粒界移動の原子ジャンプモデル

金 炳 男

東京大学先端科学技術研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 6 (1997), pp. 507-510

Atomic Jump Model of Grain Boundary Movement

Byung-Nam Kim

Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, Meguro-ku, Tokyo 153

The dynamics of grain boundary movement is analyzed in two and three dimensions by constructing an atomic jump model. The driving force for the movement is obtained from the decrease of the grain boundary surface energy due to the reduction of the surface area. By considering the diffusion-like atomic jump across the grain boundary, the moving velocity is represented in a form of $\exp(-1/r)$, where r is the radius of the curved boundary. The model is applied to the description of the shrinkage behavior of an isolated spherical particle. When r is large, the simulation of the shrinkage behavior gives the nearly same results with the conventional parabolic law of grain growth. The present model also predicts the existence of the critical temperature at which the movement of grain boundary stops. The moving velocity increases with increasing temperature, until it reaches a maximum at a certain temperature and then starts decreasing to zero near the critical temperature.

(Received January 10, 1997)

Keywords: grain boundary, atomic jump model, driving force, curvature, particle, critical temperature, surface energy

I. 序 論

多結晶における粒成長は平均粒径が時間とともに増加することであるが、その機構の解明を目指してさる50年間多くの研究がなされてきた。粒成長の駆動力は粒界エネルギーの減少であり、これは粒界面積の減少を通して行われる。一般的に粒成長挙動は次のように表される。

$$r^m - r_0^m = Kt \quad (1)$$

ここで、 K は温度に依存する係数、 r は粒の半径、 r_0 は初期半径、 t は時間である。Beckら⁽¹⁾とBurke⁽²⁾によって、理想的な系における平均粒径は時間の平方根に比例する($m=2$)と提案されて以来、 $m=2$ を支持する多くの粒成長モデルが提案された。

BurkeとTurnbull⁽³⁾は、粒界は曲率に比例する速度をもって曲率中心に向かって移動すると仮定したが、この概念からHillert⁽⁴⁾は、臨界半径より大きい半径の粒は成長し小さい半径の粒は収縮するという、次のような多結晶における粒界移動の速度式を提案した。

$$v = \frac{dr}{dt} = \alpha M \gamma \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \quad (2)$$

ここで、 v は粒界の移動速度、 α は係数、 M はモビリティ、 γ は粒界エネルギー、 r_c は臨界半径である。式(2)は r_c という平均的な性質を持つ環境の中に半径 r の孤立された粒を

対象とする平均場モデルであり、結果的に $m=2$ を示す。完全に孤立された2次元円形粒の場合は $v \propto -1/r$ となり、この速度式を粒界移動の基本原則として取り入れた多くの多結晶における2次元粒成長シミュレーションおよびモデル解析も同様の結果($m=2$)を与えている⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾。

Hillertのモデルが基本的に孤立された粒を対象としているのに対して、Louat⁽¹⁰⁾はある粒径分布の中での粒界の移動に焦点を当てた。彼は統計論的思考により、粒界の移動はランダム過程であり、粒径の分布関数の時間変化は拡散式で表せるとした。Louatのモデルも最終的には $r^2 \propto t$ の関係を与えている。この他に、Soaresら⁽¹¹⁾の3重点線張力モデル、Kawasakiら⁽¹²⁾の3重点摩擦モデルなども $m=2$ を支持している。RhinesとCraig⁽¹³⁾はsweep定数および構造的勾配という新しい概念を用いて $m=3$ を導出したが、後でVandermeer⁽¹⁴⁾はそのモデルの一部を修正し $m=2$ であることを示した。 $m \neq 2$ を示すモデルは少なく⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、物理的には $v \propto -1/r$ を粒成長の基本原則として認める傾向が強い。

しかし、HillertとLouatのモデルはともに物理的根拠に乏しいため⁽¹⁷⁾、これらのモデルに基づいているほとんどの粒成長シミュレーションおよび解析結果はその分、信頼性が落ちると言える。一方、Hillertのモデルを除くほとんどの粒成長モデルが粒径の分布など多結晶における形態学的な要因を考慮している。これは多結晶における粒成長挙動の解明に必要不可欠であるとは考えられるが、粒成長モデルが

物理的意味を持つためには、粒界を移動させる根本的な駆動力から解明されなければならない。本研究では、原子のジャンプモデルを用いて孤立された2次元円形粒および3次元球形粒における粒界の移動式を導き、式(2)に代わる粒成長挙動の基本原理解に近づこうとしている。結果的には、式(2)と類似した式($m=2$)で近似できる速度式が得られるが、出発点は全く異なる。式(2)における粒界移動の駆動力が粒界の曲率に起因する圧力差にあるのに対して、本研究における原子ジャンプモデルでは粒界の移動に伴う粒界エネルギーの減少が駆動力となっている。

