

粒界の転位源能力に関する 原子スケール計算機実験

下川 智 嗣*

1. 緒 言

近年、数百ナノメートルの結晶粒径を有する超微細粒 (Ultrafine-Grain: UFG) 材を数センチメートルオーダの寸法で作製することが可能となり、力学特性に対する結晶粒微細化の影響がサブミクロンスケールまで実験的に明らかにされつつある。しかし、そこで報告される現象の多くは、粗大粒材の領域で成立している理論体系を単純に延長するだけで説明することは困難である。例えば、結晶粒径がマイクロメートルよりも十分大きな粗大粒材では、降伏応力 σ_y と粒径 d は、経験的に Hall-Petch の関係と呼ばれる $\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ の形で整理でき、およそ一定の傾き k で結晶粒微細化に伴う強度の上昇を得ることができるが、結晶粒径をマイクロメートルオーダ程度まで微細化すると k が粗大粒領域に比べて明らかに大きくなることが報告されている⁽¹⁾。また、UFG 材は、粗大粒材よりも低温において優れた破壊じん性を示すことが報告されているが、従来の転位による亀裂先端の遮蔽理論の枠組では説明が困難である⁽²⁾。

図 1 (b) に示すように粗大粒材と UFG 材の大きな違いは、異なる方位を有する結晶粒の界面に存在する 2 次元的な面欠陥 (粒界) の体積分率と、個々の結晶粒の占める空間スケールの大きさである。結晶粒径が十分大きな場合 (図 1 (c))、粒内に転位組織が形成され、フランクリッド源により転位の増殖が可能となる。このとき、転位組織から転位を増殖するため、その現象は転位論を用いて表現をすることができると理解できる。一方で、結晶粒径がサブマイクロメートルオーダまで微細化されると、例えば粒径が 100 nm の場合に 1 本の転位が存在するだけでその転位密度は 10^{14}1/m^2

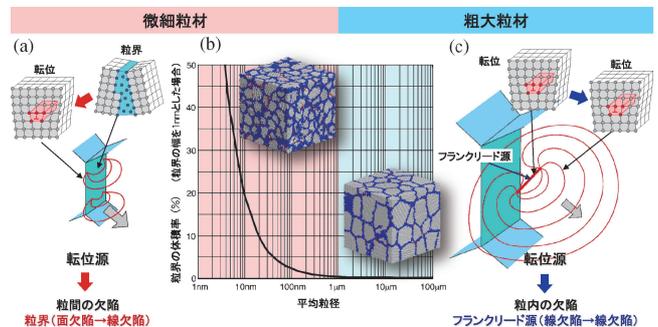


図 1 平均粒径と粒界体積率の関係. 結晶粒微細化に伴う転位源の遷移現象 (粒内から粒界へ) の模式図.

となり、粒内に転位組織を形成することは困難になることが推測できる。このことは、UFG 材に多く存在する粒界の振舞いが、UFG 材の力学特性を支配している重要な因子であることを示唆している。そのため、UFG 材の転位源として粒界に注目し (図 1 (a))、その転位源能力について理解することは、先に述べた UFG 材の力学特性を理解する上で重要であることがわかる。ここで粒界という面欠陥から転位という線欠陥を放出する現象は、転位芯の構造変化を考慮する必要があるため、転位芯の解像度を有しない転位論の枠組のみで理解することは容易ではないことが理解できる。

このような欠陥構造の発展を追跡する一つの手法として原子シミュレーション⁽³⁾が有力な道具として期待できる⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。原子シミュレーションは、用いる原子間ポテンシャルの枠組で格子欠陥を直接表現することが可能であるため、欠陥構造の生成や相互作用に対して、空間・時間スケールの詳細な解像度を提供することが可能である。そこで本報

* 金沢大学准教授; 理工研究域 (〒920-1192 金沢市角間町)

Dislocation Emission from Grain Boundaries in Atomic-Scale Computational Experiments; Tomotsugu Shimokawa (College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa)

Keywords: grain boundary, dislocation, ultrafine-grained metal, atomic simulation, dislocation theory, plastic deformation, displacement shift complete lattice

