

α -Fe<110>対称傾角粒界の粒界エネルギーとその構造

中島 英治*・竹内 宗孝*²

Grain Boundary Energy and Structure of α -Fe(110) Symmetric Tilt Boundary

Hideharu NAKASHIMA and Munetaka TAKEUCHI

Synopsis : For clarification of the grain boundary energy and its structure of α -Fe(110) symmetric tilt boundaries, the atomic structure was obtained by molecular dynamic method. The obtained results are summarized as follows.

The grain boundary energy of <110> symmetric tilt boundary strongly depends on misorientation angle. There are two large energy cusps at the angles which correspond to (112) Σ 3 and (332) Σ 11 symmetric tilt boundaries and are small cusps at (334) Σ 17 and (114) Σ 9 boundaries. It was found that (112) Σ 3 and (111) Σ 3 boundaries are consist with the single structure unit, and (332) Σ 11, (334) Σ 17 and (114) Σ 9 boundaries are consist with the structure units composed from two different structure units, one by one.

Key words: grain boundary structure; molecular dynamics; structure unit; grain boundary energy; volume change.

1. 緒言

結晶粒界は材料の力学的性質や組織制御に大きな影響を与えることは良く知られている。例えば、モリブデンは室温付近で著しく脆化するが、これが粒界脆性に起因することが知られている¹⁻⁵⁾。また、マルテンサイト組織中のブロック境界は<110>傾角粒界で、変態の幾何学的制約によりブロック境界は小傾角、 Σ 3および Σ 11対応方位近傍の粒界である。これらの粒界の中で Σ 3粒界は高温変形中にその存在頻度が低下することが明らかにされており⁶⁾、これは各粒界の構造とそのエネルギーに起因しているものと考えられる。

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、その構造を明らかにした研究の多くは面心立方のAlやAuに関するものである⁷⁾。唯一、本研究で対象とする鉄と同様な遷移金属ではMoの粒界構造が明らかにされている^{8,9)}。しかし、その粒界は高分解能電子顕微鏡の分解能の制約から<001>軸の対象傾角粒界に関するものである。一般に α -Feの粒界は集合組織との関連から<110>軸の方が重要である。Wolf¹⁰⁾は α -Fe(110)対称傾角粒界のエネルギーを報告しているが、著者らの知る限りでは<110>軸傾角粒界の構造は明らかにされていない。

そこで、本研究では体心立方で最も重要な双晶方位を含む α -Fe(110)対称傾角粒界の粒界エネルギーとその構造を分子動力学法によって求めた。さらに、得られた構造より任意の傾角の粒界構造を求める方法について述べる。

2. 計算方法

分子動力学計算には、自作の分子静力学プログラムと分子動力学プログラムを用いた。計算に用いた原子間ポテンシャルは、純鉄に関してこれまでに報告されているJohnson¹¹⁾、Finnis-Sinclair¹²⁾およびYang-Johnson¹³⁾ポテンシャルである。本研究では最初にいずれのポテンシャルが最も α -Feの原子構造を再現できるかを検討するため、3次元境界条件、圧力一定(大気圧)の条件で、 α -Fe完全結晶(128原子)を300~2300Kまで時間間隔0.1 fs、昇温速度4K/psで加熱し、いずれのポテンシャルが $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を再現できるか否かを検討した。

粒界構造の計算は、Fig. 1に示すようなセルを用いて行った。すなわち、粒界は計算セルの中央に配置し、粒界の両側には白丸で示した粒界から7~10 nm程度の緩和領域

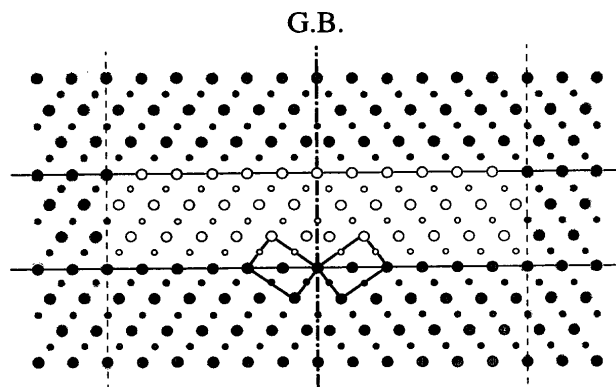


Fig. 1. Schematic illustration of calculation cell used in this work.

