

計算機シミュレーションによる材料設計への取り組み

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構(JAEA)
原子力基礎工学研究センター 燃料・材料工学ディビジョン
照射材料工学研究グループ

都留 智仁

1. はじめに

構造材料において、強度と延性・韌性は最も基本的な機能である。人類は青銅器時代から、叩いたり熱するといった金属共通の知見や、日本刀のような急冷を利用した強化などの経験的な知見を駆使してその機能向上に努めてきた。1950年代以降には、これらは、加工・熱処理のプロセスとして機構が理解され、合金設計の発展とともに、工業化により近代社会の発展に大きな役割を果たしてきた。様々な材料の機能向上に関するアプローチを総括すると材料組織制御と合金設計に分けることができ、実際の材料ではそれらを組み合わせて機能設計が図られている。先端の材料開発においても基本的な設計思想は変わらず、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。これらの先端の材料では、欠陥組織と合金元素を高度に制御することで高い力学機能に繋げているため、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。したがって、新たな力学機能を評価、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・電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。本稿では、後者の研究に関して、体心立方構造(BCC)を持つ金属の合金設計に関する研究の一部を例にあげ、計算を用いた合金化による力学機能設計について紹介する。

2. BCC合金の強度の複雑な温度・濃度依存性

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、図1に示すようにある特定の合金元素を加えた際の影響は、軟化を示すような複雑な温

度と濃度依存性を示すことと知られている[1]。このような軟化挙動は古典転位論に基づく強化機構によって理解することはできず、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、シンプルな希薄合金であるにも関わらず、その力学応答に対する十分な理解はなされていない。

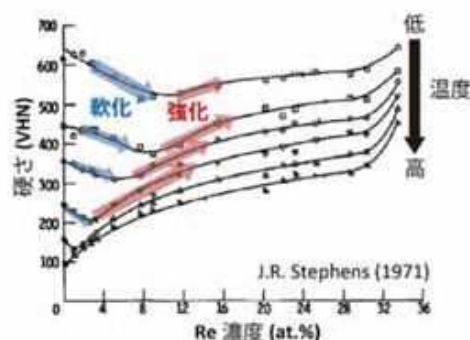


図1 BCC合金の強度の温度・濃度依存性。

3. 弾性理論に基づく転位芯構造モデルと第一原理計算

BCC合金では、力学特性は添加される元素の違いによって大きく異なり、それらは転位と合金元素の電子状態に由来した特性を持っている。ここでは、電子状態に基づく合金設計の研究として、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。平面波基底を用いた第一原理バンド計算では周期境界条件が課されるため、欠陥構造が生じる遠距離の弾性場を注意深く検討する必要がある。空孔やクラスターによるミスフィットひずみによる応力は距離 r に対して $1/r^3$ で減衰し、また粒界構造が生じる応力は数原子層程度の局所的なものであることが知られていることから、数百原子程度のモデルでサイズの影響は収束し、欠陥構造による特性を良く再現することができる。一方、孤立転位の弾性場は距離 r に反比例して減衰する長距離応力場を持つため、原子モデルで孤立転位を扱うことはサイズの制限から困難である。そこで、バンド計算による転位の取り扱いには周期境界中に存在する転位双極子を考える。周期境界

中の転位の場合は、孤立転位の場合を用いた周期的に存在するイメージ双極子の重ね合わせや[2]、転位配置を周期関数で表すことができる場合Fourier展開によって表すことができる[3,4]。後者の方法を用いて、転位の周期的な分布によって生じるひずみ場をFourier展開によって次式の様に表す。

$$\underline{\underline{\Delta}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\underline{\underline{\Delta}}}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}). \quad (1)$$

ここで、 $\underline{\underline{\Delta}}(\mathbf{r})$ は \mathbf{r} におけるひずみテンソル、 \mathbf{G} は逆格子ベクトル、 $\tilde{\underline{\underline{\Delta}}}(\mathbf{G})$ はひずみテンソルに関するFourier係数である。転位に沿った方向の単位長さ当りの弾性エネルギーは $\tilde{\underline{\underline{\Delta}}}(\mathbf{G})$ に関して次式で与えられる。

$$W_c = \frac{1}{2} A_c c_{ijkl} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\Delta}_{ij}(\mathbf{G}) \tilde{\Delta}_{kl}^*(\mathbf{G}). \quad (2)$$

ここで、 A_c は転位双極子を含む単位領域の面積、 c_{ijkl} は弾性係数である。ひずみ場は、転位によって課されるトポロジカルな拘束条件下で全弾性エネルギーを最小化するように選ばれる。このようにして、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ことで、転位芯構造の原子モデルが得られる。

第一原理計算を用いて、転位が運動する際の任意の位置にあるエネルギーを計算した結果を図2に示す。ここで図の矢印は、近接する原子の相対的な変位の大きさを可視化したもので、最も大きな矢印の中心に転位芯が存在することを意味している。BCCにおけるらせん転位の最安定な転位芯はEasy coreと呼ばれる状態であり、Split coreとHard coreでそれぞれ極大点を取り、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の間の鞍点のエネルギーがPeierlsポテンシャルに相当する。