2011年3月10日受理

では、著者が近年取り組んでいる原子スケール計算機実験を通じて得られた粒界の転位源能力に対する知見を紹介する。まず、粒界構造と粒界エネルギー、局所応力場の関係を検討し、その後、粒界転位構造に起因した粒界の転位源能力の異方性について紹介⁽⁷⁾、最後に、粒界を介した塑性変形の伝播に対する粒界構造依存性を紹介する⁽⁸⁾。なお、線欠陥(転位)の集合により面欠陥(粒界)が形成されるという幾何学的な関係⁽⁹⁾と、それに伴う転位芯の構造変化(転位論では取り扱えない領域)と粒界エネルギーの関係を転位論と原子モデルを比較しながら理解するために、刃状格子転位の転位線と傾角軸が平行になる $\langle 112 \rangle$ 傾角粒界を対象として考える。また解析対象はアルミニウムであり、原子間相互作用としてアルミニウムの積層欠陥エネルギー等の格子欠陥を定量的に表現できる Mishin らの原子埋め込み法を用いる⁽¹⁰⁾。

2. 粒界構造と粒界エネルギー

図2(a)に本研究で得られた $\langle 112 \rangle$ 傾角粒界の方位差 θ と粒界エネルギーの関係を示し、図2(b)~図2(f)に本研究で確認した5つの構造ユニットを示す。ここで粒界構造は、粒界を構成する結晶粒間のミクロな相対並進自由度(3自由度)に強く依存するため、各 Σ 値のDSC(Displacement Shift Complete)格子⁽¹¹⁾の大きさを参考にし、複数の初期配置を作成し、各モデルに対して共役勾配法を用いてエネルギー最小化を行い、得られる最安定な粒界構造を対応する Σ 値の粒界構造としている⁽¹²⁾。 $\Sigma 1, \Sigma 11, \Sigma 5, \Sigma 7$ と $\Sigma 3$ 粒界は、それ

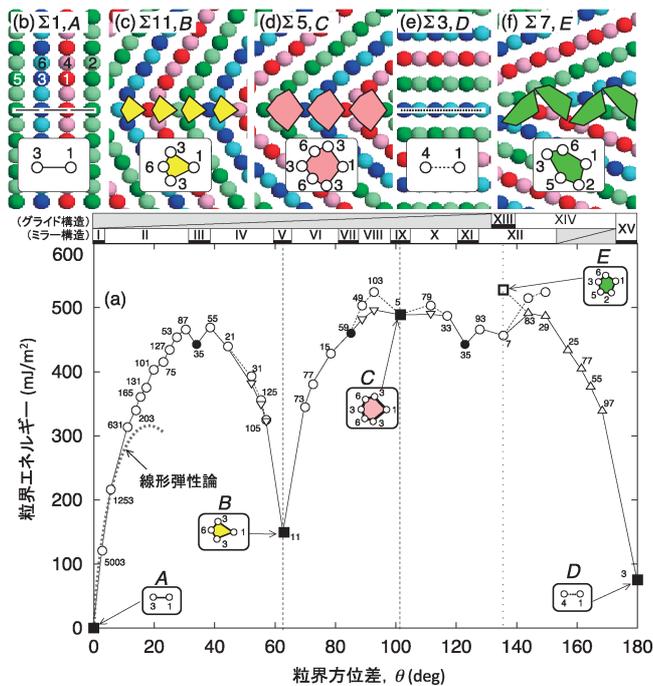


図2 $\langle 112 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界エネルギーと粒界方位差の関係. 5つの基本構造ユニットが存在する. 原子の色は $\langle 112 \rangle$ 方向の深さを表しており、6層周期構造となっている.