平成11年10月12日受付 平成12年1月28日受理 (Received on Oct. 12, 1999; Accepted on Jan. 28, 2000)

* 九州大学大学院総合理工学研究科 (Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1 Kasugakoen Kasuga 816-8580)

*² 富士通 (株) ライフサイエンス推進室 (Life Science and Material Science Div., FUJITSU Ltd.)

をもうけ、分子動力学法で白丸原子の原子緩和を行った。ただし、粒界から遠く離れた黒丸原子は固定した。このさい、粒界から7~10 nm程度離れた原子のポテンシャルエネルギーは完全結晶のポテンシャルとほぼ一致することを確認した。さらに、計算セルの上面と下面にも周期境界条件を適用し、さらに計算セルの上側と下側の灰色原子は白丸原子から周期的境界条件によって求めた。

粒界の初期構造には対応格子理論¹⁴⁾より得られる幾何学構造を初期原子位置とし、粒界方向の周期は対応格子点距離より求めた。また、粒界の安定構造は各原子のエネルギーが低下するように原子を動かして求めた。本研究で分子動力学計算した粒界を Table 1 にすべて示した。Table 1 にはそれぞれの粒界の面指数、 Σ 値および傾角を示している。ここで、傾角とは粒界を挟む2つの結晶の{110}面間の角度である。したがって、粒界面が{110}の場合、傾角は0°の単結晶で、{001}の場合、傾角は180°である。

粒界エネルギー γ_{gb} は、原子緩和を十分行って得られた原子位置より各原子のポテンシャルエネルギーを求め、完全結晶の原子のポテンシャルエネルギーを引き、粒界の面積で割って求めた。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近づきすぎる原子が存在するため、その場合にはこの原子の1つを取り除き、さらに原子緩和を行って最も粒界エネルギーの低い構造とそのエネルギーを求めた。

3. 結果および考察

3.1 原子間ポテンシャル

Fig. 2 は昇温に伴う α -Fe 完全結晶の体積変化を 300K の体積を基準にして示したものである。それぞれ図(a)と(b)は Finnis-Sinclair ポテンシャルを用いて得た結果であり、(c)と(d)は Yang-Johnson および(e)と(f)は Johnson ポテンシ

ルを用いて得た結果である。また、図(a), (c)および(d)は温度制御の方法として Nose 法¹⁵⁾を用いて得た結果であり、図(b), (d)および(f)は原子の速度を目的とする温度となるようにスケージングした。Fig. 2(a)~(d)では純鉄の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態温度近傍で体積の変化は観察できない。しかし、Fig. 1(e)と(f)では変態点近傍で明確な体積変化が確認できる。本来、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態は体積収縮であるが、Fig. 1(e)と(f)では膨

Table 1. Grain boundary calculated in present work.

Misorientation angle/°	Σ value	Grain boundary energy/Jm ⁻²
13.4	(661) Σ 73	1.40
14.7	(11 11 2) Σ 123	1.41
16.1	(551) Σ 51	1.43
17.9	(992) Σ 83	1.38
20.1	(441) Σ 61	1.47
22.8	(772) Σ 51	1.37
26.5	(331) Σ 19	1.41
31.7	(552) Σ 27	1.48
38.9	(221) Σ 9	1.36
44.0	(774) Σ 57	1.26
50.5	(332) Σ 11	0.885
55.9	(886) Σ 41	1.11
59.0	(554) Σ 33	1.15
62.4	(776) Σ 67	1.22
70.5	(331) Σ 3	1.23
77.9	(778) Σ 81	1.30
80.6	(556) Σ 43	1.27
83.0	(445) Σ 57	1.25
86.6	(334) Σ 17	1.14
90.6	(7 7 10) Σ 99	1.14
93.4	(223) Σ 17	1.07
97.1	(558) Σ 57	1.00
99.4	(335) Σ 43	0.947
109.5	(112) Σ 3	0.267
121.0	(225) Σ 33	0.954
124.1	(338) Σ 41	1.03
129.5	(113) Σ 11	1.26
134.0	(3 3 10) Σ 59	1.21
136.0	(227) Σ 57	1.23
141.1	(114) Σ 9	1.14
148.4	(115) Σ 27	1.25
153.5	(116) Σ 19	1.18
160.0	(118) Σ 33	1.13
163.9	(1 1 10) Σ 51	1.06
169.9	(1 1 16) Σ 129	0.915
173.8	(1 1 26) Σ 339	0.688

