

原子シミュレーションに基づく 力学特性評価と材料設計

都 留 智 仁^{*,**,***}

1. 緒 言

構造材料の強度と延性・靱性はトレードオフの関係があり、力学特性の両立は材料開発の普遍的な課題として多くの努力がなされてきた。材料の力学特性に対する機能向上は、今日まで様々な方法を用いて行われてきたが、その多くが経験的な知見に基づくものである。また、主要元素の物理的性質によってその方法は全く異なるため、包括的な方法は確立されていない。一方で、金属材料における材料強化の指針の多くは、転位運動に基づく古典的描像でよく記述される。転位運動に基づく様々な材料の機能向上に関するアプローチを大きくまとめると、組織制御と合金設計に分けることができ、実用の構造材料では、通常これらの組み合わせることで機能の向上が図られる。最新の加工技術や添加元素の制御によって強度と延性を兼ね備えた材料の開発が行われているが、やはりその多くは経験的な知見に基づいて行われており、新たな機能を持つ材料を戦略的かつ効率的に創成するために、欠陥組織や合金化の影響を非経験的に評価・予測する方法の開発が期待されている。

近年、組織制御による超微細粒金属やナノツイン、合金設計によるゴムメタルやハイエントロピー合金などが開発され、優れた機能が確認されている。これらの材料でも、転位運動に基づく指針が用いられるが、転位を介した特異なナノスケールの機構が積極的に導入されている。例えば、超微細粒金属では、粒内の転位源の代表寸法、および粒界を介した転位生成の活性化などの転位挙動が大きく変化するため⁽¹⁾、

同じ組成の材料でも粗大粒金属と全く異なる変形特性を示す。また、合金化の例として、ゴムメタルやハイエントロピー合金などの高濃度合金において、転位芯領域が大きく拡張したような特異な局所構造を有することが指摘されている。これらの材料では、個々の欠陥の動的挙動が材料のマクロな特性を決定する支配的な因子となるが、構造材料の欠陥挙動に限らず、高度に制御された材料ではナノスケール動的挙動が強度・破壊・摩耗などの力学機能を決定する上で重要な役割を果たす。したがって、特異な材料特性を発現する機構や新たな力学機能の創出する上で、ナノスケールの力学問題を理解することがますます重要になる。原子シミュレーションは、このようなナノスケールの欠陥の基礎的挙動を理解する上で有力なツールであり、大規模分子動力学計算を用いた複数の欠陥構造を有する材料の変形解析や、第一原理計算の枠組みで転位構造を直接解析することが可能になっている。

金属材料の力学問題を対象とした材料内部の欠陥挙動とマクロな力学特性を評価する枠組み、およびその方法の応用例として、前報では第一原理計算に基づく六方最密格子(HCP)を有する合金の変形の特異性について議論した⁽²⁾。本稿では、面心立方格子(FCC)を持つ超微細粒金属の変形機構と、体心立方構造(BCC)を持つ金属の転位運動に関して、大規模原子シミュレーションや第一原理計算によって得られたこれまでの結果の一部を例にあげ、ナノスケールの転位挙動がマクロな力学特性にもたらす影響やその重要性について紹介する。

* (国)日本原子力研究開発機構；研究主幹(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方2-4)

** 京都大学 構造材料元素戦略研究拠点；拠点准教授

*** (国)科学技術振興機構；さきがけ研究者

Evaluation of Mechanical Properties and Materials Design Based on Atomistic Simulations; Tomohito Tsuru^{*,**,*} (*Nuclear Science and Engineering Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Ibaraki. **Elements Strategy Initiative for Structural Materials (ESISM), Kyoto University, Kyoto. ***PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Kawaguchi)

Keywords: *materials design, mechanics of materials, dislocation core, atomistic simulations, first-principles*

2020年8月24日受理[doi:10.2320/materia.60.25]