II. 原子ジャンプモデル

1. 2次元直線粒界の平行移動

粒界の移動は粒界エネルギーを減少させる方向、すなわち、2次元的には粒界の長さを減少させる方向で行われる。孤立された理想的な円形粒は収縮して最終的にはなくなり、両端が固定された円弧の粒界は直線になろうとする。BurkeとTurnbull⁽³⁾はこのような現象論的な挙動を粒界の曲率をもって表している。しかし、原子レベルで見ると、粒界の移動は粒界を通った原子の移動を必然的に伴う。粒界の移動によってエネルギー状態がより安定になるとすれば、粒界移動に対する駆動力は両エネルギー状態の差になる。空孔の拡散と同じように、原子の移動は粒界の移動と反対方向に行れる。すなわち、粒界が移動している側にある原子のエネルギー

状態は、反対側にある原子のエネルギー状態より高く、粒界を通った原子のジャンプが粒界の移動を引き起こすと考えることができる。この様子をFig. 1に模式的に示す。このような考え方は、Turnbull⁽¹⁸⁾によって与えられた異相粒子の成長モデルと基本的に同じものである。したがって、本研究においても粒界は拡散様式(diffusion-like)の過程によって移動するものと仮定し、Turnbullの原子ジャンプモデルを用いて粒界移動の速度式を導くことにする。

まず、粒界を通った基本的な原子ジャンプ挙動を調べるため、Fig. 1に示すような平滑粒界の移動を考える。 ΔG_1 は原子が粒1から粒2へジャンプするために必要な活性化エネルギー、 ΔG は粒1と粒2における原子1個あたりのエネルギー差(駆動力)とする。ここで、平滑粒界に対する ΔG は化学ポテンシャルの勾配などによりすでに与えられているとする。粒界では粒1および粒2側で各々 N 個の原子が向き合っており、1原子層の厚さを b とする。粒界を挟む原子は熱振動により互いにジャンプするが、時間 Δt あたり粒1から粒2へジャンプする正味の原子数 N_n は

$$\frac{N_n}{\Delta t} = fN\nu \exp\left(-\frac{\Delta G_1}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)\right] \quad (3)$$

である。ここで、 ν は原子の振動数、 k はBoltzman定数、 T は温度である。また、 f は粒界の形状に依存する係数で、Fig. 1のような2次元直線粒界の場合 ΔG および ΔG_1 は1次元勾配であるから、 f は1/2と取れる。もし N 個の原子が粒1から粒2へジャンプすると、粒界は1原子層、すなわち、 b だけ粒1側に移動することになるから、 N_n 個の原子が粒界を通してジャンプする場合の移動速度 dx/dt は

$$\frac{dx}{dt} = f b \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_1}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)\right] \quad (4)$$

になる。いま、長さ l の直線粒界が全体で $\Delta G'$ の駆動力を持っているとする。また、隣り合う原子間の距離も b であるとする、 $N=l/b$ であるので、 $\Delta G = \Delta G' b / l$ となる。また、ある一定の T で b 、 ν および ΔG_1 は定数となるので、式(4)に無次元定数 $C_1 (= \exp(-\Delta G_1/kT))$ 、 $X (= x/b)$ および $\tau (= \nu t)$ を導入すると、

$$\frac{dX}{d\tau} = f C_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{b}{kT} \frac{\Delta G'}{l}\right)\right] \quad (5)$$

が得られる。式(5)は粒界が平行に移動する時の速度を表す式であり、式(1)に比べ多少複雑になっているが、物理的には原子の粒界を通った熱的ジャンプ機構に基づいている。

2. 孤立された粒の消滅挙動

Fig. 2のような半径 r の2次元円形粒を考えよう。粒界の内側と外側には各々 N_i 個と N_o 個の原子があり、両原子層の中心間の距離を $2b$ とすると、 $N_i = 2\pi(r-b)/b$ 、 $N_o = 2\pi(r+b)/b$ となる。この場合、粒界の厚さは b である。 N_i 個の原子が粒界を通して外側にジャンプすると、粒界は b だけ内側に移動することになる。この際の粒界エネルギー変化は $[2\pi\gamma r - 2\pi\gamma(r-b)]$ であるから、円形粒界の移動に対する

Fig. 1 (a) Energy state of atoms adjacent to grain boundary and (b) atomic jump across grain boundary.

Fig. 2 Circular grain boundary of radius r and thickness b .

