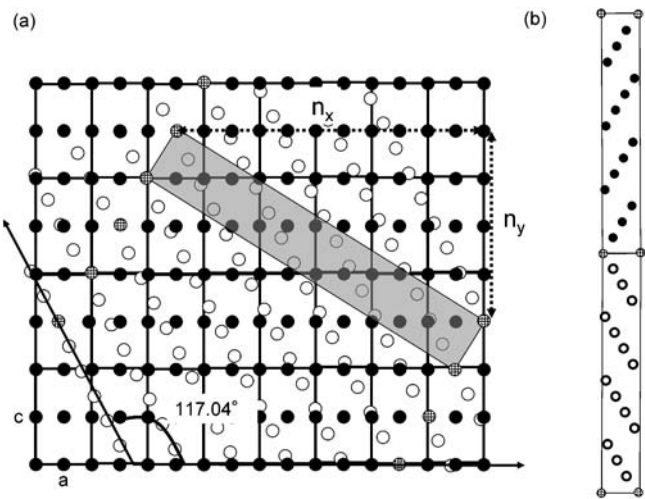


Fig. 1 Schematic illustration of (a) Super lattice and (b) Calculation cell of (1122) Σ 11 boundary.

いた．ここで，対称傾角粒界の重要な因子である傾角 θ は，
$$\theta = 2 \tan^{-2} \left(\sqrt{\frac{c}{a}} \frac{n_y}{n_x} \right) = 2 \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{8} n_y}{\sqrt{3} n_x} \right)$$
となる．ここで， n_x は粒界上の対応格子点間の底面方向の基本セル数を， n_y は柱面方向の基本セル数を示している．この作成した超格子を幾何学的に鏡面对称の原子配置を取るよう粒界を作成した．この幾何学構造を初期構造とし，分子動力学法によって構造緩和を行った．Table 1 に本研究で分子動力学計算を行った $[1\bar{1}00]$ 対称傾角粒界を示す．

2.2 分子動力学計算

分子動力学計算は，富士通㈱製 WinMASPHYC Pro により，温度 0 K，圧力 0.1 MPa (1 atm) に制御して，原子間ポテンシャルには Tight Binding⁸⁾ ポテンシャルを用いて，3 次元周期境界条件を適用し，時間間隔は 0.1 fs で行った．

粒界エネルギー $\gamma_{g.b.}$ は，

$$\gamma_{g.b.} = \frac{U_{g.b.} - U_b}{2A_{g.b.}} \tag{1}$$

で算出した．ここで， $U_{g.b.}$ は粒界を含むバルクの内部エネルギー， U_b は欠陥を含まないバルクの内部エネルギー， $A_{g.b.}$ は粒界の面積である．

ただし，初期構造を幾何学構造としたとき，粒界近傍では原子が原子間距離に比べ近づきすぎることがある．この場合は，原子を一つ取り除き，鏡面对称位置である粒界上に原子を配置し，最も粒界エネルギーの低い構造を最安定構造とした．

3. 結果および考察

3.1 粒界エネルギーと最安定構造の関係

Fig. 2 に (22 $\bar{4}$ 2) Σ 35a 対称傾角粒界の幾何学構造を原子緩和した粒界構造と最近接の原子を一つ抜いて原子緩和した最安定構造を示している．図中の白，黒丸，白四角と黒四角は原子を表しており，白と黒，丸と四角で区別したのは原子が存在する $\{1\bar{1}00\}$ 面が異なることを意味している．その結

Table 1 $[1\bar{1}00]$ symmetric tilt boundary calculated in present work.