ぞれ単一の構造ユニットのみで表現されており、特別粒界(favored boundaries)と呼ぶことができる。図3に θ が 100° 未満の粒界に対して、構造ユニットを重ねて記した原子構造を示す。これよりこれまでに報告されている他の粒界同様に⁽¹²⁾⁽¹³⁾、各粒界は構造ユニットの組み合わせにより表現することができることが確認できる⁽¹⁴⁾。そこでここでは、それぞれの粒界を表現するために用いる構造ユニットに基づきI~XVのグループに識別する。グループI, V, IX, XII, XVは単一の構造ユニットで表現できる特別粒界であり、グループIII, VII, XIは2つの構造ユニットを一つずつ組み合わせることで表現できる短周期粒界(short-period boundaries)であり、グループII, IV, VI, VIII, X, XIIIは隣接する特別粒界の構造ユニットを組み合わせることで表現できる長周期粒界(long-period boundaries)であり、最後にグループXIVは、構造ユニットEとDにより表現されるグライド(glide)構造の長周期粒界である。

グループIIにおいて、粒界方位差が小さい小角粒界は、図4に示すように格子刃状転位列により表現される。ここで、黒色と灰色の原子はその隣接構造が、積層欠陥構造、もしくは、欠陥構造をそれぞれ示す。その他の色で示される原子の隣接構造は面心立方構造であり、その色はせん断応力を示している。この応力場については後ほど議論する。粒界エネルギー(図2(a))と刃状転位密度は両方とも θ の増加に伴い最

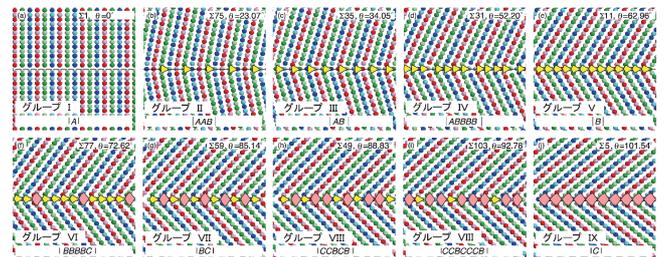


図3 構造ユニットにより表現される $\langle 112 \rangle$ 対称傾角粒界の構造.

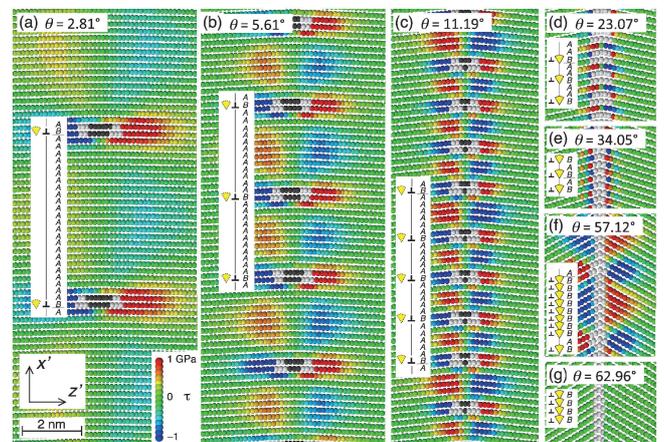


図4 $\langle 112 \rangle$ 対称傾角粒界の構造とせん断応力場の関係. (a) $\Sigma 5003$, (b) $\Sigma 1253$, (c) $\Sigma 631$, (d) $\Sigma 75$, (e) $\Sigma 35$, (f) $\Sigma 105$, (g) $\Sigma 11$.

初の短周期粒界であるΣ35まで増加していることが確認できる。バーガースベクトル b を有する刃状転位列により表現される小角粒界の粒界エネルギーは線形弾性論を用いて次式で表現することができる⁽¹⁵⁾。

$$E_{GB} = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} \theta \left(\ln \frac{e\alpha}{2\pi\theta} \right) \quad (1)$$