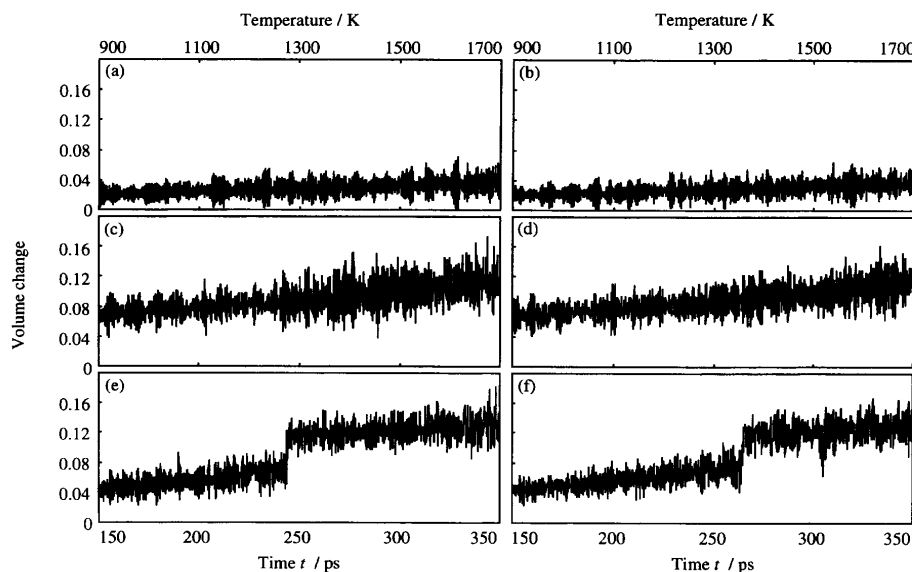


Fig. 2. Relation between volume change and simulation time.

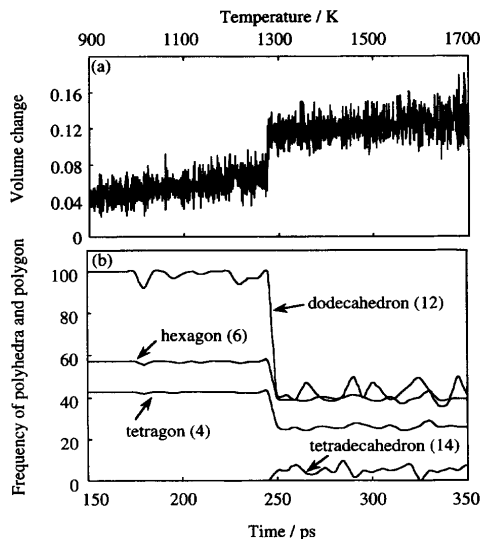


Fig. 3. Relation between volume change, frequency of polyhedron and polygon and simulation time.

張である。これは変態後の計算セルの大きさを α 状態での座標系を用いて評価したことによるものである。このように、原子間ポテンシャルとしてFinnis-SinclairとYang-Johnsonポテンシャルを用いた場合には α -Feの $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態は再現できないことが明らかとなった。

Fig. 3は変態現象が再現できたJohnsonポテンシャルを用いて得られた結果をポロノイ多面体解析した結果である。体心立方格子のウィグナーザイツセルは一般に(0, 6, 8, 0)と記される14面体(dodecahedron)である。ここで、(0, 6, 0, 8, 0)の意味は14面体を構成する各面の形が順番に3, 4, 5, 6, 7角形である数を表示している。したがって、(0, 6, 0, 8, 0)は14面体で、各面が6個の4角形, 8個の6角形で構成されていることを表している。このような表記法で面心立方格子のウィグナーザイツセルを表すと(0, 12, 0, 0, 0)であり、すなわち、12面体(tetradecahedron)で各面が12個の4角形である。Fig. 3(b)で(a)の急激な体積変化に伴って12面体(tetradecahedron)が減少し、14面体(dodecahedron)が増加している。しかし、変態後、 γ 域と考えられる領域でも12面体は存在している。また、多面体の各面も12面体の6と4角形が減少しているが、完全に14面体の4角形がなくなるわけではない。

また、Fig. 4は各時間での α -Fe原子間の2体相関関数を求めた結果であるが、時間 $t=0$ psでは体心立方の第1~4隣接の原子間隔の位置にピークが存在する。ここで、図中の r_1, r_2, r_3 および r_4 はそれぞれ第1~4隣接の原子間隔である。時間が経過し温度が高くなると各ピークは広がるが、変態前($t=200$ ps)まで体心立方の隣接原子間隔のところにピークは存在している。しかし、変態後ピーク的位置は体心立方の各隣接原子間隔の位置からずれ、第一ピークはJohnsonポテンシャルの極小点の位置(r_{min})に一致している。

