

α -Ti における酸素偏析した双晶境界と すべりの相互作用

宮澤 直己*

1. 緒 言

Ti 合金は高い比強度や耐食性など優れた特性を多く備え、航空宇宙分野や自動車、生体材料など幅広い用途で利用されている。なかでも α -Ti は HCP 構造を有し、室温ではすべり変形に加えて双晶変形が主要な塑性変形モードである。従ってすべり-双晶境界の相互作用は α -Ti の塑性変形に際して必然的に生じ、力学特性を支配する一因となる。例えば双晶境界はすべりの障壁となり、加工硬化の原因となる⁽¹⁾ほか、双晶成長や二次双晶の形成の原因となる⁽²⁾⁽³⁾ことが知られている。特に分子動力学法 (Molecular Dynamics; MD) を用いた原子スケールの解析によって、すべり-双晶境界の相互作用の結果(1)双晶境界を超えてすべり伝達される、(2)双晶転位が形成される、あるいは(3)交差すべりを通じてすべりが母相に反射されるといった様々な反応パターンが明らかにされており、HCP 金属の微視的塑性変形機構の理解に貢献してきた⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

酸素をはじめとする格子間原子は、 α -Ti のすべり変形および双晶変形に影響することで強力な強化効果をもたらすことが知られている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。Ti-O 合金の特徴的な塑性変形機構に、活動するすべり系の変化が挙げられる。室温下での α -Ti の主たるすべり系は柱面 $\langle a \rangle$ すべりであり、底面および錐面すべりは柱面すべりに比べ観察され難いが、Ti-O 合金では錐面 $\langle a \rangle$ すべりが活性化することが知られている⁽⁸⁾。また Ti-O 合金では双晶変形が抑制されるという報告があり、変形速度に依存して双晶の厚みが変化することが知られている⁽⁹⁾。また Ti-O 合金の力学特性は単に酸素の固溶量だけではなく、偏析状態にも依存することが示唆されている⁽¹⁰⁾。さらに酸素は双晶境界への偏析が安定であることも指摘され

ている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。従って双晶境界への酸素偏析がすべり変形・双晶変形に及ぼす影響を調べることは、酸素による強化機構を理解するうえでの重要な手掛かりとなる。

一方、固溶酸素が α -Ti のすべり・双晶変形に及ぼす影響についての微視的機構は、主に第一原理計算による検討⁽¹¹⁾⁽¹²⁾を中心に進められてきた。例えば酸素が偏析した双晶境界のエネルギー的安定性などが議論されてきたが、第一原理計算を用いてすべり変形や双晶変形のダイナミクスを扱うことは計算コストの観点から一般には困難である。そこで本稿では MD シミュレーションを用いて、酸素偏析した α -Ti の $\{10\bar{1}2\}$ および $\{10\bar{1}1\}$ 双晶境界とすべりの相互作用について検討した結果を説明する⁽¹³⁾。なお $\{10\bar{1}1\}$ 双晶は α -Ti では主に高温条件下で観察される双晶であるが、本シミュレーションでは様々なパターンを比較するために検討した。検討の結果、双晶境界に偏析した酸素は偏析サイトや固溶量に応じて交差すべりや双晶成長の抑制を引き起こすことが分かった。これらの転位反応パターンを先行研究で得られている実験結果と比較しつつ、反応が生じた機構について詳述する。

2. 計 算 方 法

分子動力学計算は米エネルギー省サンディア国立研究所が提供する古典分子動力学プログラム LAMMPS を用いて実行した⁽¹⁴⁾。 α -Ti の $\{10\bar{1}2\}$ および $\{10\bar{1}1\}$ 双晶と、複数の柱面らせん $\langle a \rangle$ 転位を含む計算セルを構築して検討を行った。計算セルのサイズは $\{10\bar{1}2\}$ および $\{10\bar{1}1\}$ 双晶について母相の x ($//[1\bar{2}10]$)、 y ($//[0001]$) および z ($//[01\bar{1}0]$) 方向にそれぞれ約 $3.0 \times 70.0 \times 30.0$ および $3.0 \times 100.0 \times 30.0$ nm³ とした。計算セルに外部からせん断応力を負荷することで転位をすべり運動させ、双晶境界と相互作用させることで転位反応

* 京都大学大学院エネルギー科学研究科; 助教 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)
Slip-twin Boundary Interactions for Oxygen-segregated Twin Boundary in α -Ti; Naoki Miyazawa (Graduate School of Energy Science, Department of Energy Science and Technology, Kyoto University, Kyoto)
Keywords: molecular dynamics, twin boundary, segregation, cross slip, α -Ti
2023年6月19日受理[doi:10.2320/materia.62.652]