Misorientation angle/°	Boundary plane (kk-2 kN)		Σ value	Grain boundary energy/Jm ⁻²
	k	N		
9.3	1	40	302	0.900
11.7	1	32	97	0.892
17.4	3	64	131	1.337
23.1	1	16	25	0.912
26.3	1	14	155	0.811
27.5	3	40	106	0.971
30.5	1	12	58	0.760
33.1	2	22	395	0.817
36.2	1	10	83	0.600
39.9	2	18	275	0.695
44.4	1	8	14	0.430
48.0	3	22	145	0.598
50.0	2	14	179	0.467
52.2	3	20	62	0.592
57.1	1	6	35b	0.316
63.0	3	16	11	0.440
66.3	2	10	107	0.402
70.0	3	14	73	0.390
71.9	4	18	371	0.413
78.5	1	4	10	0.334
85.1	9	32	59	0.452
86.0	4	14	275	0.386
88.8	3	10	49	0.357
91.2	5	16	49	0.407
94.9	2	6	59	0.352
98.8	5	14	347	0.390
101.5	3	8	10	0.368
105.1	4	10	203	0.355
107.4	5	12	154	0.374
110.0	7	16	73	0.481
113.7	15	32	107	0.837
117.0	1	2	11	0.114
121.8	11	20	634	0.551
125.9	6	10	121	0.484
127.8	5	8	62	0.441
130.7	4	6	155	0.457
132.8	7	10	467	0.528
135.6	3	4	14	0.441
138.1	8	10	587	0.596
139.7	5	6	227	0.496
141.4	7	8	110	0.533
143.8	15	16	83	0.789
146.0	2	2	35a	0.396
149.5	9	8	58	0.608
150.6	7	6	419	0.554
152.5	5	4	106	0.513
154.1	8	6	539	0.633
156.9	3	2	25	0.452
160.2	7	4	202	0.518
162.6	4	2	131	0.482
164.5	9	4	110	0.586
166.0	5	2	203	0.485
168.3	6	2	97	0.557

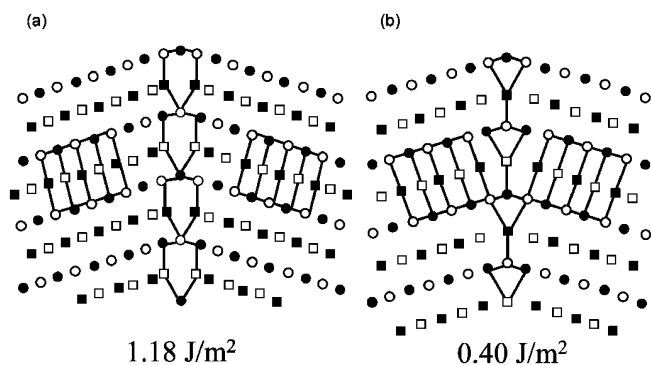


Fig. 2 Atomic structures of (2242) $\Sigma 35a$ boundary (a) metastable structure and (b) stable structure.

果、幾何学構造を原子緩和した場合、大きなカイトの単一構造ユニットを有する粒界となることが分かった。それに対して原子を抜いて原子緩和した場合その粒界は2次元平面上では四角形と棒の1:1構造であった。しかし、粒界エネルギーは、原子を抜いて原子緩和した場合 0.40 J/m^2 であったのに対し、幾何学構造を原子緩和した場合(以後、準安定構造と示す)その粒界エネルギーは 1.18 J/m^2 であり、原子を抜いた方が粒界エネルギーは低く、安定であった。詳細に粒界構造を解析すると、準安定構造では四角層の格子が粒界近傍で大きく湾曲していることが分かった。それに対して、最安定構造では、粒界面のマッチングもよく、格子の湾曲もほとんど見られなかった。そのため、粒界エネルギーが低下したものと考えられる。以下の最安定構造は粒界エネルギーの最も低い構造とした。

3.2 粒界エネルギーの傾角依存性

Fig. 3 は共通回転軸[1100]対称傾角粒界の粒界エネルギー傾角依存性を示したものである。ここで、図中の面指数は対称傾角粒界面の面指数を表しており、 Σ の後の数字は六方晶の対応格子理論に基づいた Σ 値である。その結果、粒界エネルギーの傾角依存性が確認できた。まず、 15° までの小傾角粒界領域では粒界エネルギーが上昇し、その後エネルギーカスを多数作りながら徐々に粒界エネルギーが低下する。そして、 60° 以降には粒界エネルギーの変動はあまり見られなかったが、双晶境界である(1122) $\Sigma 11$ 対称傾角粒界の近くの角度で急激に粒界エネルギーが上昇し(1122) $\Sigma 11$ 対称傾角粒界で最安定の粒界エネルギーを示した。その後もカスを多数作りながら徐々に粒界エネルギーが上昇している。また、 165° 以降の小傾角粒界では $0 \sim 15^\circ$ の場合と同様に、(1120)単結晶から傾角の増加とともに粒界エネルギーが上昇し、(1120)単結晶から傾角が 15° 回転した所で急激に粒界エネルギーが低下した。ここで、マグネシウムの粒界エネルギーの傾角依存性の特徴として、大傾角粒界では粒界エネルギーは低く、エネルギーカスを多数形成しやすい。これは、マグネシウムが稠密六方構造を有するために少ない角度変化でマッチングのよい粒界とマッチングの悪い粒界が現れたものと考えられ、粒界エネルギーの差が大きくなったものと考えられる。