全体駆動力 $\Delta G'$ は $2\pi\gamma b$ となる。これは内側にある原子の総エネルギーが外側より $\Delta G'$ だけ高いことに相当するから、内側の原子 1 個あたりの駆動力 $\Delta G = \gamma b^2 / (r - b)$ が得られる。

Fig. 1 のような原子のジャンプを考えると、時間 $\Delta\tau$ あたり粒界の内側から外側へジャンプする正味の原子数 N_n は

$$\frac{N_n}{\Delta\tau} = C_1 \left[f_i N_i - f_o N_o \exp \left(-\frac{\Delta G}{kT} \right) \right] \quad (6)$$

となる。ここで、 f_i と f_o は内側と外側原子の粒界曲率に関する形状係数で、各々 $(1/2 + b/2\pi(r-b))$ と $(1/2 - b/2\pi(r+b))$ である。また、内側から N_i 個の原子ジャンプは b だけの粒界移動に相当するから、 $R = r/b$ を用いて式 (6) を整理すると、粒界の移動速度 $dR/d\tau$ は

$$\frac{dR}{d\tau} = f_i C_1 \left[\frac{\pi(R+1)-1}{\pi(R-1)+1} \exp \left(-\frac{C_2}{R-1} \right) - 1 \right] \quad (7)$$

となり、一定温度下で 2 次元円形粒が収縮する際の実験式が得られる。ここで、 γ は、2 次元の場合は単位長さあたりの、3 次元の場合は単位面積あたりの粒界エネルギーとし、 $C_2 (= b\gamma/kT)$ は定数である。

孤立された 3 次元球形粒の場合も同様な方法で粒界移動の速度式が得られる。すなわち、近似的に各々 $N_i = 4\pi(r-b)^2/b^2$, $N_o = 4\pi(r+b)^2/b^2$, $\Delta G' = [4\pi\gamma r^2 - 4\pi\gamma(r-b)^2]$, $\Delta G = \gamma b^3(2r-b)/(r-b)^2$, $f_i = (1/2 + b/4(r-b))$, $f_o = (1/2 - b/4(r+b))$ であるから、粒界の移動速度 $dR/d\tau$ は

$$\frac{dR}{d\tau} = f_i C_1 \left[\frac{(R+1)(2R+1)}{(R-1)(2R-1)} \exp \left(-C_3 \frac{(2R-1)}{(R-1)^2} \right) - 1 \right] \quad (8)$$

となる。ここで、 $C_3 (= b^2\gamma/kT)$ は定数である。

III. 結果および考察

孤立された円形粒は基本的に収縮する傾向にあるが、式 (7) および (8) の $dR/d\tau$ が (-) になるような C_2 および C_3 の臨界値を求めると、Fig. 3 に示すようになる。 R が大きくなるにつれて、 C_2 および C_3 の臨界値は各々 1.3634 と 1.5000 に近づく。また、ここでは粒界の厚さを b にしてい

Fig. 3 Critical values of C_2 and C_3 for particle shrinkage.

るが、粒界厚さが $2b$ に大きくなると、 C_2 および C_3 の臨界値は各々 1.6817 と 1.7500 に増加する。すなわち、粒界厚さの増大とともに C_2 および C_3 の臨界値は増加し、その差は段々小さくなる。 C_2 または C_3 がこれらの臨界値より大きいと孤立された円形粒または球形粒は収縮し、小さいと成長する。 C_2 および C_3 は温度 T に反比例するから、ある臨界温度 T_c より低い温度では収縮することになる。逆に Fig. 3 によると、 T_c より高い温度では円形粒または球形粒が成長することになるが、本モデルでは粒界の曲率中心に向けての移動 ($\Delta G > 0$) を対象にしているので、これは論外とする。この $T_c (dR/d\tau = 0)$ の存在はあくまでも式 (8) からの予測であり、 T_c が融点より高いとすれば、融点以下の温度では (-) の $dR/d\tau$ になる。

Fig. 4(a) は初期半径 $R_0 = 10000.0$ の 3 次元球形粒が T_c 以下の温度で収縮の様子を式 (8) を用いて計算した結果である。Fig. 4(a) の計算に用いた物理的性質 (仮想値) は、 $\Delta G_1 = 400$ kJ/mol, $\gamma = 2$ J/m², $b = 2 \times 10^{-10}$ m である。ただし、これらの値は温度に依存しないと仮定している。式 (8) から T_c は 3867 K となり、Fig. 4(a) における温度は T_c を用いて表している。収縮速度 ($dR/d\tau$) は時間および温度の上昇とともに増加するが、この様子は Monte Carlo シミュレーション結果と全体的に類似している⁽¹⁹⁾。

このような半径 R の時間 τ に対する変化を式 (1) で近似すると、Fig. 4(b) に示すように $m=2$ が近似的に得られる。 $1 - (R/R_0)^2$ と τ はほぼ直線関係になっており、3 次元球形粒の収縮速度式は $m=2$ の式 (1) で近似できることが分かる。2 次元円形粒の場合も同様の結果が得られるが、2 次元に対する物理的性質が曖昧し、3 次元との比較を避けるため、2 次元の結果は示さないことにする。Fig. 5 は式 (1) で近似した場合、 K 値の温度に対する変化を表している。 $T < 0.65 T_c$ で K 値は無視できるほど小さいが、温度の上昇に伴って大きくなり $T \approx 0.93 T_c$ で最大値に達する。この $T < 0.93 T_c$ における粒界移動の温度依存性は速度論的な予測と一致している。しかし、 $T > 0.93 T_c$ では逆に収縮速度が低下し、 T_c が融点より低いとすれば $T = T_c$ で粒界の移動

Fig. 4 Shrinkage behavior of particle radius (a) R/R_0 and (b) $1 - (R/R_0)^2$ with time.