とそれに必要な外部応力を計算した．全てのシミュレーションにおいて温度は 5 K に設定して計算を行い，材料を構成する Ti 原子間および Ti-O 原子間の相互作用を計算する原子間ポテンシャルには MEAM (Modified Embedded Atom Method) ポテンシャル⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾を用いた．この MEAM ポテンシャルと第一原理計算によって計算された弾性率の偏差は 13% と低く，良い精度を示す．時間発展における刻み幅は 1 fs に設定した．

具体的な計算手順は，まず転位を含まないセルについて温度一定の条件下で 500 ps の緩和計算を行い，エネルギー的に安定な双晶境界の界面原子構造を得た．次に，計算セルに柱面らせん $\langle a \rangle$ 転位を導入し，再度 500 ps の安定化計算を行った．安定化計算に際しては計算セルの上下端の原子位置を固定して計算を行った．その後，計算セルの下端の原子を固定したまま，上端の原子にせん断応力を少なくとも 100 ps 毎に 50 MPa ずつ増加させながら，最大で 1,000 MPa に達するまで加えた．応力増加に際しては，系のポテンシャルエネルギー変化を計測し，エネルギーが十分に安定したことを確認した後に増加させた．

固溶酸素がすべりと双晶境界の相互作用に与える影響について調べるため，酸素を固溶させない場合(純 Ti モデル)，双晶境界近傍の八面体サイトに酸素を偏析させた場合(偏析モデル)，およびセルに含まれるあらゆる八面体サイトにランダムに固溶させた場合(ランダム固溶モデル)のモデルをそれぞれ構築して検討を行った．なお，第一原理計算を用いた先行研究によれば双晶境界に偏析した場合がエネルギー的には最も安定である⁽¹¹⁾⁽¹²⁾．偏析モデルについては双晶境界近傍に位置する様々な八面体固溶サイト(図 1)に酸素を固溶さ

せ，偏析サイトの違いによる影響についても調べた．また，一部の偏析サイトについては図 1 の x 方向の酸素原子数を変化させることで濃度の影響について調べた．各サイトのエネルギー的安定性を意味する偏析エネルギーは，以下の式を用いて計算される．

$$\Delta E_{\text{seg}} = \frac{E_{\text{twin}} - E_{\text{bulk}}}{m}, \quad (1)$$

ここで， ΔE_{seg} は偏析エネルギー， E_{twin} は酸素が双晶を含む計算セルに固溶した場合のポテンシャルエネルギー， E_{bulk} は酸素が双晶を含まない計算セルに固溶した場合のポテンシャルエネルギー，および m は固溶している酸素の原子数である．計算の結果， $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のサイト O-1 における偏析エネルギーは -0.0395 eV/atom， $\{10\bar{1}1\}$ 双晶ではサイト O-2 において -0.092 eV/atom と計算された．これらの値は第一原理計算による値⁽¹¹⁾⁽¹²⁾と良く合致している．

計算結果の可視化には OVITO⁽¹⁷⁾を利用した．また一部の計算結果は原子の属する結晶構造を元に色分けする最近接解析⁽¹⁸⁾を利用して可視化を行い，その際赤，緑および白色の原子はそれぞれ HCP，FCC およびそのいずれにも属さない原子を示す．

3. 計算結果

Ti-O 合金のすべり-双晶境界相互作用について，双晶の種類，固溶させる酸素の濃度，および固溶サイトに応じて様々な転位反応パターンが生じた．ここでは得られた転位反応パターンについて詳述する．

(1) $\{10\bar{1}2\}$ 双晶境界の反応パターン①：すべり伝達

多くの $\{10\bar{1}2\}$ 双晶モデルでは転位が双晶界面を乗り越えてすべり運動を継続するすべり伝達パターンが観察された．これは純 Ti，偏析モデル(低濃度，0.0185 at%)，およびランダムに固溶モデルにおいて確認された．図 2 に，純 Ti の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶と柱面らせん $\langle a \rangle$ 転位の相互作用を計算した結果を示す．一つ目の転位は双晶境界に吸収された後，二つ目の転位との反発相互作用によって双晶内に押し出され，双晶の底面上を部分転位としてすべった(図 2(c))．なお，柱面すべりではなく底面すべりとして放出された理由は RSS に起因する．転位反応は以下の式を用いて表される．

$$\frac{a}{3} [\bar{1}210] \rightarrow \frac{a}{3} [0\bar{1}10] + \frac{a}{3} [1\bar{1}00] \quad (2)$$