2. 大規模原子シミュレーションを用いた超微細粒 FCC 金属の変形挙動

超微細粒金属は、一般に巨大ひずみ加工を用いて形成される結晶粒系が $1\ \mu\text{m}$ 以下の金属材料として定義される。材料中の粒界の体積率は、粒径が数 μm の通常の粗大粒金属では非常に小さいが、超微細粒金属のような粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下になると急激に増加し、その影響が無視できなくなる。例えば、同じ組成でもこのような内部構造の変化によって、従来の Hall-Petch 関係を越えた強度の向上⁽²⁾や Bauschinger 効果⁽³⁾、一部の材料では引張/圧縮異方性⁽⁴⁾が生じることが知られている。通常の粗大粒材料の変形を原子モデルによる計算で再現することは困難であるが、超微細粒金属のように粒径がサブミクロンになると原子シミュレーションで直接解析が可能になり、計算の観点からは好都合である。ここで問題となるのが、実際の材料の特徴を捉えるように原子モデルを構築することである。多結晶の原子モデルは、一般に Voronoi 多面体を用いて再現され、空間上にランダムに配置した点から Voronoi 多面体を構成し、それぞれの多面体にさらにランダムなオイラー角を与えて結晶方位の異なる粒を持つモデルが作成される。通常の変形加工によって得られた材料は、粒の形状や方位に偏りがあるがモデル材料としてはランダムに与えたもので本質を捉えることができる。しかし、このようにして得られたモデルの変形から得られた臨界応力は、粒界すべりが生じないような結晶粒サイズになると、実験結果と異なり結晶粒サイズにあまり依存せずに非常に高い応力を示す。これは、実際の材料に存在している結晶粒内の転位源が存在しないため、転位運動などの降伏に関する現象が粒界からしか生じないためである。そこで、粒径より小さな長さの転位双極子を粒の内部に与えたモデル金属を考えることで、実際の材料の内部構造を模擬するとともに転位密度の影響を評価することが可能となる。結晶粒サイズを $140 a_0$ として 15 個の結晶粒をもつような場合を考えると、約 2 億原子のモデルとなる。このような大きなモデルの解析には並列解析が必要であり、最近では並列計算が可能な優れた汎用コードが使用可能になっているが、本研究では入出力と解析を並列化した独自のハイブリッドコードを用いて解析を行った。ここでは、超微細粒材料の引張/圧縮異方性について行った結果を示す。

実験では引張/圧縮で異方性を示さない Cu と明確な異方性を示す Al を対象とし、温度 $0\ \text{K}$ において、粒の内部に転位源を含む粒径が $100 a_0$ の多結晶モデルに対して引張と圧縮を与えた際の応力-ひずみ関係を図 1 に示す。ここで、 ρ は転位密度を表し、無欠陥から高転位密度の場合までを示している。以降の議論を簡単にするため、最大応力を降伏応力と定義すると、全ての場合で、転位密度が高い場合に降伏応力が小さく、転位密度が低くなるにつれて大きくなる。これは、前述したように粒内の転位源が粒界からの塑性変形よりも優先して活動するためである。引張と圧縮の際の降伏応力

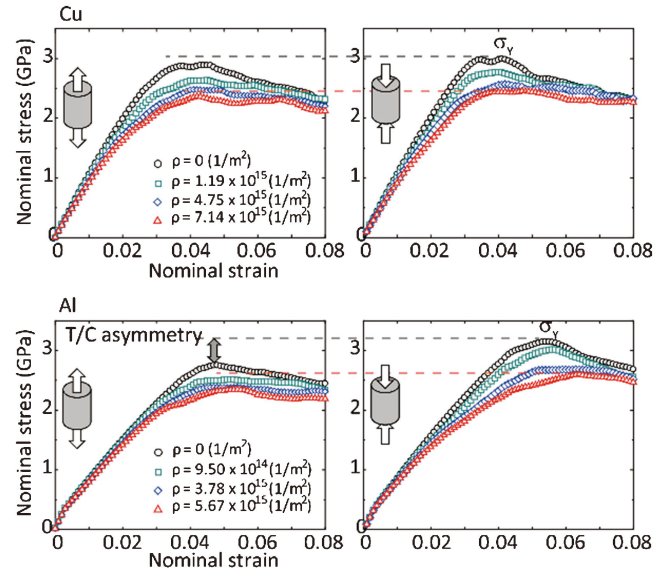


図 1 超微細粒 Cu と Al の引張と圧縮変形時の応力-ひずみ関係。(オンラインカラー)