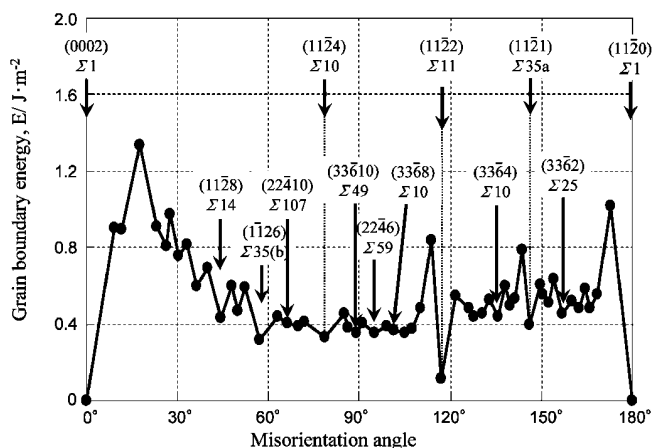


Fig. 3 Relation between grain boundary energy and misorientation angle of [1100] symmetric tilt boundaries.

なお、粒界エネルギーが最も低い粒界は(1122) $\Sigma 11$ 対称傾角粒界であり、粒界エネルギーは 0.11 J/m^2 であった。この粒界はマグネシウムの双晶の一つである。同様に[1100]対称傾角粒界中のもう一つの双晶(1121)双晶に値する(1121) $\Sigma 35a$ 対称傾角粒界は他の大角粒界と比べそれほど低い粒界エネルギーを有する粒界ではなかった。この粒界の粒界エネルギーは 0.33 J/m^2 であった。なお、この二つの粒界は大きなエネルギーカスプが見られ、その前後では大きな粒界エネルギーの変化が見られた。

3.3 対称傾角粒界の原子構造

マグネシウムの[1100]対称傾角粒界のエネルギーには明瞭な傾角依存性があることが明らかとなった。そこで、各粒界の原子構造が傾角によってどのように変化するかに詳細に検討した。本研究では、[1100]投影図上で最近接にある原子同士を結ぶことによって粒界に構成される構造ユニットを用いて各粒界の原子構造を評価した。

Fig. 4 は同一の構造ユニットで構成される粒界の原子配列を示したものである。Fig. 4(a)とFig. 4(d)は傾角が 0° と 180° であり、それぞれ(0002)面と(1120)面となる単結晶である。Fig. 4(b)は[1100]対称傾角粒界の中で最も Σ 値の小さな(1124) $\Sigma 10$ 対称傾角粒界であり、粒界近傍で若干の格子面の湾曲がみられ、粒界には特異な構造を見出すことができる。ここで、 Σ 値が偶数で表されているが、これは六方晶特有のものである⁹⁾。次にFig. 4(c)は最も粒界エネルギーの低い(1122) $\Sigma 11$ 対称傾角粒界であり、この粒界は稠密六方の整合双晶である。(1122) $\Sigma 11$ 対称傾角粒界近傍の原子の配列は乱れが少なく、格子面の湾曲などは見られない。そのため、最もエネルギーの低い粒界となったものと考えられる。

以上のことより、粒界エネルギーの傾角依存性からこのような単一の構造ユニットによって粒界が構成されている場合、比較的低エネルギーの粒界になるが、ユニットの種類によってその値は変わり、(1122) $\Sigma 11$ 対称傾角粒界のような原子の少ないユニットであれば、非常に安定な(低エネルギー)粒界になりえることが分かった。