HCP 金属の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶におけるすべり伝達は，先行研究の MD シミュレーションや TEM 観察⁽¹⁹⁾においても報告がある．また酸素を低い濃度(0.0185 at%)で偏析させた場合，およびランダム固溶させた場合についても同様にすべり伝達が生じたが，これらのモデルにおけるすべり伝達に必要な外部応力は純 Ti に比べてやや高い傾向にあった．なおランダム固溶モデルにおける酸素の濃度は 0.147 at% であり，後述する高濃度のモデルと同程度である．

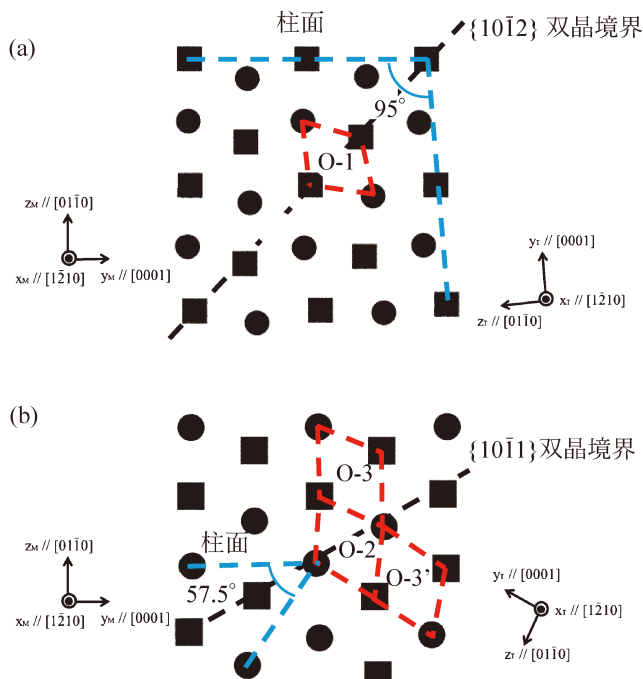


図 1 双晶境界近傍の八面体サイト，(a) $\{10\bar{1}2\}$ 及び (b) $\{10\bar{1}1\}$ 双晶境界．(オンラインカラー)

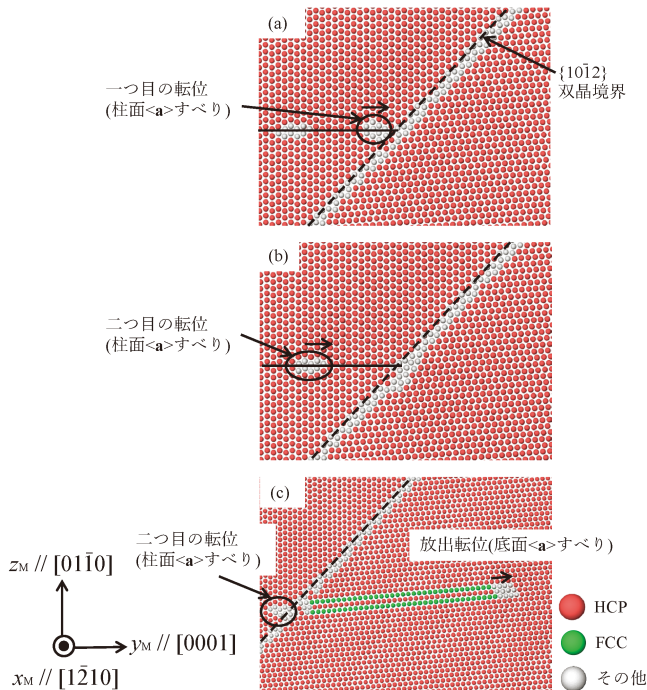


図2 (a)–(c) 純 Ti{10 $\bar{1}$ 2} 双晶境界とすべりの相互作用の計算結果. (オンラインカラー)

(2) {10 $\bar{1}$ 2} 双晶境界の反応パターン②：交差すべり

酸素を双晶界面に高い濃度で偏析させたいくつかのモデルについては、双晶境界近傍で転位が交差すべりする反応パターンが観察された。図3に、酸素を高い濃度で双晶界面に偏析させたモデル(濃度 0.0544 at%)の結果を示す。一つ目の転位が双晶境界に吸収された後、二つ目の転位との反発相互作用によって粒内から底面<a>すべりとして母相へと放出された。放出された底面<a>すべりは直後に外部応力 σ_{xz} に従って柱面<a>すべりとして再度交差すべりし、固定端に達するまで底面→柱面の交差すべりを繰り返しながら双晶境界に沿ってすべり運動した(図3(b), (c))。類似の現象として、ピン止めされた柱面<a>すべりが短い距離の底面すべりを起こし、再度柱面をすべる locking–unlocking メカニズムが知られている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