を比較すると、引張の降伏応力が圧縮のものより小さくなる引張/圧縮異方性が確認されるが、その度合いは転位密度が小さいものほど大きくなる。さらに、Cu よりも Al が顕著に見られることがわかり、実験と同様の傾向を示すことが確認される。この違いがどこから生じるのかを考えると、まず Cu と Al の積層欠陥(SF)エネルギーの大きさの違いが想起されるが、SF エネルギーの違いがなぜ引張/圧縮異方性の相違を生むのかを直接説明するのは困難である。そこで、SF エネルギーによって決定される転位構造に着目する。SF エネルギーは外部負荷に依存して変化することがわかっており⁽⁵⁾、超微細粒金属のように降伏応力が大きい場合には、その影響が顕著に表れるようになると思われる。

そこで、Cu と Al に対して、埋め込み原子法によるポテンシャルを用いて、例としてすべり面に垂直な方向の応力を $-3\ \text{GPa}$ (圧縮) \sim $+3\ \text{GPa}$ (引張) まで変化させた際の一般化 SF エネルギーを図 2 に示している。図から、Cu では SF エネルギーの応力依存性が小さい一方、Al では大きく変化することがわかる。このような SF エネルギーの違いが転位構造やマクロな力学特性に与える影響を検討するため、準離散変分 Peierls-Nabarro モデル⁽⁶⁾を応用して、このような外部負荷が与えられた際の転位芯の状態を評価した。PN モデルの枠組みでは、転位のエネルギーは微小な転位セグメント群の変位の汎関数で記述され、外部負荷の仕事がない場合に対して以下のように表される。

$$U_{\text{tot}}[\rho(x)] = U_{\text{elastic}} + U_{\text{misfit}} \quad (1)$$

$$U_{\text{misfit}} = \sum_i \Delta xy_{3d}(\delta_i) \quad (2)$$

ここで、 U_{elastic} は弾性エネルギーの寄与を表し、エネルギー係数と呼ばれる弾性特性で記述される。 U_{misfit} はすべり面間の変位によって生じるミスフィットエネルギーを表し、任意の変位状態における SF エネルギーで記述される。ここで、

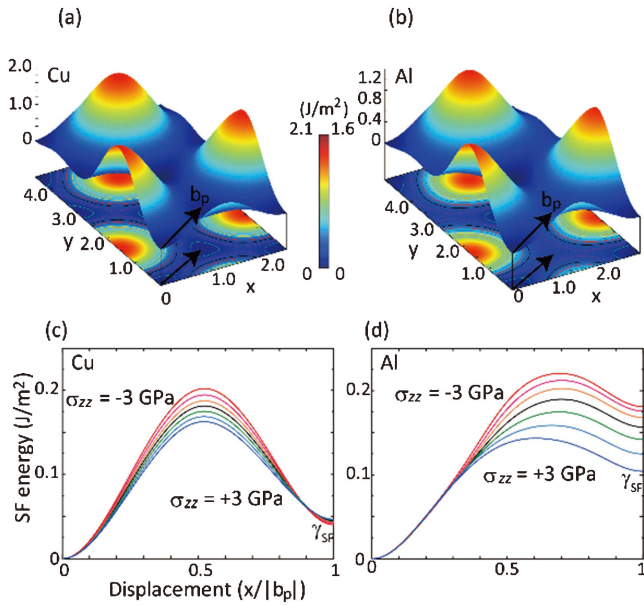


図2 CuとAlの積層欠陥エネルギー。(a) γ 表面と(b)外部応力に依存した積層欠陥エネルギー。(オンラインカラー)