ここで、 $\alpha = b/r_0$ であり、 r_0 は線形特性として取り扱えない範囲(転位芯の影響)であり、 θ によらず一定とする。式(1)は等方弾性体に対する関係なので、 G と ν に対しては、用いる原子間ポテンシャルが表現する弾性異方性体に対してフォークト近似⁽¹⁶⁾を適用し、 $G = 29.2 \text{ GPa}$ 、 $\nu = 0.33$ とする。 $\alpha = 2$ のとき、原子シミュレーションの結果とよい一致を示し、このときの結果を図2(a)に点線で示す。図4(a)–図4(c)からわかるように、方位差が大きくなるにつれて刃状転位の間隔が小さくなるが、この間隔と拡張転位の幅が等しくなる方位差の近傍から線形弾性論と原子シミュレーションの値が異なり始めていることが確認できる。つまり、Σ631の拡張転位の幅は明らかにΣ5003やΣ1253よりも小さくなっており、転位芯の影響の範囲を一定とした式(1)では原子モデルの結果を表現することが困難となる。同様な計算を積層欠陥エネルギーの低い銅についても行なったが、原子モデルと最も良いフィッティングは $\alpha = 1.3$ となり、線形特性として取り扱えない範囲が大きくなり、より小さな粒界方位差でのみ原子シミュレーションとよい一致を示したことを確認している(Σ1253で線形弾性論は原子モデルの値から外れる)。つまり刃状転位の間隔が小さくなるにつれて転位芯の構造が変化するため、 α を一定と仮定する線形弾性論では方位差が大きくなるにつれて小角粒界のエネルギーを表現することが困難になることが理解できる。

粒界方位差がさらに大きくなると、AB周期の短周期粒界であるΣ35となり、小さなエネルギーカスプが存在することが理解できる。さらに粒界方位差が増大すると、グループIVとなり、Σ11まで粒界エネルギーが減少することが確認できる。さらにΣ11よりも方位差が大きくなると、グループVI, VII, VIIIはBとC構造ユニットの組み合わせにより表現することができ、C構造ユニットの増加に伴い、粒界エネルギーが増加していることが確認できる。つまり、B構造により表現できるΣ11を参照構造とした場合、AもしくはC構造ユニットの増加に伴い粒界エネルギーが増加していることが理解できる。

3. 粒界近傍の応力場

図4にグループII, III, IV, Vの粒界近傍のせん断応力場を示す。図4(a)(b)より、方位差の小さな粒界は刃状転位列によりその構造が構成されていることが理解できる。方位差が大きくなるにつれて、積層欠陥構造の幅は狭くなり図4(d)よりΣ75粒界では欠陥構造のみにより粒界が構成されていることがわかる。これより、B構造は刃状転位と同等な原子数により構成される格子欠陥であることが理解できる。本

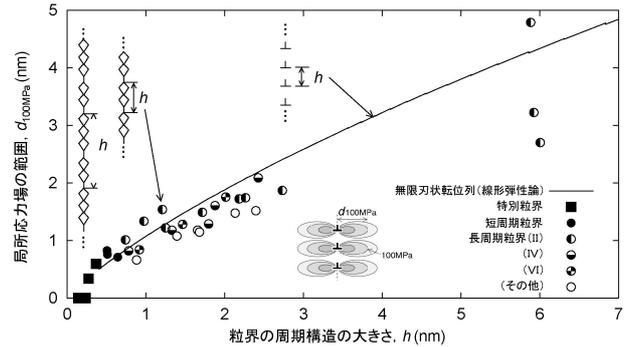


図5 局所応力場の範囲と構造周期の大きさの関係。

解析で得られた平衡粒界は余分な欠陥を含んでいないため粒内の孤立転位と同様の長距離応力場は示さないが、粒界近傍の応力場の大きさが各粒界で異なることが確認できる。ここで、各粒界の応力場と粒界構造の関係を調べるために、図5に粒界から100 MPaを示す領域までの距離 $d_{100\text{MPa}}$ と構造周期の大きさ h の関係を示す。これより構造ユニットの種類に関わらず h が大きくなるに連れて粒界近傍の応力場の範囲が広がっていることが確認できる。また実線は、格子転位のバーガースベクトルの大きさ 0.286 nm を有する無限刃状転位列のせん断応力を線形弾性論により評価し、粒界からせん断応力が 100 MPa の領域までの距離と h の関係である。これより刃状転位列で表現できるグループIIの粒界応力場の範囲は、転位論で求めた値とよく対応していることが確認できる。つまり、刃状転位列の転位間隔が小さくなるにつれて応力場は小さくなることが確認できる。また、グループII以外の粒界は格子刃状転位列で表現できないにも関わらず、格子刃状転位列の応力場の範囲とよく一致していることが確認できる。このことは、ある特別粒界を参照構造とした場合に、その参照構造からの方位差変化をアコモデートするために導入される粒界転位の間隔が構造周期の大きさ h に対応し、またバーガースベクトルの大きさが格子転位のものに近いことを意味している。このことについては、後で詳細な解析を行う。

