

## マグネシウム双晶境界のエネルギーとその原子構造 の評価

周, 致霆  
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

黒木, 康洋  
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

池田, 賢一  
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

吉田, 冬樹  
(株) 中山製鋼所 | 九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/16737>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 26 (3), pp.333-336, 2004-12. Interdisciplinary  
Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :



# マグネシウム双晶境界のエネルギーとその原子構造の評価

周 致霆\*1・黒木 康洋\*2・池田 賢一\*3  
吉田 冬樹\*4・中島 英治\*3・阿部 弘\*3

(平成16年10月29日 受理)

## Evaluation of Twin Boundary Energy and its Atomic Structure in Magnesium

Jyh-Tyng CHOU, Yasuhiro KUROKI, Ken-ichi IKEDA,  
Fuyuki YOSHIDA, Hideharu NAKASHIMA and Hiroshi ABE

<sup>†</sup>E-mail of corresponding author: *tiitei@mm.kyushu-u.ac.jp*

In order to clarify the twin boundary energy and its structure of  $(11\bar{2}1)$ ,  $(11\bar{2}2)$ ,  $(10\bar{1}1)$  and  $(10\bar{1}2)$  twins, the atomic structure was simulated by molecular dynamics method. The main results are summarized as follows.  $(10\bar{1}1)$  twin boundary is the lowest energy boundary, and  $(11\bar{2}2)$  twin boundary is the highest energy boundary.  $(11\bar{2}1)$  twin and  $(10\bar{1}1)$  twin consist with the single structural unit. And  $(11\bar{2}2)$  twin and  $(10\bar{1}2)$  twin consist of the structural units composed of two different structural units, respectively one by one.

**Key words:** *Magnesium, Molecular Dynamics method, Twin Boundary, Structural Units*

### 1. 結 言

マグネシウムは稠密六方構造を有する金属であり、低温におけるすべり変形が底面すべりに限られるため、加工性が悪く、塑性変形は双晶変形によって補われることが知られている。これまで、われわれは加工によって生じた双晶を有する試料のSEM/EBSP観察を行い、双晶の同定<sup>1)</sup>を行ったが、稠密六方構造で観察される4種類の双晶<sup>2)</sup>のうち $(10\bar{1}2)$ 双晶のみが観察された。また、その双晶はレンズ状であった。本研究では、双晶の形成過程を知るための基礎的知見として、分子動力学法を用いて双晶境界の境界エネルギーとその構造について検討を行った。

### 2. 計算方法

#### 2.1 初期構造セル

Fig.1に $(10\bar{1}1)$ 双晶境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とした対応格子理論<sup>3)</sup>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。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に粒界を作成した。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。

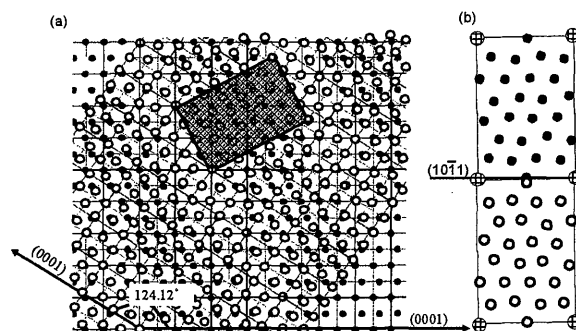


Fig.1 Schematic illustration of (a) Super lattice and (b) Calculation cell of  $(10\bar{1}1)$  twin boundary.

#### 2.2 分子動力学計算

分子動力学計算は、富士通(株)製WinMASPHYC Proにより、温度0K、圧力1atmに制御して、原子間ポテンシャルにはTight Bindingポテンシャル<sup>3)</sup>を用いて、三次元周期境界条件を適用し、時間間隔は0.1fsで行った。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原子間距離に比べ近づきすぎる場合がある。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たものを初期構造とした。こ

\*1 物質理工学専攻博士課程  
\*2 物質理工学専攻修士課程  
\*3 物質理工学専攻  
\*4 物質理工学専攻  
(現在 (株)中山製鋼所)