次に、酸素をさらに高い濃度(0.169 at%)で固溶させた偏析モデルでは、錘面<a>すべりとしての交差すべりが生じた(図4)。一つ目の柱面<a>すべりが双晶境界に吸収された後、二つ目の柱面<a>すべりが吸収転位によって形成された応力場を避けるようにして錘面<a>すべりとして交差すべりし、双晶境界に吸収された(図4(d)–(g))。その後外部応力が 1,000 MPa を超えても二つの<a>転位は双晶境界から放出されなかった。なお Ti–O 合金において、粒界近傍などで錘面<a>すべりなどの交差すべりが活性化することは実験的にも報告されており⁽²⁰⁾、本シミュレーションの結果は双晶境界が交差すべりの活性化に寄与している可能性を示している。

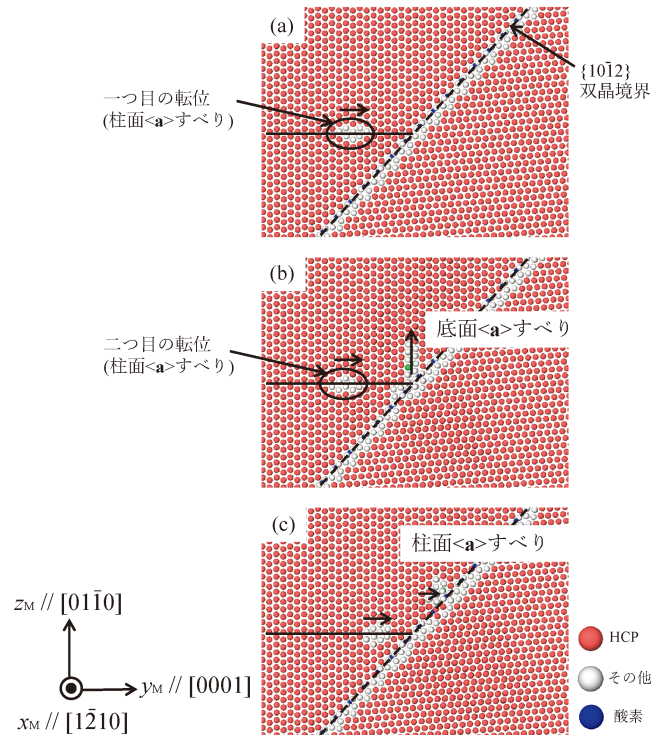


図3 (a)–(c) Ti–O合金(濃度 0.0544 at%) {10 $\bar{1}$ 2} 双晶境界とすべりの相互作用の計算結果. (オンラインカラー)

(3) {10 $\bar{1}$ 1} 双晶境界の反応パターン：双晶転位の形成

{10 $\bar{1}$ 1} 双晶と柱面らせん<a>転位の相互作用においては、全てのモデルにおいて双晶転位ペアとステップの形成がなされた。図5に純 Ti の結果を示す。柱面らせん<a>転位が {10 $\bar{1}$ 1} 双晶境界と相互作用した結果、二つの双晶転位ペアと $2d_{\{10\bar{1}1\}}$ の高さからなるステップが母相側に形成され、双晶転位が双晶境界に沿って運動することで双晶成長が生じた(図5(b))。形成された界面転位のバーガスベクトルは双晶境界周りにバーガス回路を描くことで特定することができ、母相側の回路の合計 $t(\lambda)$ と双晶側の回路の合計 $t(\mu)$ の差によって以下の式で与えられる⁽²¹⁾⁽²²⁾。

$$\mathbf{b} = t(\lambda) - Pt(\mu) \quad (3)$$

ここで P は母相と双晶の間の座標系に関連する変換であり、{10 $\bar{1}$ 1} 双晶に対して、

$$P = \frac{1}{A^2 + 2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2A^2 & -2A \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 2A^2 & 0 & 1 & 2A \\ -2A & 0 & 2A & 2A^2 - 1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

で与えられる。ここで $A = c/a\sqrt{2/3}$ である。式(3)(4)によって得られる先頭および後続転位のバーガスベクトル $\mathbf{b}_{tw}$ はそれぞれ、

$$\mathbf{b}_{tw} = a \left[\frac{-4A^2 + 4}{3(1 + 2A^2)} \frac{1 + 2A^2}{3(1 + 2A^2)} \frac{2A^2 - 5}{3(1 + 2A^2)} \frac{6A^2 - 9}{3(1 + 2A^2)} \right] \quad (5)$$