4. 粒界の転位源能力の異方性

つぎに、粒界の転位源能力を調べるために、Σ11粒界近傍の粒界(グループIV, V, VI)を含む双結晶モデルに対して粒界面と垂直な方向に引張と圧縮変形シミュレーションを実行する。図6(a)に各モデルの応力ひずみ曲線を示す。黒い実線がΣ11粒界の結果であり、赤い実線がΣ11粒界よりも方位差が小さな粒界(グループIV)の結果、青い実線がΣ11粒界よりも方位差が大きな粒界(グループVI, VII)の結果を示す。図6(b)–図6(e)に最大応力値で発生した転位の原子構造を示す。ここで、黄色と青色の原子は局所的に積層欠陥構造とその他の欠陥構造を有する原子であり、面心立方構造を有する原子は示していない。また正四面体はトンプソンの四面体であり機動するすべり系を理解しやすくするために併せ

$|BBC|$ の周期で構成されていることが理解できる．図2からわかるように $\Sigma 11$ 粒界は $\Sigma 21$, $\Sigma 15$ に比べて粒界エネルギーが安定であるため， $\Sigma 11$ 粒界を参照構造に設定する．このとき $\Sigma 11$ 粒界のDSC格子は図8(e)のように描くことができる．このときのDSC格子ベクトルは，粒Iについては， $\mathbf{b}_1^{\text{DSC}} = 1/22[174]_{\text{I}}$ ， $\mathbf{b}_2^{\text{DSC}} = 1/11[3\bar{1}1]_{\text{I}}$ となる．この $\Sigma 11$ 粒界のDSC格子を $\Sigma 21$ 粒界に適用した結果を図8(d)に示す． $\Sigma 11$ 粒界よりも方位差が小さな $\Sigma 21$ 粒界では，DSC格子が粒界領域で乱れており， $\mathbf{b}^{\text{gb-}} = 2/11[3\bar{1}1]_{\text{I}}$ のコアを有する粒界転位が等間隔に並んでいることが理解できる．また図8(a)と比較することで，その粒界転位はA構造に存在していることが確認できる．また図8(f)に示すように $\Sigma 11$ 粒界よりも方位差が大きな $\Sigma 15$ 粒界では， $\mathbf{b}^{\text{gb+}} = 2/11[3\bar{1}1]_{\text{I}}$ のコアを有する粒界転位が等間隔に並んでおり，図8(c)と比較することで，その粒界転位はC構造に存在していることが確認できる．つまり $\Sigma 11$ を参照構造にした場合，その近傍のグループIV, VIの粒界のA構造とC構造には大きさは同じであるが反対符号の粒界転位 $\mathbf{b}^{\text{gb+}}$, $\mathbf{b}^{\text{gb-}}$ がそれぞれ存在していることが理解できる．このような粒界転位が $\Sigma 11$ 構造に規則的に導入されることで，粒界方位差と粒界エネルギーが変化していることが理解できる．また，図4(g)からわかるように $\Sigma 11$ 粒界近傍の応力場はほとんど存在していないため， $\Sigma 11$ 粒界近傍の粒界に存在する応力場は，このA構造もしくはC構造に導入される粒界転位によるものと考えることができる．A構造とC構造に存在する粒界転位 \mathbf{b}^{gb} の大きさは格子転位 \mathbf{b}^{t} の大きさの約85%であり，近い値を示している．このことから，図5に示すように格子刃状転位により粒界が形成されるグループIIと粒界転位により粒界が構成されるグループIV, VIが，周期構造の大きさ h と粒界応力場の範囲の関係についてよい対応を示しており，転位論を用いて表現可能であることが理解できる．