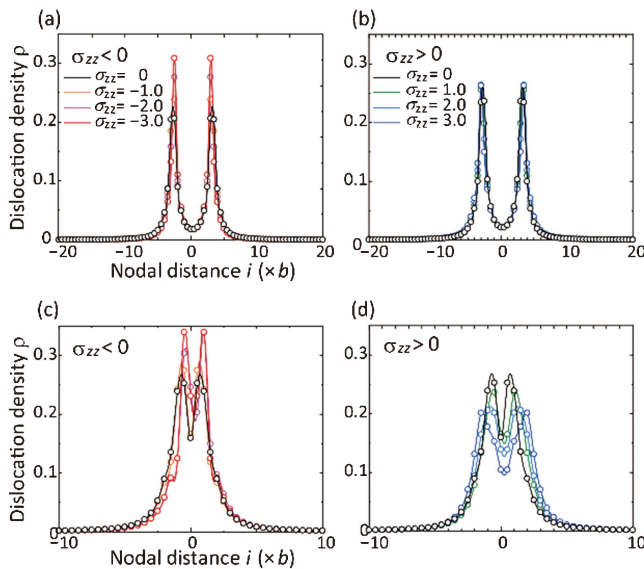


図3 分散変分PNモデルによるCuとAlの転位芯構造。(オンラインカラー)

外部負荷として、すべり面に垂直な方向の応力が与えられた際の図2(a)のようなエネルギー表面を与えることによって、転位セグメントがすべり面に平行な方向の任意の位置に存在する場合のエネルギーを記述する。このエネルギー汎関数を数値的に変分することによって、安定な転位芯構造を予測することができ、応力が負荷された状態の解析結果を図3に示す。Cuでは、よく知られているように転位は大きく拡張することが確認され、拡張の程度は負荷応力に依存しないことがわかる。Alでは、無負荷状態と圧縮下では転位がほとんど拡張しない完全転位に近い形で存在している一方、引張応力が大きくなるにつれてSFエネルギーの低下によって

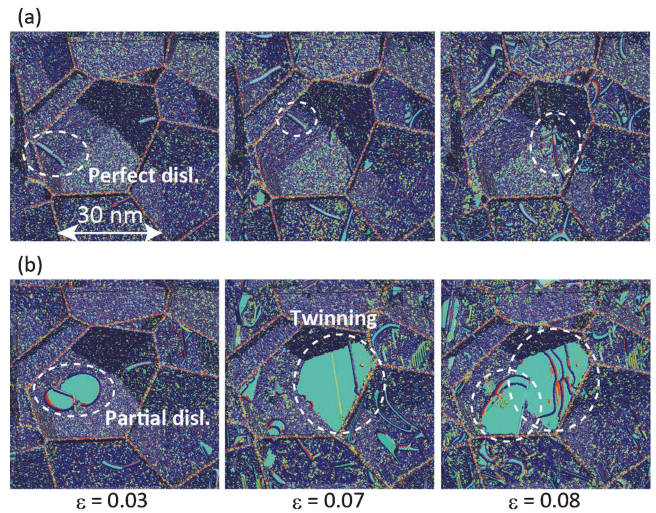


図4 超微細粒Alの圧縮と引張変形時の転位生成。(オンラインカラー)

Alでも拡張した転位構造をとるようになることがわかった。最後に、前述の大規模原子シミュレーションによって得られたAlの場合の引張と圧縮の際の内部の欠陥構造を図4示す。図4(a)の圧縮では完全転位に近い形で粒界から転位の生成が見られる一方、図4(b)の引張では通常の粗大粒と異なり、大きく拡張した転位が生成されることが確認される。これは、転位の拡張が容易になることによって、粒界から部分転位が先行して生じるようになるためであり、その際の臨界応力は完全転位の場合より小さくなる。以上のことから、超微細粒金属のように応力レベルが大きくなると、負荷応力の影響でSFエネルギーが変化し、その結果、転位の安定構造が変化し、その影響が顕著なAlにおいて引張/圧縮異性を生じる要因となることが明らかになった⁽⁷⁾。このように、FCC金属では、SFエネルギーが双晶形成や転位挙動に重要な役割を果たし、マクロな力学特性に大きな影響を及ぼす。そのため、微細粒化や合金設計において、SFエネルギーを変化させるような自由度を制御して材料を設計することが、マクロな力学特性を積極的に変化させる上で重要になると考えられる。

3. BCC合金の転位構造と運動

BCC金属では、一般にらせん転位のPeierls応力が刃状転位のものと比べて数桁も大きくなるため、マクロな力学特性は一般にらせん転位の運動によって決定される。また、BCC合金の降伏応力は、温度やひずみ速度に依存した挙動を示す熱活性化過程によって記述されることがわかっている。しかし、合金元素を加えた際の影響は、複雑な温度依存性を示すことに加えて、マトリクス元素と添加される元素によって全く異なるため、十分な理解はなされていない。ここでは、合金元素の役割を理解するために、タングステン(W)の転位芯構造に対する第一原理計算を応用した例を紹介する。第一原理計算の枠組みで転位の計算を行うために、