以上のように、Johnsonポテンシャルを用いた結果では、

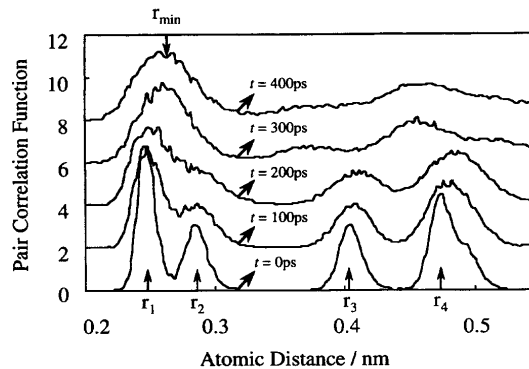


Fig. 4. Pair correlation function at each time. 0~200ps; before transformation, 300~400ps; after transformation.

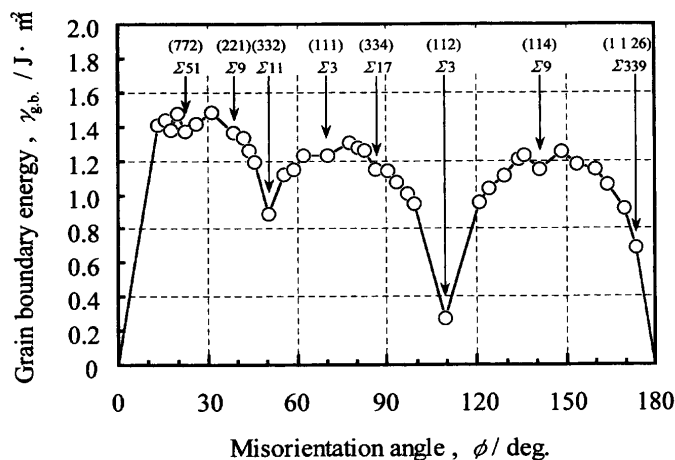


Fig. 5. Relation between grain boundary energy and misorientation angle.

変態温度ならびに $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に伴う多面体変化、原子位置の変化を上手く再現することができることが明らかとなった。そこで、粒界構造とそのエネルギーの計算にはJohnsonポテンシャルを用いた。

3.2 粒界エネルギー

Fig. 5はJohnsonポテンシャルを用いて得た各粒界のエネルギー γ_{gb} とそれぞれの傾角 ϕ との関係を示したもので、各粒界のエネルギーをまとめてTable 1に示した。得られたエネルギーは α -Feに関するWolfの結果¹⁰⁾とほぼ一致している。

粒界エネルギーは傾角が0~30°まで傾角の増加とともに増加し、その後、(332) Σ 11まで減少する。その間、傾角約26と39°で粒界エネルギーは小さなカスプを示す。その後、また、粒界エネルギーは傾角約80°まで増加し、(112) Σ 3まで粒界エネルギーは減少する。その間、(111) Σ 3と87°で粒界エネルギーには小さなカスプが存在する。(112) Σ 3の粒界エネルギーは約0.3 J m⁻²と非常に小さい。さらに、粒界エネルギーは傾角約150°で最大値を示し、傾角180°の単結晶まで減少する。その間、(114) Σ 9で比較的大きなカスプが見られる。

以上のように、 α -Fe(110)対称傾角粒界のエネルギーに

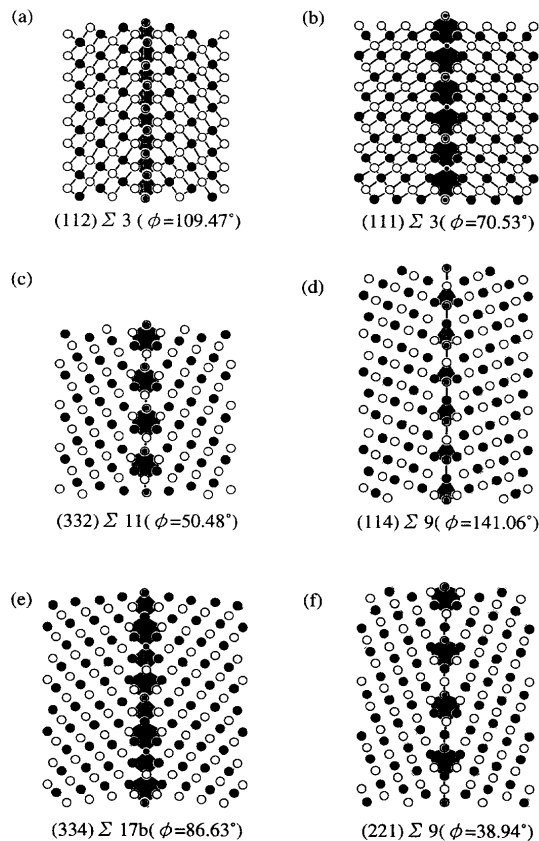


Fig. 6. Atomic structure of grain boundary.