図9に $\Sigma 15$ 粒界， $\Sigma 21$ 粒界を含む双結晶モデルの引張変形，圧縮変形における原子構造変化を示す．灰色，赤色，青色の原子はそれぞれ，面心立方構造，積層欠陥構造，その他

の欠陥構造に含まれる原子を表わしている．図9(a)から確認できるように， $\Sigma 15$ 粒界を含む双結晶モデルに引張負荷を加えた場合，C構造ユニットから刃状転位が放出されていることが確認できる．また，転位を放出した後の粒界構造はB構造のみで表現できる安定な $\Sigma 11$ 粒界となっていることが確認できる．図9(b)に示すように，C構造に含まれる $\mathbf{b}^{\text{gb+}}$ のコアを有する粒界転位から格子転位が放出されるとき反応は以下ようになる．

$$\begin{aligned} \mathbf{b}^{\text{gb+}} - \mathbf{b}^{\text{t}} &= 2\mathbf{b}_2^{\text{DSC}} - \mathbf{b}^{\text{t}} = \frac{2}{11}[1\bar{3}\bar{1}]_{\text{II}} - \frac{1}{2}[1\bar{1}0]_{\text{II}} \\ &= \frac{1}{22}[\bar{7}\bar{1}\bar{4}]_{\text{II}} = -\mathbf{b}_1^{\text{DSC}} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで，格子転位のバーガースベクトル \mathbf{b}^{t} を $1/2[1\bar{1}0]_{\text{I, II}}$ とする．つまり，C構造から格子転位を放出することで， $\Sigma 11$ 粒界のDSC格子成分である $-\mathbf{b}_1^{\text{DSC}}$ を有する粒界転位が残存することになり，粒界にステップを形成することになる．すなわち，転位をC構造から放出することで，粒界面に垂直な成分はなくなるので，粒界構造は， $\Sigma 11$ に近づくことになる．また，図9(a)に示すように，粒界のC構造から粒Iと粒IIに向かって交互に転位が放出される場合は，残存する粒界転位のバーガースベクトルは打ち消し合うので，フラットな $\Sigma 11$ 構造となることが理解できる．ま