および

$$\mathbf{b}_{tw} = a \left[\frac{2A^2 - 5}{3(1 + 2A^2)} \frac{1 + 2A^2}{3(1 + 2A^2)} \frac{-4A^2 + 4}{3(1 + 2A^2)} \frac{-6A^2 + 9}{3(1 + 2A^2)} \right], \quad (6)$$

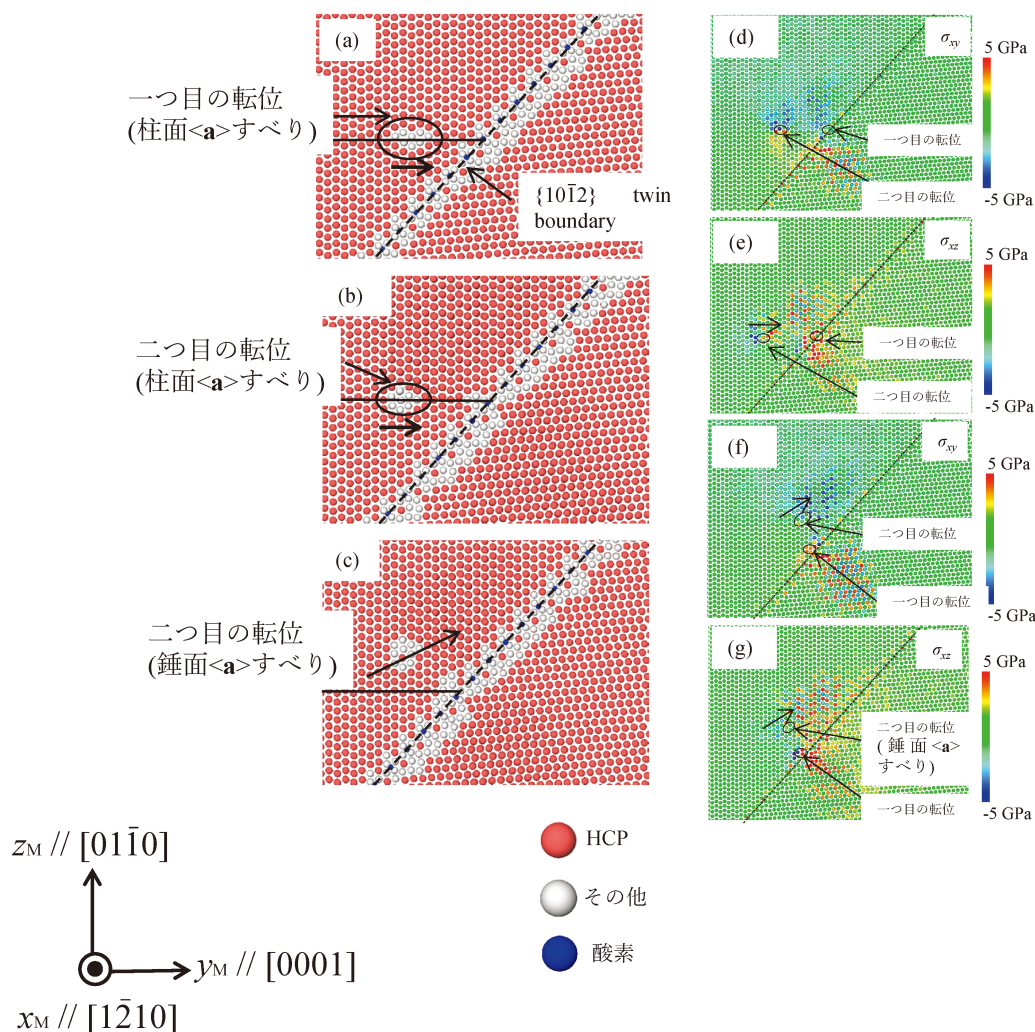


図4 (a)–(c) Ti–O 合金(濃度 0.169 at%) $\{10\bar{1}2\}$ 双晶境界とすべりの相互作用の計算結果, (d)–(g) 転位反応前後の応力分布。(オンラインカラー)

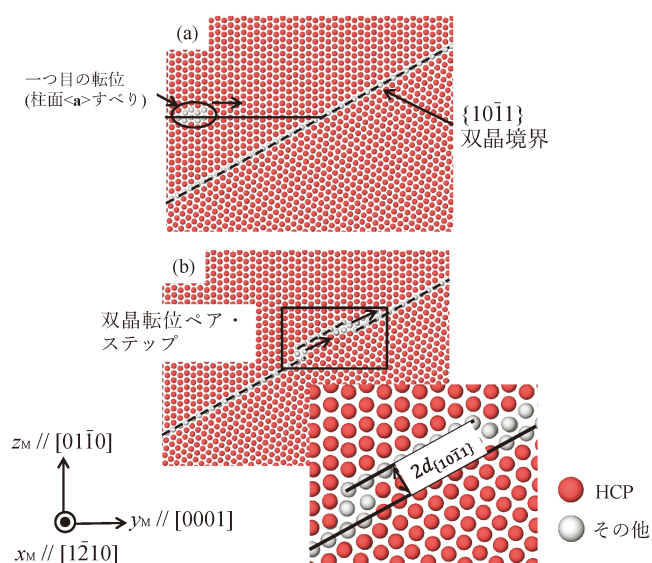


図5 (a)–(b) 純 Ti $\{10\bar{1}1\}$ 双晶境界とすべりの相互作用の計算結果。(オンラインカラー)