これらの複数の初期構造から最も粒界エネルギーの低い構造を最安定構造とした。

2.2.1 (11 $\bar{2}$ 1)双晶と(11 $\bar{2}$ 2)双晶の境界エネルギーの算出法

(11 $\bar{2}$ 1)双晶と(11 $\bar{2}$ 2)双晶の境界エネルギー  $\gamma_{g.b.}$  は、

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

として算出した。ここで、 $U_{g.b.}$ は粒界入の内部エネルギー、 $U_b$ は欠陥を含まないバルクの内部エネルギー、 $A_{g.b.}$ は境界の面積である。

2.2.2 (10 $\bar{1}$ 1)双晶と(10 $\bar{1}$ 2)双晶の境界エネルギーの算出法

(10 $\bar{1}$ 1)双晶と(10 $\bar{1}$ 2)双晶は初期構造セルのみでは三次元周期境界を作成することが出来ない。そのため、初期構造セルに空間層を加えたものを計算セルとして、三次元周期境界条件に供した。

(10 $\bar{1}$ 1)双晶と(10 $\bar{1}$ 2)双晶粒界エネルギー  $\gamma_{g.b.}$  は、

$$\gamma_{g.b.} A_{g.b.} + 2\gamma_s A_s = U_{g.b.+s} - U_b \quad (A = A_{g.b.} = A_s) \quad (2)$$

$$\gamma_{g.b.} = \frac{U_{g.b.+s} - U_b}{A} - 2\gamma_s \quad (3)$$

として算出した。ここで、 $U_{g.b.+s}$ は粒界と表面入の内部エネルギー、 $A_s$ は表面の面積である。

3. 結果と考察

3.1 最安定構造の境界エネルギー

Fig.2に(10 $\bar{1}$ 2)双晶の幾何学構造を構造緩和した原子構造と原子を抜いた構造を構造緩和した原子構造とその境界エネルギーを示す。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(11 $\bar{2}$ 0)面が異なることを意味している。その結果、幾何学構造を構造緩和

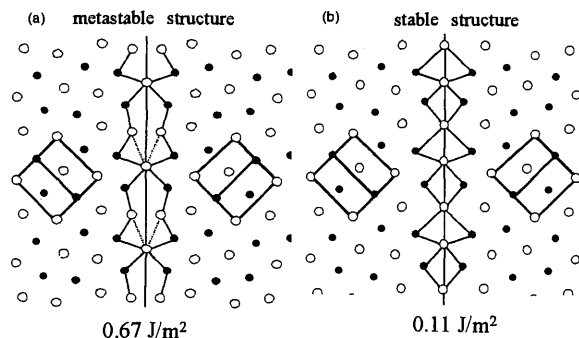


Fig.2 Atomic structure of (10 $\bar{1}$ 2) twin boundary (a) metastable structure and (b) stable structure.

和した場合、大きなカイト状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た場合はその境界は横ひし形と縦ひし形の 1:1 構造であった。しかし、境界エネルギーは、幾何学構造を構造緩和した場合 0.67J/m<sup>2</sup>であったのに対し、原子を一つ抜いた場合その境界エネルギーは 0.11J/m<sup>2</sup>であり、原子を抜いた方が安定であった。これは、境界で空隙率が大きい場合、近傍の原子が安定化しにくいと考えられる。

3.2 双晶境界の境界エネルギー

Table1に求めた双晶境界エネルギーとそれぞれの双晶境界のS方位(対称傾角粒界と考えた時の共通回転軸)と底面のなす角(以後、傾角と示す)をあわせて示す。

Table1 Twin boundary and its energy.

Twin	Rotation Axis	Misorientation	Twin Boundary Energy
(11 $\bar{2}$ 1)	[1 $\bar{2}$ 10]	145.95°	0.40 J/m <sup>2</sup>
(11 $\bar{2}$ 2)		117.04°	0.11 J/m <sup>2</sup>
(10 $\bar{1}$ 1)	[1 $\bar{1}$ 00]	124.12°	0.06 J/m <sup>2</sup>
(10 $\bar{1}$ 2)		86.63°	0.11 J/m <sup>2</sup>

その結果、(10 $\bar{1}$ 1)双晶は0.06J/m<sup>2</sup>と非常に安定な境界であったが、鑄造材で観察された(10 $\bar{1}$ 2)双晶<sup>1)</sup>は 0.11J/m<sup>2</sup>と他の双晶と比べ低い境界エネルギーを有していないことが分かった。ところで、双晶境界は一種の対称傾角粒界としてみなすことができる。次節で双晶境界の境界エネルギーは他の粒界のエネルギーに比べ安定であるかどうかを検討した。