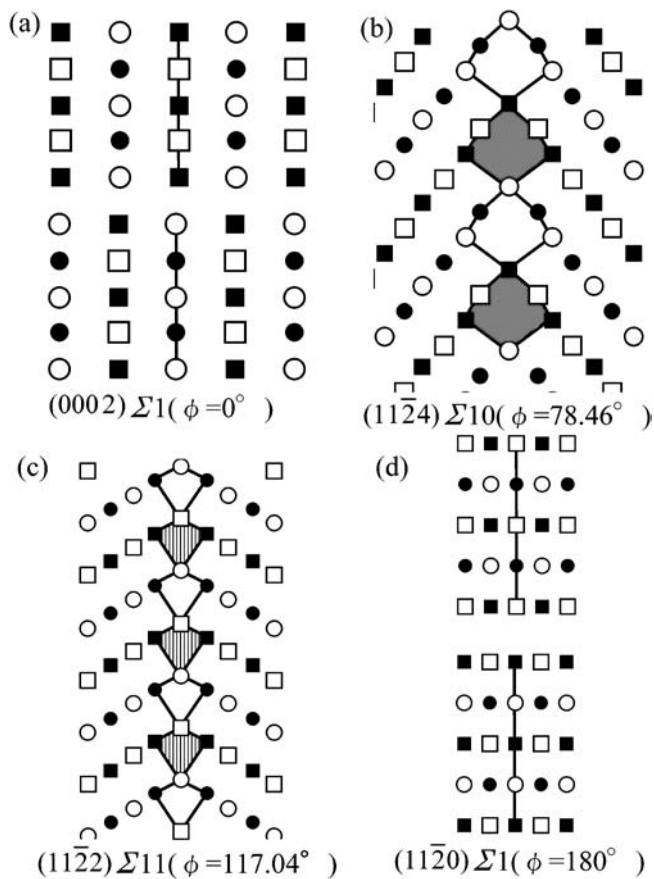


Fig. 4 Atomic structures of grain boundary in $[1\bar{1}00]$ symmetric tilt boundary.

ところで, $[1\bar{1}00]$ 対称傾角粒界の粒界構造を解析すると Fig. 4 に示した単一構造ユニットの複合配列で構成されていることが分かった. そこで, 構造ユニットの複合による $[1\bar{1}00]$ 対称傾角粒界の構造について考察する. Fig. 5 は Fig. 4 に示す単一の基本構造ユニットを用いて他の任意の粒界構造を記述する説明図である.

まず, 基本構造ユニットである $(0002) \Sigma 1$, $(11\bar{2}4) \Sigma 10$, $(11\bar{2}2) \Sigma 11$ と $(11\bar{2}0) \Sigma 1$ には原子位置による二通りの基本構造ユニットを有することが分かる. それを踏まえて考えると $(0002) \Sigma 1$ の構造を AA と A'A' とし, $(11\bar{2}4) \Sigma 10$ を BB と B'B' とする. これらを 1:1 で各ユニットが均一になるように複合すると, $(11\bar{2}6) \Sigma 35b$ (AB'A'B) となる. これと同様に $(11\bar{2}4) \Sigma 10$ (BB と B'B') と $(11\bar{2}2) \Sigma 11$ (CC と C'C') の複合により $(22\bar{4}6) \Sigma 59$ (BC'B'C) が, $(11\bar{2}2) \Sigma 11$ (CC と C'C') と $(11\bar{2}0) \Sigma 1$ (DD と D'D') の複合により $(22\bar{4}2) \Sigma 35a$ (CD'C'D) ができる. これらの複合ユニットを今後第 1 階層ユニットと呼ぶ. これらの粒界はいずれの粒界も基本ユニットが 1:1 で均一に複合した粒界である. さらに, これらの粒界は, エネルギーカスプを示すことが分かる. 次に, これらの第 1 階層ユニットと基本構造ユニットとの複合をさらに行う.

基本構造ユニットと第 1 階層ユニットが 1:1 の割合で複合すると, 第 2 階層ユニットが生まれる. これらの粒界構造は基本構造ユニットが 1:2 もしくは 2:1 の割合で含まれている. このような粒界においてもカスプを形成することが分かる.

このように, マグネシウム $[1\bar{1}00]$ 対称傾角粒界には構造ユニットモデルが適用でき, 粒界構造の予測が可能であることが示唆された.