と記述される。

多くの $\{10\bar{1}1\}$ 双晶モデルにおいて, 双晶転位とステップは母相内に形成された。一方, 酸素を母相側の O–3 サイト(図1)に偏析させた場合についてのみ, 双晶転位ペアとステップは双晶内に形成された(図6)。また, その際に双晶転位を形成するために必要な外部応力は 900 MPa と, 酸素を双晶側(サイト O–3', 図1)に同じ濃度で偏析させた場合(= 200 MPa)と比べて著しく高い外部応力を必要とした。

4. 考 察

(1) $\{10\bar{1}2\}$ 双晶境界とすべりの相互作用を決定する要因

$\{10\bar{1}2\}$ 双晶ではすべり伝達が生じるパターンと母相内で交差すべりが生じるパターンが生じた。ここでは, 両反応パターンの違いが見られた原因について説明する。

すべり–双晶境界の相互作用に際しては, 必然的に局所的な原子の再配列が生じるため, すべり伝達の容易さは再配列の生じやすさに強く依存すると考えられる。実際, 境界のす

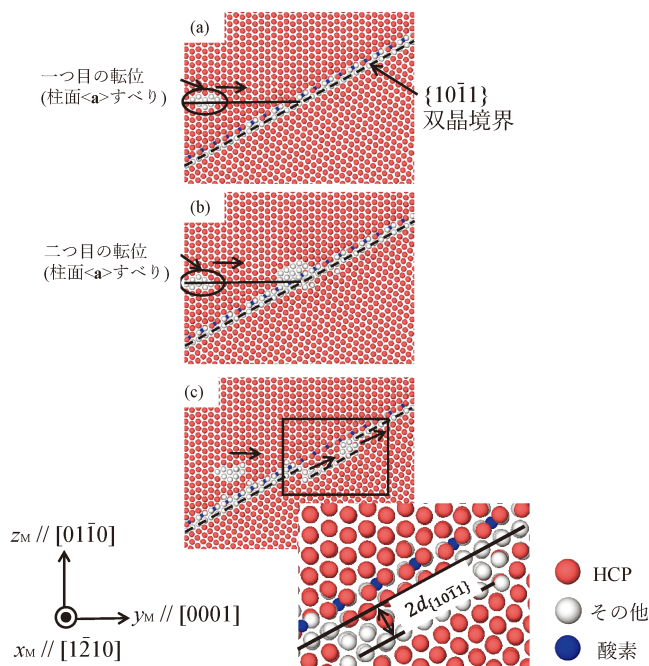


図6 (a)–(c) Ti–O 合金(酸素を母相側に偏析させた場合) $\{10\bar{1}1\}$ 双晶境界とすべりの相互作用の計算結果. (オンラインカラー)

べりに対する抵抗力は境界面の原子構造の安定性を表す界面エネルギーに反比例することが知られている⁽²³⁾. そこで, 各 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶モデルにおいて転位吸収に必要な応力 σ_{xz}^* を, 再配列の生じやすさの指標として計算することを試みた. なお, σ_{xz}^* は転位を双晶境界に完全に吸収させるために必要な応力として計算される. 図7に, 各モデルについて σ_{xz}^* と実際に転位反応に要した応力 σ_{xz} をプロットした結果を示す. ここで対角線は $\sigma_{xz}/\sigma_{xz}^* = 1$ となる条件を表す. すべり伝達が生じたモデルでは $\sigma_{xz} > \sigma_{xz}^*$ が満たされており, 転位反応に必要なとした外部応力が双晶境界を通過するために必要な応力を超えている. 一方, 酸素が高い濃度で偏析し交差すべりが生じたモデルでは $\sigma_{xz} < \sigma_{xz}^*$ となっている. つまり, 双晶境界近傍に酸素が偏析し濃度が高まると, 双晶境界での原子の再配列に比べて交差すべりに必要な応力が低くなることですべり伝達が抑制されたと考えられる.