3.2.1 (11 $\bar{2}$ 1)双晶と(11 $\bar{2}$ 2)双晶を含む[1 $\bar{1}$ 00]対称傾角粒界の粒界エネルギー

Fig.3は共通回転軸[1 $\bar{1}$ 00]対称傾角粒界の粒界エネルギーの傾角依存性を示したものである。小傾角粒界

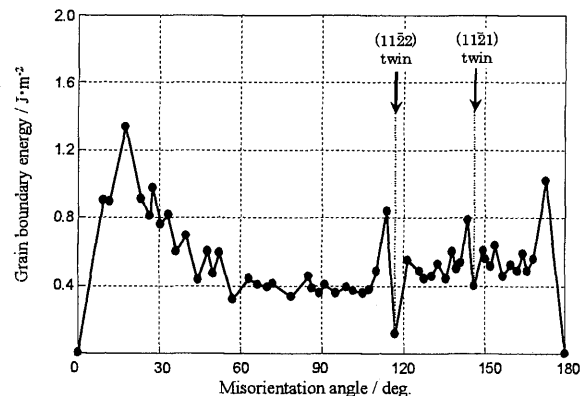


Fig.3 Relation between grain boundary energy and misorientation angle of [1 $\bar{1}$ 00] symmetric tilt boundary.

領域( $0^\circ \sim 15^\circ$ 、 $165^\circ \sim 180^\circ$ )では傾角が大きくなるにつれ粒界エネルギーは急激に上昇し、大傾角粒界では傾角が $90^\circ$ まで粒界エネルギーは減少する傾角依存性が見て取れる。また、大傾角粒界領域では多数のエネルギーカuspを形成している。エネルギーカuspのほとんどが小さなものであったが、 $(11\bar{2}1)$ 双晶に対応する粒界では $[1\bar{1}00]$ 対称傾角粒界の中でも最も低い粒界エネルギーを有し、大きなエネルギーカuspを形成していた。それに対し、 $(11\bar{2}2)$ 双晶に対応する粒界は粒界エネルギーとしてはそれほど低いものではなかったが、他のエネルギーカuspに比べれば大きいエネルギーカuspを形成していた。このエネルギーカusp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形成されたからと考えられ、粒界エネルギーの差が大きくなったものと考えられる。さらに、非常にマッチングのよい粒界から傾角が少し変化すると急激に粒界エネルギーが上昇することから見ても、 $(11\bar{2}1)$ 双晶と $(11\bar{2}2)$ 双晶は非常にマッチングがよく安定な粒界であることが分かった。

### 3.2.2 $(10\bar{1}1)$ 双晶と $(10\bar{1}2)$ 双晶を含む $[1\bar{2}10]$ 対称傾角粒界の粒界エネルギー

Fig.4は共通回転軸 $[1\bar{2}10]$ 対称傾角粒界の粒界エネルギーの傾角依存性を示したものである。プロット数は少ないのだが、ほぼ $[1\bar{1}00]$ 対称傾角粒界と同じ傾向であることが分かる。また、 $(10\bar{1}1)$ 双晶に対応する粒界では4つの双晶の中でも最も低い粒界エネルギーであり、単結晶に近いエネルギーであった。加工した試料で観察された $(10\bar{1}2)$ 双晶は $(10\bar{1}1)$ 双晶より高い粒界エネルギーであったが、他の粒界に比べ粒界エネルギーの低い境界であった。これらの双晶も大きなエネルギーカuspを形成していた。

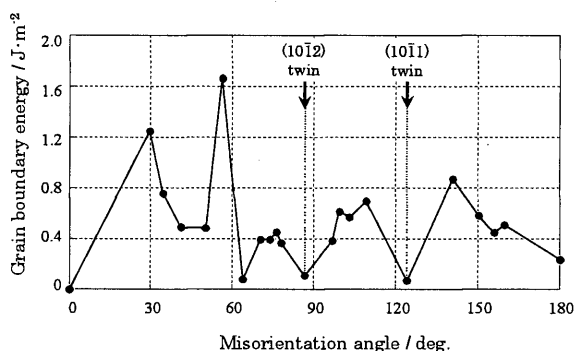


Fig.4 Relation between grain boundary energy and misorientation angle of  $[1\bar{2}10]$  symmetric tilt boundary.