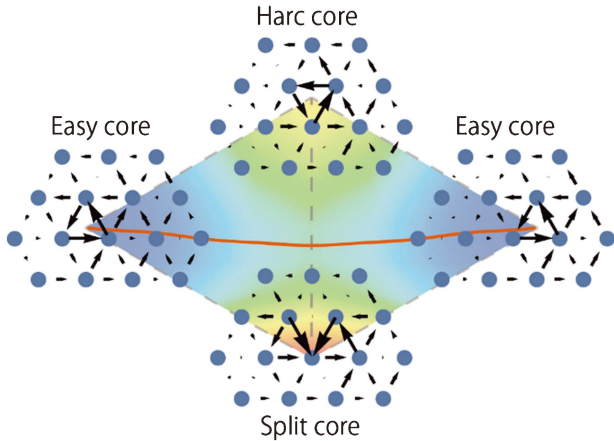


図5 らせん転位の2次元運動のエネルギープロファイルと特徴的な転位芯構造。(オンラインカラー)

転位構造のモデルは、前報⁽¹⁾で示したような線形弾性論を用いた変位場を与えた周期境界中の四重極子配置を考え、 $b = a_0/2\langle 111 \rangle$ のBurgersベクトルをもつらせん転位を導入する。第一原理計算を用いて任意の位置のエネルギーを計算した結果を図5に示す。ここで、Differential displacement (DD)ベクトルを用いたらせん転位の局所的な変位から転位芯構造を可視化している。BCCにおけるらせん転位の最安定の転位芯はEasy coreと呼ばれる状態であり、Split coreとHard coreでそれぞれ極大点ととり、Split coreで最大となる。二つのEasy coreを結ぶ最小エネルギー経路を朱色の線で示しており、Split coreとHard coreの間の鞍点がPeierlsポテンシャルに相当する。このPeierlsポテンシャルは理想的に直線の転位が運動する際のエネルギーであるが、実際のBCC金属の転位は示すキンク機構によって運動する。キンク機構を直接第一原理計算から解析することは困難であるため、次式の線張力モデルを用いて転位運動を記述する。

$$W_{LT}(\mathbf{X}_i, \sigma_{yz}) = b \sum_i \left[V_p^i(\mathbf{X}_i) - \sigma_{yz} b \mathbf{X}_i + \frac{\Gamma^i}{2b^2} (\mathbf{X}_{i+1} - \mathbf{X}_i)^2 \right] \quad (3)$$

ここで、らせん転位の全エネルギーは、任意の位置 \mathbf{X}_i にある転位セグメントに対するエネルギーとして与えられ、Peierlsポテンシャル、負荷応力、線張力によって表される。第一原理計算から得られたPeierlsポテンシャルと線張力の係数を用いて、キンク機構による転位運動を再現した。解析の詳細は省略するが、Nudged elastic band (NEB)法⁽⁸⁾を線張力モデルの自由度に対応させた最適化手法を用いて、直線転位が一周分移動する間の最小エネルギー経路を式(3)の転位のエネルギー汎関数を用いて最適化したものを図6に示す。このような方法で、転位配置に従ってエネルギーを記述することで、キンク機構における活性化エネルギーを評価することができる。なお、式(3)右辺の第1項と第2項からキンク形成に必要なエネルギーは負荷応力に依存して線形的に変化することを示しており、応力の依存性を表現できる。また、このようなキンク機構は温度に依存した熱活性