Fig. 5 Variation of K with respect to temperature.

が止まる。

$K=0$ ($dR/d\tau=0$) であることは、粒界を通過してジャンプする正味の原子数が 0 であることを意味する。粒界が曲面をなしている場合、粒界の内側では外側に比べて、原子 1 個あたりのエネルギーは ΔG だけ高いが総原子数は少ない。したがって、本モデルにおける粒界の移動が ΔG と粒界に面した原子数 (N_i, N_0) に支配されることを考えると、Fig. 5 は ΔG に支配される領域 ($T < 0.93T_c$) と N_i, N_0 に支配され

る領域 ($0.93T_c < T < T_c$) とに分けられる。 $T > 0.93T_c$ では外側から内側へジャンプする原子数が増加し、温度の上昇にもかかわらず収縮速度は減少する。

式 (8) が $m=2$ の式 (1) で近似できるということは、基本的に式 (2) と同じ形に変形できることでもある。 R が十分大きい場合、式 (8) の指数項を級数展開し、第 2 項まで取ると

$$\frac{dR}{d\tau} = -f_1 C_1 C_3 \frac{2}{R} \quad (9)$$

が得られる。この式は式 (2) における $r_c=0$ の場合と同じ形になっており、原子の粒界ジャンプモデルから $m=2$ が近似的に得られることが分かる。

IV. 結 論

孤立された 2 次元円形粒および 3 次元球形粒における粒界の移動を、原子のジャンプモデルを用いて解析した。従来、粒界移動の駆動力は粒界の曲率に起因する圧力差から生じるとの仮定からモデル解析が行われ、粒界エネルギーの減少という本来の駆動力は直接考慮されなかった。これに対して、本原子ジャンプモデルでは、粒界エネルギーの減少を粒界移動の駆動力、すなわち、原子ジャンプの駆動力として取り入れ解析を行った。その結果、粒界移動の速度式は 2 次元、3 次元ともに指数関数で表されるが、粒径が十分大きい場合には粒径が時間の平方根に近似的に比例することが分かった。

文 献

- (1) P. A. Beck, J. C. Kremer, L. J. Demer and M. L. Holzworth: Trans. Am. Inst. Min. Engrs., **175**(1948), 372.
- (2) J. E. Burke: Trans. Am. Inst. Min. Engrs., **180**(1949), 73.
- (3) J. E. Burke and D. Turnbull: Prog. Metal Phys., **3**(1952), 220.
- (4) M. Hillert: Acta Metall., **13**(1965), 227.
- (5) O. Hunderi, N. Ryum and H. Westengen: Acta Metall., **27**(1979), 161.
- (6) E. A. Ceppi and O. B. Nasello: Scripta metall., **18**(1984), 1221.
- (7) V. E. Fradkov, L. S. Shvindlerman and D. G. Udler: Scripta metall., **19**(1985), 1285.
- (8) H. J. Frost, C. V. Thompson, C. L. Howe and J. H. Whang: Scripta metall., **22**(1988), 65.
- (9) S. K. Kurtz and F. M. A. Carpay: J. appl. Phys., **51**(1980), 5745.
- (10) N. P. Louat: Acta Metall., **22**(1974), 721.
- (11) A. Soares, A. C. Ferro and M. A. Fortes: Scripta metall., **19**(1985), 1491.
- (12) K. Kawasaki, T. Nagai and K. Nakashima: Phil. Mag., **B60**(1989), 399.
- (13) F. N. Rhines and K. R. Craig: Metall. Trans., **5A**(1974), 413.
- (14) R. A. Vandermeer: Acta Metall. Mater., **40**(1992), 1159.
- (15) I.-W. Chen: Acta Metall., **35**(1987), 1723.
- (16) M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest and P. S. Sahni: Acta Metall., **32**(1984), 783.
- (17) N. Ryum and O. Hunderi: Acta Metall., **37**(1989), 1375.
- (18) D. Turnbull: Phase Changes, Solids State Physics, Vol. **3**(1956), 225.
- (19) B. Radhakrishnan and T. Zacharia: Metall. Mater. Trans., **26A**(1995), 167.