## 3.3 双晶境界の原子構造

### 3.3.1 $(11\bar{2}1)$ 双晶と $(11\bar{2}2)$ 双晶の境界構造

Fig.5に $(11\bar{2}1)$ 双晶と $(11\bar{2}2)$ 双晶の最安定構造を示す。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。Fig.5(a)は最も粒界エネルギーの低い $(11\bar{2}2)$ 双晶であり、この境界は稠密六方の整合双晶である。また、単一の構造ユニットにより形成されており、境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かった。

Fig.5(b)は $(11\bar{2}1)$ 双晶であり、この境界は $(11\bar{2}2)$ 双晶で形成されている構造ユニットと $(1\bar{2}10)$ 単結晶で形成されている構造ユニットが1対1で複合している境界であることが分かった。しかし、この境界も境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かった。

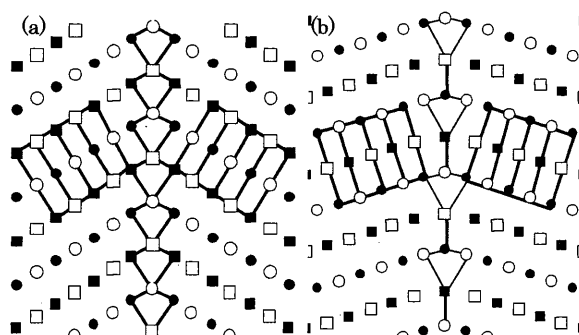


Fig.5 Atomic structure of twin boundary  
(a)  $(11\bar{2}2)$  twin, (b)  $(11\bar{2}1)$  twin.

### 3.3.2 $(10\bar{1}1)$ 双晶と $(10\bar{1}2)$ 双晶の境界構造

Fig.6に $(10\bar{1}1)$ 双晶と $(10\bar{1}2)$ 双晶の最安定構造を示す。3.1に述べたように、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 $(1\bar{2}10)$ 面が異なることを意味している。Fig.6(b)より $(10\bar{1}1)$ 双晶は単一構造ユニットで構成されている境界であることが分かった。また、一般に構造ユニットを作成する場合は最近接原子で構造ユニットを作成する。しか

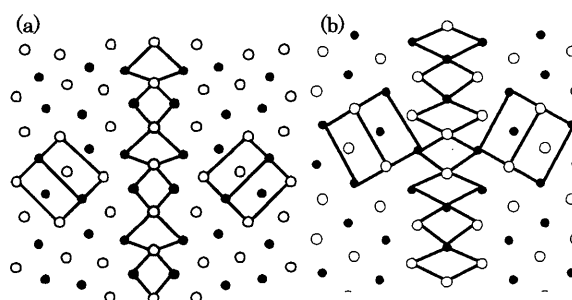


Fig.6 Atomic structure of twin boundary  
(a)  $(10\bar{1}2)$  twin, (b)  $(10\bar{1}1)$  twin.

し、マグネシウムは理想軸比に近い稠密六方構造であるので、最近接原子が同一層にも存在する特徴がある。そのため、Fig.6(b)の構造ユニットは単一構造ユニットとみなすことができる。

Fig.6 (a)は(10 $\bar{1}2$ )双晶であり、2種類の構造ユニットが1対1で複合した境界であるが、その構造ユニットは(10 $\bar{1}1$ )双晶の構造ユニットと[1 $\bar{2}10$ ]対称傾角粒界のもう一つの単一構造ユニットである(10 $\bar{1}3$ )粒界の構造ユニットであった。これらの粒界も境界近傍は乱れが少なく、格子面の湾曲もほとんど見られなかった。

### 3.4 (10 $\bar{1}2$ )双晶の高分解能透過型電子顕微鏡像

加工した試料に導入される(10 $\bar{1}2$ )双晶の境界構造と分子動力学法により得られた最安定構造を比較するために高分解能透過型電子顕微鏡観察を行った。Fig.7に(10 $\bar{1}2$ )双晶の高分解能像<sup>5)</sup>を示す。その結果、分子動力学法で得られた最安定構造とよく一致する領域と母相が(1 $\bar{1}00$ )面と双晶相が(0001)面で構成されるファセットによってレンズ状(10 $\bar{1}2$ )双晶境界が形成していることが分かった。このファセットにより双晶がレンズ状になると考えられる。