また, Ti–O 合金における錘面 $\langle a \rangle$ すべりの活性化は実験的にも報告されており, c/a 比の増加に原因があると指摘されている⁽⁸⁾. 本シミュレーションにおいても酸素が偏析した $\{10\bar{1}2\}$ 双晶境界近傍での c/a 比は, 酸素濃度が0, 0.055および0.169 at%においてそれぞれ1.59, 1.60および1.61と増加する傾向があり, これが底面・錘面すべりと柱面 $\langle a \rangle$ すべりのCRSSの比に影響したと考えられる.

(2) 双晶転位形成における酸素偏析サイト依存性

$\{10\bar{1}1\}$ 双晶モデルと柱面 $\langle a \rangle$ すべりの相互作用においては, 酸素の偏析サイトに依存して双晶転位の形成箇所と双晶転位形成に必要な外部応力に大きな違いが見られた. これは, 双晶転位形成に伴う酸素偏析サイトのエネルギー的安定

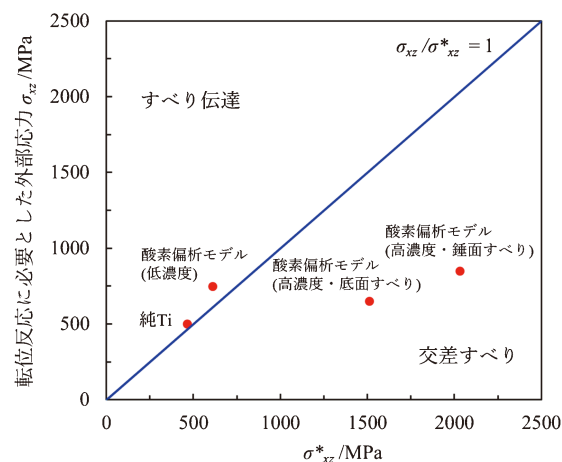


図7 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶モデルにおける転位反応に必要なとした応力 σ_{xz} と σ_{xz}^* の比較. (オンラインカラー)

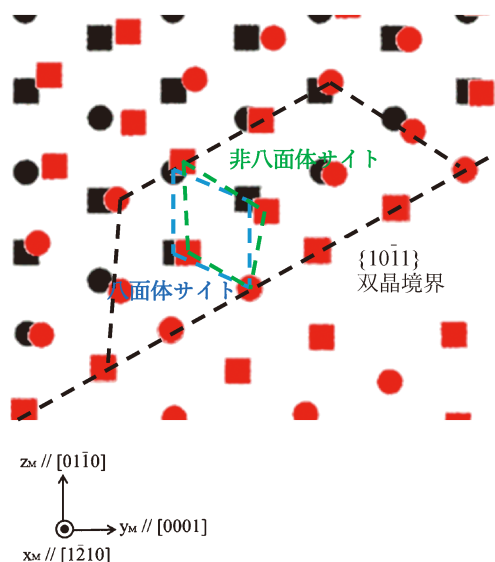


図8 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶における Dichromatic complex. (オンラインカラー)

性に起因する. 図8に, Dichromatic complex と呼ばれる, 双晶の格子を母相側に拡張し重ね合わせて表示した図を示した. この図から双晶転位形成前後の原子変位を調べることができる. シンボルは奥行き方向の原子位置の違いを表しており, 黒が母相, 赤が双晶の格子を表している. 青の破線は双晶転位形成前の母相側の八面体サイトを示す. このサイトは双晶転位が形成された後には緑の破線で示したサイトに変化するが, このサイトは八面体サイトではない. 従って青の八面体サイトに酸素があらかじめ固溶していた場合, 母相側に双晶転位が形成するためには例えば拡散を通じた酸素の移動が生じる必要がある. 実際, Ti–O 合金の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶成長抑制と酸素の拡散の関連は指摘されている⁽⁹⁾. このような双晶成長抑制機構は溶質が侵入型であることに特徴的であると言え, 例えば変形速度を遅くすると双晶の厚みが増す⁽⁹⁾こととの関連が示唆される. 本シミュレーションの条件下(温度5 K)では酸素の拡散が著しく制限されているために, 母相側

ではなく双晶側に双晶転位ペアとステップを形成することで
すべりと双晶境界の相互作用に起因する応力集中が緩和され
たと考えられる。このことが双晶転位形成に高い外部応力を
必要とした理由である。