は(332)Σ11と(112)Σ3で大きなエネルギーカスプが存在する。さらに、その間に小さなカスプがいくつか存在する。

このようなエネルギーカスプの存在は、ある特殊な方位で粒界が低エネルギーの構造を取ることを意味している。対応格子理論によれば、(332)Σ11と(112)Σ3粒界は、粒界面上で対応格子点が非常に密に詰まっており、これらの粒界では粒界転位であるDSC転位は定義できない。事実、上原らは純アルミニウムでは転位が存在しないことを報告している¹⁵⁾。

このような特殊方位は(001)軸の(210)Σ5や(112)軸の(110)Σ3でも同様である。しかし、(001)や(111)軸ではこのような特殊方位は1つしか存在しない。すでに述べたように(110)軸では2つの特殊方位が存在するが、これが体心立方晶系の材料で再結晶や粒界破壊で(110)軸が重要となる理由であろう。

3.3 粒界構造

Fig. 6はいくつかの粒界の原子緩和後の粒界近傍における原子配列を示したものである。図中の白と黒丸は原子を表しており、白と黒で区別したのは原子が存在する(110)面が異なることを意味している。また、粒界面上の白丸と黒丸が重なった原子は対応格子点を表している。

Fig. 6(a)はFig. 5に示した粒界エネルギーが最も極小を示す(112)Σ3粒界の原子配列を示したものである。ちなみに、この粒界は体心立方の整合双晶界面である。(112)Σ3粒界近傍の原子の配列は非常に乱れが少なく、格子面の湾曲な

どもない。これが(112)Σ3粒界が最も低エネルギーな粒界である理由である。さらに、図中には粒界で隣接する原子の並びをハッチで示したが、この構造は単結晶の構造とほぼ同じである。これに対してFig. 6(b)は非整合双晶界面である(111)Σ3の原子配列を示したものである。この粒界も粒界近傍での格子面の湾曲などは見られないが、粒界には特異な構造を見いだすことができる。この部分をFig. 6(b)ではハッチで示した。この特異な構造は粒内には全く見られない。したがって、このような構造ユニット(structure unit)¹⁶⁾は(111)Σ3粒界固有の構造であろう。また、(111)Σ3粒界はすべてこの構造ユニットのみによって構成されており、すなわち、(111)Σ3は単一構造ユニットで構成された粒界と考えることができる。Fig. 5に示したように(111)Σ3粒界は高い粒界エネルギーを有している。Fig. 6(b)に示したように(111)Σ3粒界の粒界近傍での格子面の湾曲は小さいので、(111)Σ3粒界が高い粒界エネルギーを示すのはFig. 6(b)に示した構造ユニットが大きなエネルギーを有していることを意味している。

Fig. 5で2番目の粒界エネルギーの極小を示す(332)Σ11と小さなカスプを示す(334)Σ17および(114)Σ9の粒界構造をFig. 6(c), (e)および(d)にそれぞれ示した。両粒界とも粒界近傍で格子面が湾曲しており、粒界近傍が弾性的にひずんでいることがわかる。また、(332)Σ11粒界には(111)Σ3粒界の構造ユニットと(110)Σ1単結晶の構造が1:1の割合で複合していることがわかる。さらに、(334)Σ17と(114)Σ9では(111)Σ3と(112)Σ3および(112)Σ3と(001)Σ1の構造ユニットが1:1の割合で複合している。このように、粒界エネルギーに小さなカスプを示す構造は、構造ユニットが1:1に均一に複合した構造であることがわかる。

一方、Fig. 6(f)は比較的大きな粒界エネルギーを有する粒界である(221)Σ9粒界の結果であるが、粒界近傍の格子面は大きく湾曲しており、粒界にはFig. 6(a)~(d)に見られた構造ユニットが存在している。これまで、一般にΣ値の小さな粒界のエネルギーは低いと考えられているが、(334)Σ17と(221)Σ9粒界の例のように、必ずしも低Σ値粒界が低エネルギーではなく、むしろ、粒界エネルギーは構造ユニットの配列の仕方と強い相関がある。