## 4. 結 言

分子動力学法を用いて双晶境界の境界エネルギーとその構造について検討を行った結果、以下のことが分かった。

1. 双晶境界エネルギーはそれぞれ(11 $\bar{2}1$ )双晶が0.40 J/m<sup>2</sup>、(11 $\bar{2}2$ )双晶と(10 $\bar{1}2$ )双晶が0.11 J/m<sup>2</sup>、そして(10 $\bar{1}1$ )双晶が0.06 J/m<sup>2</sup>であった。
2. それぞれの双晶境界構造の最安定構造は

(11 $\bar{2}2$ )双晶と(10 $\bar{1}1$ )双晶は単一構造ユニットにより構成される境界であったが、(11 $\bar{2}2$ )双晶と(10 $\bar{1}2$ )双晶は2種類の構造ユニットが1対1に複合した境界であった。(11 $\bar{2}2$ )双晶は(11 $\bar{2}2$ )双晶の構造ユニットと(1 $\bar{2}10$ )単結晶で形成される構造ユニットの複合であったのに対して、(10 $\bar{1}2$ )双晶は(10 $\bar{1}1$ )双晶の単一構造ユニットと[1 $\bar{2}10$ ]対称傾角粒界のもう一つの単一構造ユニットである(10 $\bar{1}3$ )粒界の構造ユニットであった。

3. (10 $\bar{1}2$ )双晶において加工した試料に導入される(10 $\bar{1}2$ )双晶の境界構造と分子動力学法により得られた最安定構造はよく一致しており(10 $\bar{1}2$ )双晶がレンズ状になるのは母相が(1 $\bar{1}00$ )面と双晶相が(0001)面で構成されるファセットの存在によるものであった。

## 謝 辞

本研究の一部は、平成14年度総理工奨励研究「マグネシウムの粒界構造と粒界エネルギー」として実施したものである。関係各位に深く感謝致します。

## 参 考 文 献

- 1) 周 致霆, 嶋内浩徳, 池田賢一, 中島英治, 阿部 弘; 投稿中
- 2) M. H. Yoo; Metall. Trans. A, 12A(1981), 409
- 3) S. Lay, P. Ayed and G. Nouet; Acta. Metall. Mater., 40(1992), 2351
- 4) F. Cleri and V. Rosato; Phys. Rev. B, 48(1993), 22
- 5) 周 致霆, 池田賢一, 中島英治; 投稿中
- 6) 周 致霆, 黒木康洋, 池田賢一, 吉田冬樹, 中島英治; 日本学術振興会第123委員会主催 先進耐熱材料分科会シンポジウム

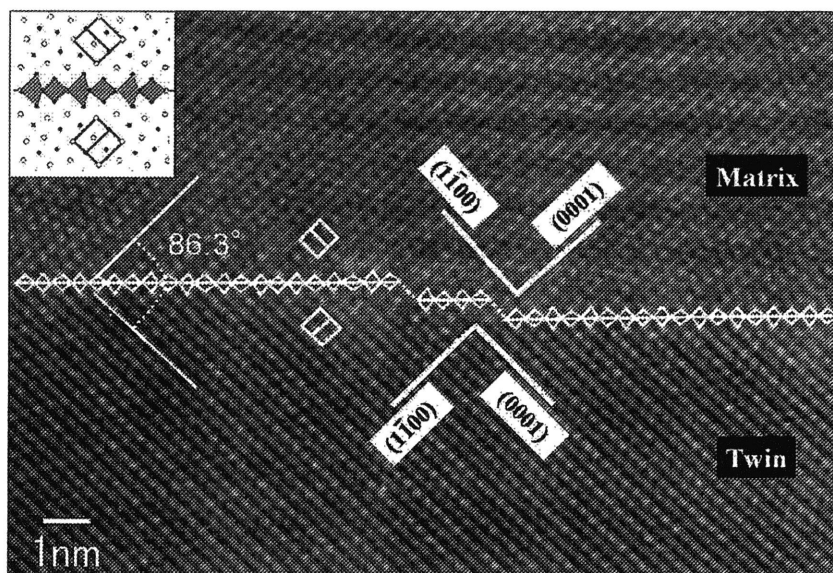


Fig.7 High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of (10 $\bar{1}2$ ) twin.