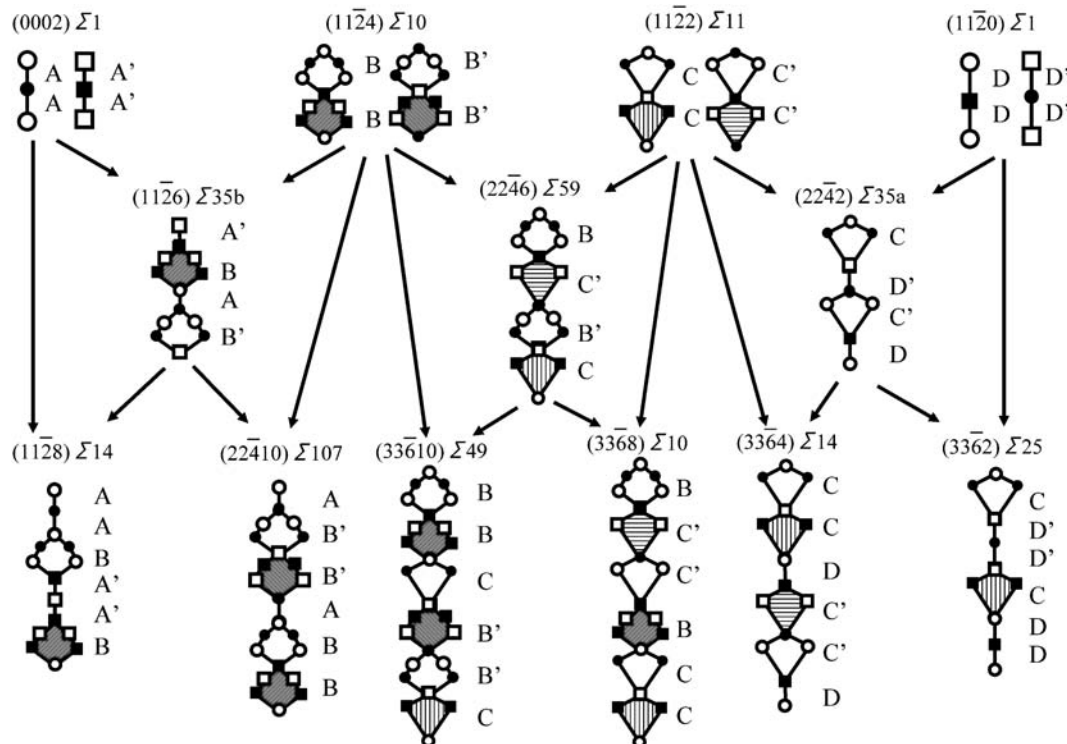


Fig. 5 Schematic illustration of the atomic structure of magnesium $[1\bar{1}00]$ symmetric tilt boundary.

4. 結 論

純マグネシウムの[1100]対称傾角粒界の粒界エネルギーと原子構造を明らかにするために、分子動力学法を用いた結果以下の結論を得た。

(1) [1100]対称傾角粒界のエネルギーは小傾角粒界では単結晶から傾角が広がるにつれ粒界エネルギーは上昇したが、大角粒界になると粒界エネルギーが低くなる傾向が現れた。さらに、大角粒界ではエネルギーカuspを多数形成しながら傾角 90° を底に粒界エネルギーが上昇することが分かった。

(2) [1100]対称傾角粒界のエネルギーは双晶境界である(1122) $\Sigma 11$ 粒界が極端に低いエネルギーを示した。また、もう一つの双晶である(1124) $\Sigma 35a$ 粒界は粒界エネルギーがそれほど低くはなかった。しかし、これら二つの粒界は他のエネルギーカuspに比べ大きく、その前後の粒界では粒界エネルギーが上昇することが分かった。

(3) [1100]対称傾角粒界は、(0002) $\Sigma 1$, (1124) $\Sigma 10$, (1122) $\Sigma 11$ および(1120) $\Sigma 1$ を構成するユニットを基本ユニットとした構造ユニットモデルですべての粒界を記述できることが明らかとなった。

文 献

- 1) T. Tanaka, S. Tsurekawa, H. Nakashima and H. Yoshinaga: J. Japan Inst. Metals **58**(1994) 382-389.
- 2) K. Ikeda, K. Tsumagari, F. Yoshida, H. Nakashima and H. Abe: J. Japan Inst. Light Metals **51**(2001) 119-124.
- 3) H. Nakashima, T. Ueda, S. Tsurekawa, K. Ichikawa and H. Yoshinaga: TETSU-TO-HAGANE **82**(1996) 62-67.
- 4) N. Takata, T. Mizuguchi, K. Ikeda and H. Nakashima: Mater. Trans. **45**(2004) 2099-2105.
- 5) K. Morita and H. Nakashima: Mater. Sci. Eng. A **234-236**(1997) 1053-1056.
- 6) H. Nakashima and M. Takeuchi: TETSU-TO-HAGANE **86**(2000) 357-78.
- 7) S. Lay, P. Ayed and G. Nouet: Acta. Metall. Mater. **40**(1992) 2351-2359.
- 8) F. Cleri and V. Rosato: Phys. Rev. B **48**(1993) 22-33.
- 9) D. H. Warrington: Colloq. Physi. **36**(1975) 87-95.