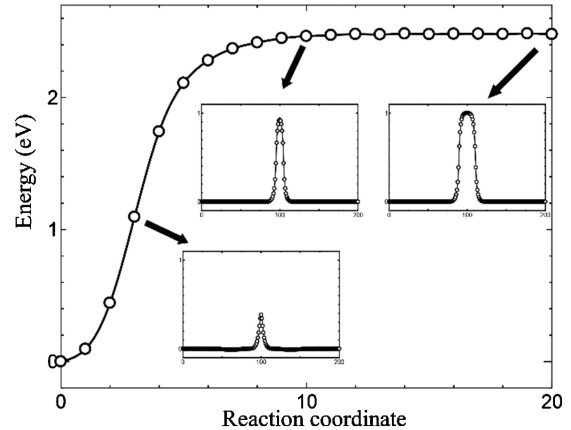


図6 第一原理計算と線張力モデルによるキンク形成過程。

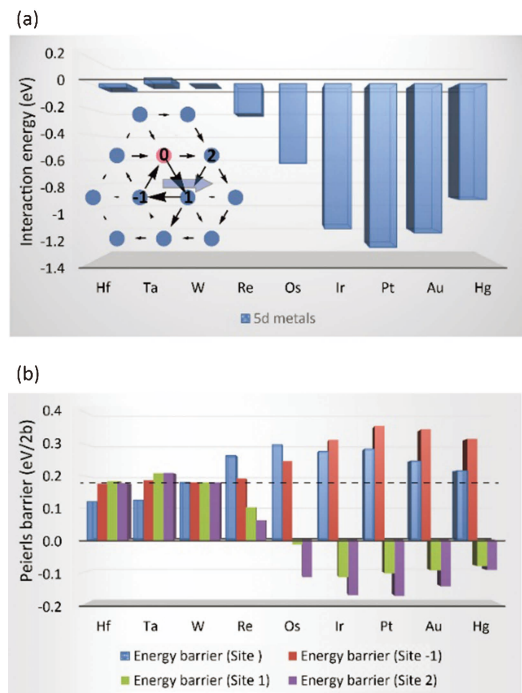


図7 第一原理計算による転位と合金元素の関係。(a) 相互作用エネルギーと(b) 転位運動のエネルギー障壁。(オンラインカラー)

化過程であり、温度に依存して転位の2次元運動を許容した解析手法を検討している。

合金化によるマクロな力学特性は、合金元素が転位芯構造や運動にどのように影響するのかを評価することによって理解することができる。ここでは、最も基礎的な特性として、合金元素が存在する際の転位芯との相互作用と前述の鞍点のエネルギーがどのように変化するかを検討する。図7にWのらせん転位近傍に第6周期の遷移金属が存在する際の、転位と合金元素の相互作用エネルギーと鞍点のエネルギー変化を示す。図7(a)から、相互作用エネルギーは、5d電子の状態の変化によって大きく、かつ系統的に変化することがわかる。具体的に、d電子の少ないHf, Taは相互作用が非常

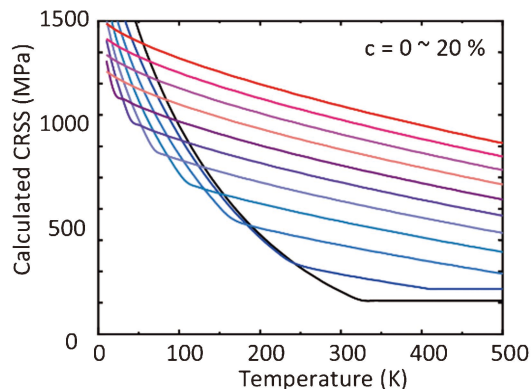


図8 転位運動の熱活性化過程に基づくCRSSの評価。(オンラインカラー)

に小さく、 d 電子の多い元素では強い引力相互作用を持つ。また、この引力相互作用によって、図7(b)の転位運動のPeierlsポテンシャルは低下することが確認される。負の値は引力相互作用がPeierls障壁より大きくなり、転位と合金元素が自発的に吸着することに対応している。

前述のようにBCC合金のらせん転位の運動は熱活性化過程であることを考慮して、マクロな力学特性と関連付けることができる⁽⁹⁾。第一原理計算による活性化エネルギーに関する基礎的な特性を用いて、合金元素の例としてRe濃度を変化させた際の温度とCRSSの関係を図8に示した。図から、古典的な強化理論では考慮することが困難な、濃度と温度によって複雑に変化するCRSSを再現できることが確認できる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。なお、合金元素の原子半径差が小さいにもかかわらず、元素の違いによって系統的な変化を生じるのは、BCC金属の転位と合金元素は力学的な相互作用に比べて電子の結合による影響が支配的であるためであると考えられる。このような化学的な相互作用は、古典的な強化理論では考慮することができないため、BCC合金の力学特性の理解にはとりわけ、電子結合を考慮した議論が必要であることを示唆している。これは、逆に言えば、基礎的な特性を電子論的解析によって評価することで、合金化によるマクロな力学特性を予測することが可能であることを示している。計算科学のみの情報から材料設計を行うためには多くの問題が残っているが、このような取り組みが、非経験的な知見に基づく実用的な材料設計の一助となることを期待する。