以上のように、(110)対称傾角粒界の粒界には構造ユニットが存在し、そのユニットが規則的に複合していることが明らかとなった。特に(112)Σ3と(111)Σ3粒界はそれぞれ異なる単一の構造ユニットのみによって構成されていることが明らかとなった。そこで、この構造ユニットの複合による(110)対称傾角粒界の構造の記述を行う。

Fig. 7は(110)軸の単一の基本構造ユニット、すなわち(111)Σ3と(112)Σ3と単結晶のユニット、すなわち(110)Σ1と(001)Σ1を用いて他の任意の粒界構造を記述する説明図である。ここで、(111)Σ3や(001)Σ1の粒界面指数はこれらの面間隔を考慮すると(222)や(002)とすべきである。そこ

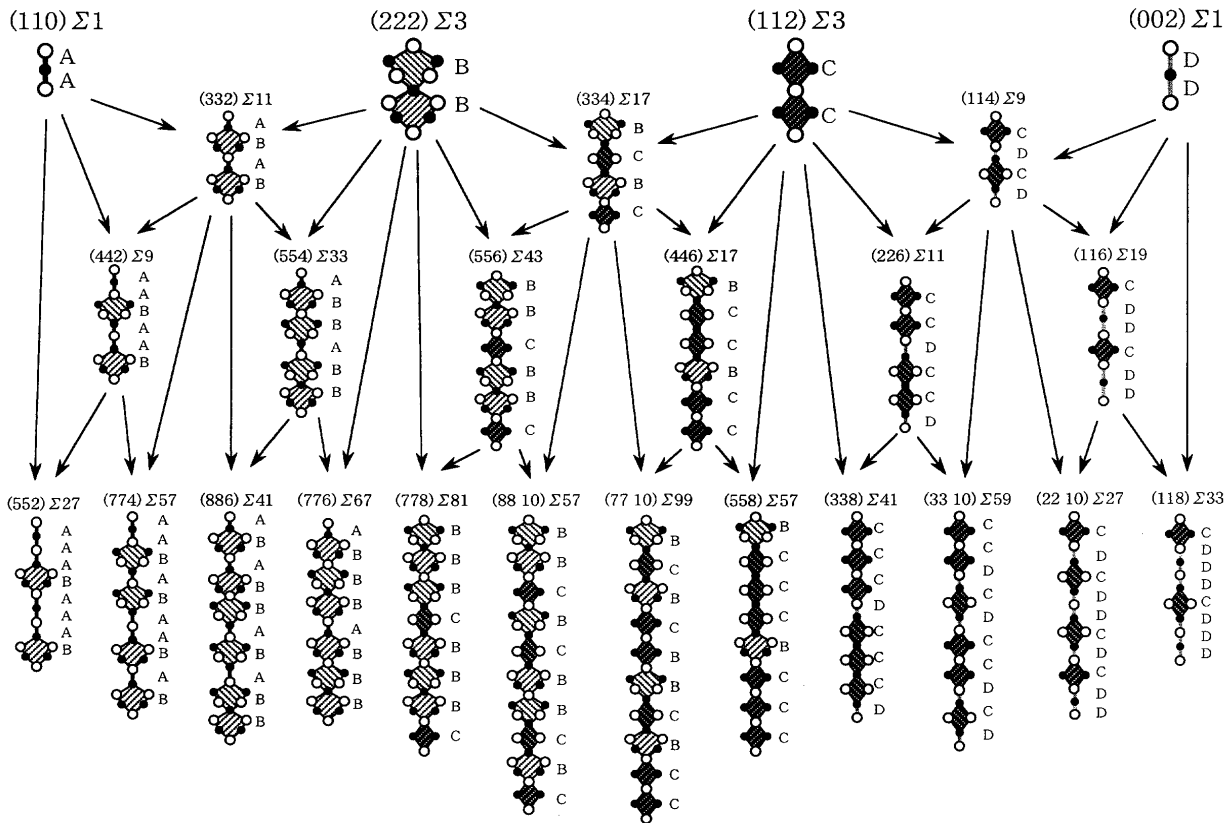


Fig. 7. Schematic illustration of the atomic structure of α -Fe(110) symmetric tilt boundary.