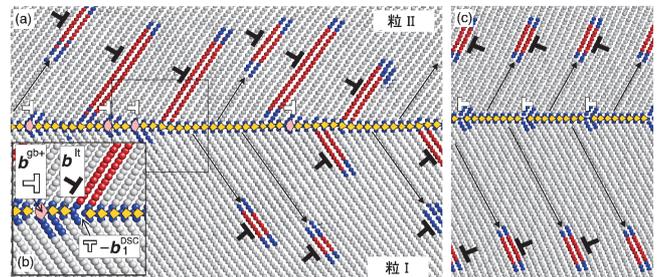


図9 $\Sigma 15$ 粒界(引張変形)と $\Sigma 21$ 粒界(圧縮変形)から転位が放出されたときの原子構造変化．

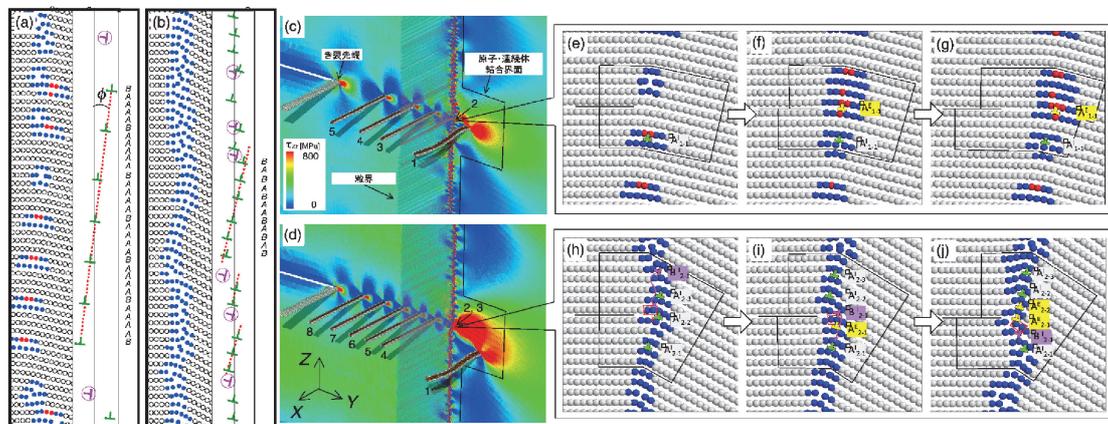


図10 亀裂より発生した刃状転位と非対称傾角粒界の相互作用．(a) model 1: $\theta = 13.0^\circ$, $\phi = 7^\circ$; (b) model 2: $\theta = 29.5^\circ$, $\phi = 14^\circ$ ，せん断変形下における侵入した転位のアコモデーションメカニズム：(c) $\gamma_{ZY} = 0.024$, (d) $\gamma_{ZY} = 0.034$, (e) $\gamma_{ZY} = 0.002$, (f) $\gamma_{ZY} = 0.012$, (g) $\gamma_{ZY} = 0.024$, (h) $\gamma_{ZY} = 0.002$, (i) $\gamma_{ZY} = 0.012$, (j) $\gamma_{ZY} = 0.028$ ．

た、 $\Sigma 15$ 粒界と同様に、 $\Sigma 21$ 粒界を含む双結晶モデルに圧縮荷重を加えた場合、 A 構造ユニットから刃状転位を放出していることが確認でき、 $\Sigma 11$ に近づくことになる。

$\Sigma 15$, $\Sigma 21$ に含まれる粒界転位に外荷重が加わったとき、隣接する結晶粒に存在するすべり系で運動するためには、そのすべり系に対するピーチ・ケラー力が生じなければならない。今回の場合は、 $\Sigma 15$ 粒界の粒界転位については粒界面に対して引張荷重を、 $\Sigma 21$ 粒界の粒界転位については粒界面に対して圧縮荷重を加えると、隣接する結晶粒内で起動できるすべり系に対してピーチ・ケラー力を受けることが可能となる。このことが粒界転位源に対する強い異方性を引き起こす要因であることが理解できる。

以上のことから、ある安定な参照構造の粒界近傍の方位差を有する粒界は、その参照構造に対して粒界転位が導入され、その粒界転位成分に起動できる格子転位のすべり系成分が近い場合、すなわち転位放出後の残留バーガースペクトルの大きさが小さい場合、その粒界転位成分に含まれる格子転位成分に応じて荷重を加えることで、格子転位を粒界転位から放出することが可能であることが理解できる。

6. 格子転位と粒界の相互作用

これまででは、平衡粒界から転位を放出する現象に注目してきたが、ここでは、粒界近傍に存在する転位源から放出された転位が粒界に蓄積し、その後、粒界から転位を放出する現象、つまり、塑性変形の伝播に対する粒界構造依存性について検討する⁽⁸⁾。ここでは、図10(a) (b)に示す2種類の $\langle 112 \rangle$ 非対称傾角粒界について検討する。モデル1を $\theta = 13.0^\circ$, $\phi = 6.5^\circ$ とし、モデル2を $\theta = 29.5^\circ$, $\phi = 15^\circ$ とする。ここで、 ϕ は対称面からのずれ角度である。モデル1の粒界の対称部分は、 $\theta = 13.96^\circ$ の $\Sigma 203$ 粒界(|AAAAB|周期構造)に近く、モデル2の粒界の対称部分は、 $\theta = 30.45^\circ$ の $\Sigma 87$ 粒界(|AABABABAB|周期構造)に近いことが確認できる。また、対称面からのずれを補うために、粒界面に平行な紫色の粒界転位が導入されていることが確認できる。各モデルに対して、せん断ひずみ増分 $\Delta\gamma_{zy} = 0.002$ を与え、共役勾配法によりエネルギーを最小化する。得られる安定配置に対して繰り返しせん断ひずみ $\Delta\gamma_{zy}$ を与え、左側の粒に配置した亀裂より転位を放出させ、転位と粒界の相互作用シミュレーションを実行する。亀裂先端と粒界までの距離はおおよそ40 nmである。なお、ここでは計算効率を上げるために、原子・連続体結合モデルである準連続体法を適用している⁽¹⁸⁾。