4. まとめ

本稿では、金属材料の力学問題を対象とした材料内部の欠陥挙動とマクロな力学特性を評価する枠組みと応用として、原子・電子シミュレーションを用いたFCC構造を持つ超微細粒金属の特異な変形機構と、BCC構造を持つ金属の転位運動に関する研究について紹介した。大規模原子シミュレーションによって、サブミクロンスケールで生じる欠陥の発展挙動を捉えることが可能になり、超微細粒材料において観察される特異な強化機構や引張/圧縮異方性が、微細粒化によ

って粒内転位の運動から粒界からの転位生成へ変化することによって生じることを明らかにした。また、第一原理計算の枠組みで転位芯構造を直接解析することで、転位運動にもたらず合金元素影響を電子結合から理解することが可能になった。このようなナノスケールの欠陥挙動は、高度に組織制御された最新の材料の力学特性に支配的な影響を及ぼすことから、電子状態に基づき欠陥の素過程を捉え、それらの基礎的な特性からマクロな力学特性につなげるための力学体系が、計算科学に基づく材料設計においてますます重要な役割を果たすと考えられる。

本研究の一部は、JST さきがけ (JPMJPR1998)、JST CREST (JPMJCR1995)、JSPS 科研費 (19K04993, 18H05453, 19K05338)、軽金属奨励会 (研究補助金) の助成、および原子力機構の大型計算機 ICEX の支援を受けて行われたものである。また、BCC構造の転位芯構造を始めにあたり、先行して研究を進められていた物質・材料研究機構 譯田真人 博士、原子力機構 板倉充洋 博士、大阪大学 尾方成信 教授に多くの助言をいただいた。ここに深く感謝の意を表す。

文 献

- (1) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito and Y. Minamino: *Scr. Mater.*, **47** (2002), 893–899.
- (2) 都留智仁：まてりあ, **56**(2017), 5–13.
- (3) M. Haouaoui, I. Karaman and H. J. Maier: *Acta Mater.*, **54** (2006), 5477–5488.
- (4) J. E. Carsley, A. Fisher, W. W. Milligan and E. C. Aifantis: *Metall. Mater. Trans. A*, **29**(1998), 2261–2271.
- (5) S. Ogata, J. Li and S. Yip: *Science*, **298**(2002), 807–811.
- (6) V. V. Bulatov and E. Kaxiras: *Phys. Rev. Lett.*, **78**(1997), 4221–4224.
- (7) T. Tsuru: *Phys. Rev. Mater.*, **1**(2017), 033604.
- (8) G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jonsson: *J. Chem. Phys.*, **113**(2000), 9901–9904.
- (9) A. S. Argon: *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity*, Oxford Series on Materials Modelling (Oxford University Press, 2007).
- (10) M. Wakeda, T. Tsuru, M. Kohyama, T. Ozaki, H. Sawada, M. Itakura and S. Ogata: *Acta Mater.*, **131**(2017), 445–456.
- (11) T. Tsuru, M. Wakeda, T. Suzudo, M. Itakura and S. Ogata: *J. Appl. Phys.*, **127**(2020), 025101.



都留智仁

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2006年10月 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了

主な略歴
2006年11月～2007年3月 大阪大学大学院工学研究科 日本学術振興会 PD
2013年2月～2014年8月 カリフォルニア大学バークレー校 客員研究員
2008年3月～ 現職

2019年10月～ さきがけ「ナノ力学」研究者兼職
専門分野：計算材料力学
◎金属材料の欠陥構造と力学特性に関する計算科学研究に従事。

大規模原子シミュレーションや第一原理計算による欠陥構造解析を中心に活動。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★