で、本研究では(222) Σ 3と(002) Σ 1と記した。

まず、基本構造ユニットの(110) Σ 1の構造をAAとし、(222) Σ 3をBB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、Fig. 7に示したように(332) Σ 11(ABAB)ができる。この構造はFig. 6(c)の結果と一致する。これと同様に(222) Σ 3(BB)と(112) Σ 3(CC)の複合により(334) Σ 17(BCBC)が、(112) Σ 3(CC)と(002) Σ 1(DD)の複合により(114) Σ 9(CDCD)ができる。これらの複合ユニットを第1階層ユニットと呼ぶことにする。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り、本研究で得たFig. 6(f)と(e)の結果とも一致する。Fig. 5に示したように(332) Σ 11、(334) Σ 17および(114) Σ 9粒界でエネルギーの極小が見られる。したがって、基本構造ユニットが均一に配列することにより、粒界エネルギーの極小化が起こる。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。これらのユニットには基本構造ユニットが1:2の割合で含まれている。このような粒界はFig. 5に示したように粒界エネルギーの傾角依存性に明瞭なカスプを示さない。

さらに、同様にして第3階層のユニットが得られるが、これらのユニットの中には基本構造ユニットが非周期的に並んだ構造が出現する。例えば、(886) Σ 41の基本構造ユ

ニットの並び方はABABBABABBであり、第2階層以前の基本構造ユニットの均一な並び方と異なる並び方が出現する。これらの粒界エネルギーは大きく、粒界エネルギーに全くカスプはない。

以上の操作を無限回繰り返していけば(110) Σ 1から(002) Σ 1の間をほぼ連続的に傾角を埋め尽くすることができるであろう。このようにして任意の傾角の粒界構造を求めることができる。

ところで、Fig. 5には各粒界とその近傍における原子位置を示した。この原子位置と緩和前の原子位置より各原子の原子変位が求められる。Fig. 8はこの原子変位より粒界と粒界近傍での体積ひずみを求めたものである。図中の黄色は体積ひずみが0であることを示し、青色が濃くなるほど負のひずみが大きくなる。Fig. 8には傾角6°の小傾角粒界、(114) Σ 9と(221) Σ 9、および(772) Σ 51粒界の結果を示した。小傾角粒界の体積ひずみ変化が最も大きく、(772) Σ 51、(221) Σ 9、(114) Σ 9の順に小さくなる。Fig. 5に示したように(114) Σ 9粒界は小さなエネルギーカスプがあるが、体積ひずみは(221) Σ 9よりも小さく、弾性ひずみも小さいことがわかる。また、Fig. 6や7に示したように(114) Σ 9粒界構造は(221) Σ 9よりも基本構造ユニットの配列が均一である。したがって、粒界エネルギーは各粒界の基本構造ユニットの配列の仕方に強く依存することが明らかになった。