図10(c)–図10(j)に各モデルの粒界構造の変化を示す。図10(c) (d)がモデル1, モデル2の最終状態であり、転位や粒界を理解しやすくするために、面心立方構造を有する原子は示していない。図10(e)にモデル1の $\gamma_{zy} = 0.002$ における粒界構造を示す。図中にバーガース回路を示し、黒線は亀裂より侵入する転位のすべり面を示す。これより、初期においてすべり面上に粒界転位が存在していないことが理解できる。その後、図10(f)に示すように $\gamma_{zy} = 0.012$ で亀裂より放出さ

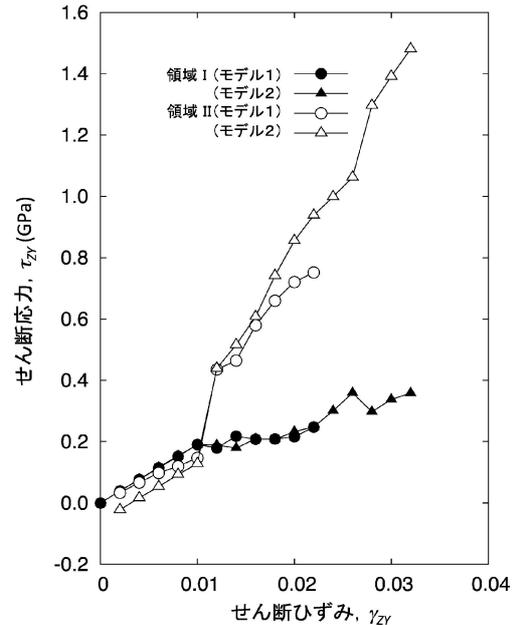


図11 モデル全体と粒界近傍のマクロ・ミクロせん断応力とせん断ひずみの関係。

れた格子転位を一つ吸収し(A_{1-1}^E)、その後、せん断ひずみの増加に伴い侵入した転位 A_{1-1}^E に対して亀裂より放出された格子転位が蓄積し、結果的に、図10(g)に示すように、 A_{1-1}^E と入れ替わるように後続の転位 A_{2-2}^E が粒界に侵入することになる。このような緩和メカニズムによりモデル1の粒界は転位を一つ吸収することが可能である。一方で、モデル2の粒界は、図10(h)に示すように初期配置において侵入する転位のすべり面上に粒界転位(A_{2-2}^E)が存在していることが確認できる。モデル1の結果から推測すると、この転位 A_{2-2}^E に対して亀裂より放出される転位が蓄積すると予測できるが、実際には図10(i)に示すように $\gamma_{zy} = 0.012$ で亀裂より粒界に侵入した転位は、セカンダリ粒界転位 B_{2-1}^E の運動によりすべり面を変更しており、粒界転位構造が変化していることがわかる。また、図10(j)に示すように $\gamma_{zy} = 0.028$ でさらに B_{2-1}^E が粒界内をすべることで2つ目の転位 A_{2-2}^E を吸収していることが理解できる。これらのことから、転位と粒界の相互作用は、局所的な粒界構造に強く影響を受けていることが理解でき、さらにセカンダリ粒界転位の運動も強く影響をしていることが確認できる。ここで注意が必要なことは、今回の解析は静的であるため粒界拡散等のプロセスが生じないことである。そのため、粒界転位のすべり変形が支配的となっているが、実際の有限温度下では拡散現象の影響も考慮する必要がある。

図10(c)に示すような粒界を含むモデル中央部を領域I(巨視的領域)、図10(e)に示すような転位と粒界が相互作用する粒界近傍を領域II(局所的領域)と定義し、各領域のせん断応力 τ_{ZY} の変化を図11に示す。最初の転位が亀裂より発生するまでは、せん断応力とせん断ひずみは同じ傾きで線形関係を示していることが理解できる。その後、 $\gamma_{zy} = 0.012$ にお