5. 結 言

以上のように、分子動力学シミュレーションを用いて酸素
が偏析した α -Ti の $\{10\bar{1}2\}$ および $\{10\bar{1}1\}$ 双晶境界と柱面らせ
ん $\langle a \rangle$ すべりの相互作用を検討した。その結果、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶
では双晶境界近傍での酸素濃度が低い場合にはすべり伝達
が生じた一方、濃度が高まると底面 $\langle a \rangle$ または鍾面 $\langle a \rangle$ 交差す
べりが生じた。これは酸素偏析状態の違いに応じて、双晶境
界での原子の再配列の生じやすさが変化することから説明で
きる。一方、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶では双晶転位ペアとステップの形
成が見られたが、酸素の偏析サイトの違いに応じて双晶転位
形成に必要な応力が変化した。これは双晶転位が形成させる
際に一部の八面体サイトが非八面体サイトに変化するが、あ
らかじめこのサイトに酸素が固溶していた場合にはこれが双
晶転位形成に対する強い障害となるためである。以上の結果
は過去の実験結果と定性的に良く合致しており、Ti-O 合金
の特徴的な塑性変形プロセス、特に交差すべりの活性化や双
晶変形の抑制機構を知るうえで大きな手掛かりになると期待
される。

文 献

- (1) K. N. Braszczynska-Malik, L. Litynska and W. Baliga: J. Microsc., **224**(2006), 15–17.
- (2) J. W. Christian and S. Mahajan: Progr. Mater. Sci., **39**(1995), 1–157.
- (3) I. J. Beyerlein, J. Wang, M. R. Barnett and C. N. Tome: Proc. R. Soc. A, **468**(2012), 1496–1520.
- (4) A. Serra and D. J. Bacon: Acta Metall. Mater., **43**(1995), 4465–4481.
- (5) Z.-H. Jin, P. Gumbsch, K. Albe, E. Ma, K. Lu, H. Gleiter and

- H. Hahn: Acta Mater., **56**(2008), 1126–1135.
- (6) D. Kang, K. Lee, E. Kwon, T. Tsuchiyama and S. Takaki: Mater. Sci. Eng. A, **632**(2015), 120–126.
- (7) B. Sun, S. Li, H. Imai, T. Mimoto, J. Umeda and K. Kondoh: Mater. Sci. Eng. A, **563**(2013), 95–100.
- (8) J. Q. Rena, Q. Wang, X. F. Lu, W. F. Liu, P. L. Zhang and X. B. Zhang: Mater. Sci. Eng. A, **731**(2018), 530–538.
- (9) Z. W. Wyatt, W. J. Joost, D. Zhu and S. Ankem: Int. J. Plast., **39**(2012), 119–131.
- (10) B. Sun, S. Li, H. Imai, T. Mimoto, J. Umeda and K. Kondoh: Mater. Sci. Eng. A, **563**(2013), 95–100.
- (11) M. Ghazisaeidi and D. R. Trinkle: Acta Mater., **76**(2014), 82–86.
- (12) D. A. Aksyonov, T. Hickel, J. Neugebauer and A. G. Lipnitskii: J. Phys. Condens. Matter, **28**(2016), 385001.
- (13) N. Miyazawa, T. Hirayama and S. Onaka: Mater., **21**(2022), 101363.
- (14) S. Plimpton: J. Comput. Phys., **117**(1995), 1–19.
- (15) R. G. Henning, T. J. Lenosky and D. R. Trinkle, S. P. Rudin and J. W. Wilkins: Phys. Rev. B, **78**(2008), 054121.
- (16) P. Zhan and D. R. Trinkle: Comput. Mater. Sci., **124**(2016), 204–210.
- (17) A. Stukowski: Modell. Simul. Mater. Sci. Eng., **18**(2010), 015012.
- (18) J. D. Honeycutt and H. C. Andersen: J. Phys. Chem., **91**(1987), 4950–4963.
- (19) J. Kachera and I. M. Robertson: Philos. Mag., **94**(2014), 814–829.
- (20) B. Barkia, J. P. Couzinié, S. Lartigue-Korinek, I. Guillot and V. Doquet: Mater. Sci. Eng. A, **703**(2017), 331–339.
- (21) R. C. Pond and D. J. Bacon: Philos. Mag. Lett., **71**(1995), 275–284.
- (22) T. Braisaz, P. Ruterana and G. Nouet: Philos. Mag. A, **75**(1997), 1075–1095.
- (23) Z.-H. Jin, P. Gumbsch, E. Ma, K. Albe, K. Lu, H. Hahn and H. Gleiter: Scr. Mater., **54**(2006), 1163–1168.



宮澤直己

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2019年 京都大学大学院エネルギー科学研究科博士
後期課程修了
2019年4月–2023年2月 東京工業大学物質理工学院
助教
2023年3月–現在 京都大学大学院エネルギー
科学研究科助教
専門分野：分子動力学，第一原理計算
◎分子動力学法や第一原理計算を用いた金属の力学特
性解析に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★