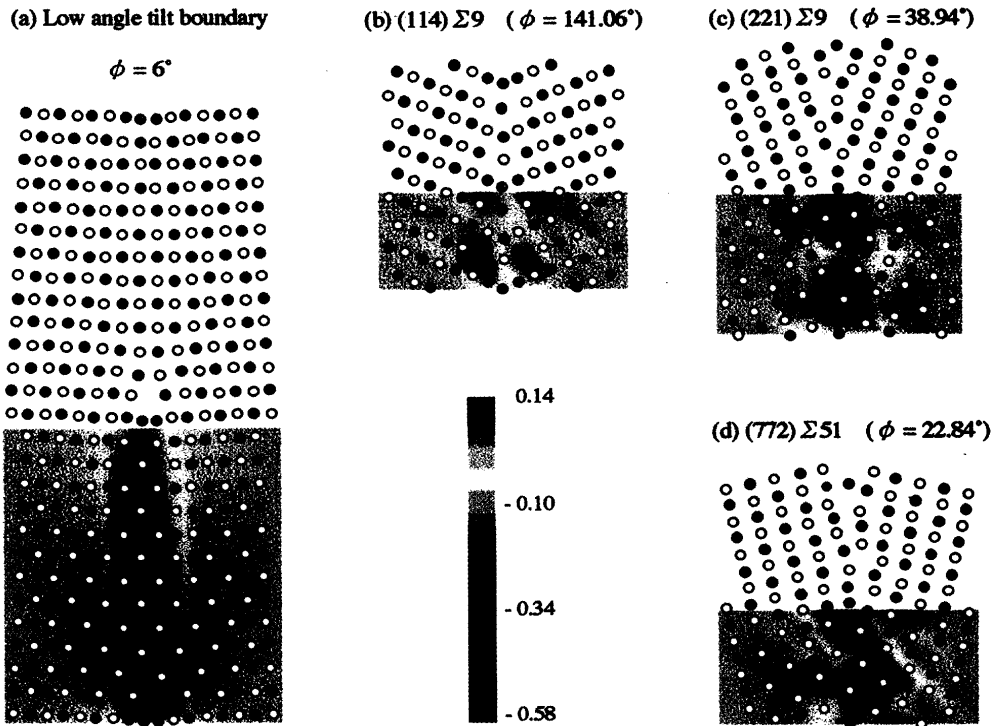


Fig. 8. Local volume change of (a) low angle, (b) (114) Σ 9, (c) (221) Σ 9 and (d) (772) Σ 51 symmetric tilt boundaries.

4. 結論

α -Fe(110)対称傾角粒界のエネルギーと構造を明らかにするために、分子動力学法で体心立方 \rightarrow 面心立方変態を再現できる原子間ポテンシャルを明らかにし、さらに粒界近傍の原子配列を明らかにし、以下の結論を得た。

(1) α -Feについてこれまで報告されている原子間ポテンシャル (Johnson, Finnis-Sinclair および Yang-Johnson ポテンシャル) を用いて $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に伴う体積変化、ポロノイ多面体および原子間の自己相関関数を解析して Johnson ポテンシャルが最も $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を再現することが明らかになった。

(2) α -Fe(110)対称傾角粒界のエネルギーは傾角に強く依存し、(112) Σ 3 と (332) Σ 11 で大きな極小値を示し、(334) Σ 17 と (114) Σ 9 で小さな極小値を示すことが明らかになった。

(3) (112) Σ 3 と (111) Σ 3 粒界は単一の構造ユニットによって構成されていることが明らかになった。また、この構造ユニットの複合により任意の傾角の粒界構造が構築できることが知られた。

(4) 粒界エネルギーにカuspが現れる粒界の構造は2つの単結晶と(112) Σ 3 と(112) Σ 3粒界の構造ユニットが均一に配列した場合に出現することが明らかになった。

終わりに、本研究の結果について有意義なご意見、討論

頂いた九州大学上原雅人博士と九州大学名誉教授吉永日出男博士に心より感謝申し上げる次第である。

文 献

- 1) H.Kurishita, A.Oishi, H.Kubo and H.Yoshinaga: *J. Jpn. Inst. Met.*, **47** (1983), 546; *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **26** (1985), 341.
- 2) T.Tanaka, S.Tsurekawa, H.Nakashima and H.Yoshinaga: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 382.
- 3) S.Tsurekawa, T.Tanaka and H.Yoshinaga: *J. Jpn. Inst. Met.*, **56** (1992), 609.
- 4) S.Tsurekawa, T.Tanaka and H.Yoshinaga: *Mater. Sci. Eng.*, **A176** (1994), 341.
- 5) S.Tsurekawa, T.Tanaka, H.Nakashima and H.Yoshinaga: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 377.
- 6) H.Nakashima: Proc. of the 1st Korea-Japan Structure Dynamic Symposium, Soonchong University, Soonchong, (1999), 103.
- 7) E.P.Kvam and R.W.Bulluffi: *Philos. Mag. A*, **56** (1987), 137.
- 8) K.Morita, M.Uehara, S.Tsurekawa and H.Nakashima: *J. Jpn. Inst. Met.*, **61** (1997), 251.
- 9) K.Morita and H.Nakashima: *Mater. Sci. Eng.*, **A234-236** (1997), 1053.
- 10) D.Wolf: *Philos. Mag. A*, **62** (1990), 447.
- 11) R.A.Johnson: *Phys. Rev. A*, **134** (1964), 1329.
- 12) M.W.Finnis and J.E.Sinclair: *Philos. Mag. A*, **50** (1984), 45.
- 13) Z.Yang and R.A.Johnson: *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **1** (1993), 707.
- 14) W.Bollmann: *Crystal Defect and Crystalline Interfaces*, Springer, Berlin, (1970).
- 15) S.Nose: *Mol. Phys.*, **52** (1984), 255.
- 16) M.Uehara, S.Tsurekawa and H. Nakashima: *Eng. Sci. Rep. Kyushu Univ.*, **17** (1996), 401.
- 17) G.H.Bishop and B.Chalmers: *Philos. Mag.*, **24** (1971), 515.