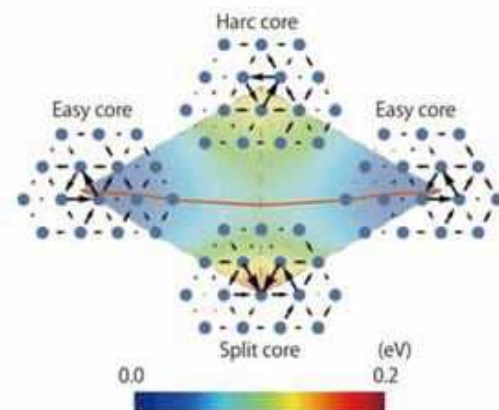


図2 BCC合金の強度の温度・濃度依存性

4. 第一原理計算の合金設計への応用

前項で得られた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金属の転位はキンク機構によって運動する。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キンク過程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、前述の最小エネルギー経路上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3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3(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3(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。

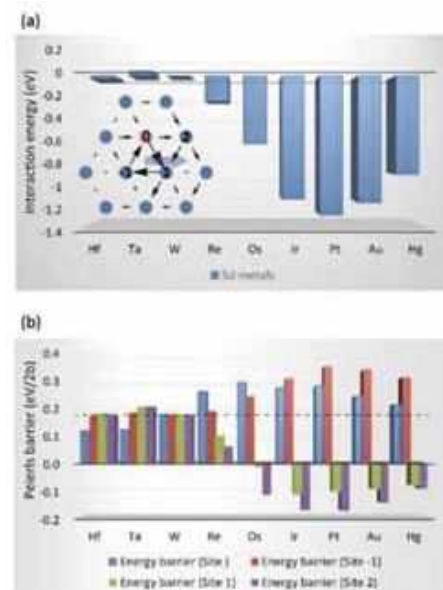


図3 第一原理計算による転位と合金元素の関係。(a)相互作用エネルギーと(b)転位運動のエネルギー障壁。

ここで、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。転位運動におけるキンク生成と移動はそれぞれ、熱活性化過程における頻度で表すことができるため、第一原理計算によって得られる活性化エネルギーに関する情報と力学特性を結ぶ枠組みを用いる。詳細は参考文献[5]に示しており、ここでは割愛する。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臨界分解せん断応力 (CRSS) の関係を図 4 に示す。ここで、図 4 (a) は計算によって予測された CRSS と温度の関係、図 4 (b) には CRSS と合金元素の濃度の関係を示している。図から、従来の強化理論では再現できない、軟化現象が再現され、濃度と温度によって複雑に変化する CRSS を計算から評価できることが確認できる[5,6]。なお、図 3 で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。このような化学的な相互作用は、弾性理論に基づく古典的な評価法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、計算に基づく非経験的な知見が実用的な材料設計の一助となることを期待する[9]。

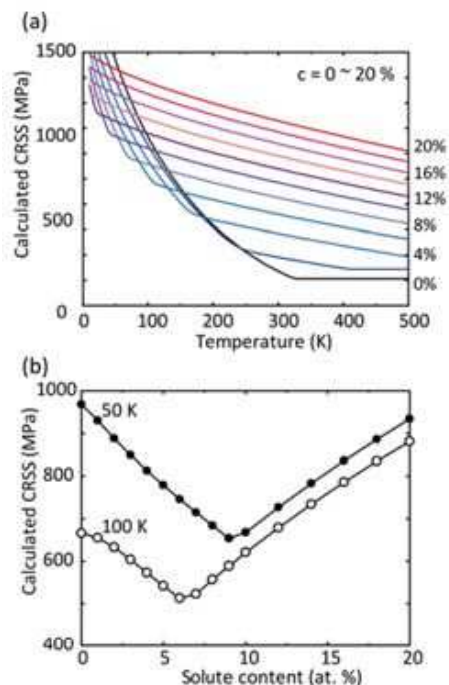


図 4 転位運動の熱活性化過程に基づく CRSS の評価.

5. おわりに

本稿では、BCC 構造を持つ合金の転位運動と力学特性に関する研究について紹介した。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、転位運動にもたらす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。電子状態に基づき欠陥の素過程を捉え、それらの基礎的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今後の材料開発には不可欠であり、計算科学による元素戦略に基づく合金設計の発展が期待される。

本研究は、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 SGI 8600 を用いて行われたものであり、ここに謝意を表す。

参考文献

- (1) J. R. Stephens, W. R. Witzke, J. Less Common Metals, 23 (1971), 325.
- (2) W. Cai, V. V. Bulatov, J. Chang, J. Li and S. Yip, Philos. Mag., 83 (2003), 539.
- (3) T. Mura: Proc. Roy. Soc. A, 280 (1964), 528-544.
- (4) M. S. Daw: Comput. Mater. Sci., 38 (2006), 293-297.
- (5) T. Tsuru, M. Wakeda, T. Suzudo, M. Itakura, S. Ogata: J. Appl. Phys., 127 (2020), 025101.
- (6) 都留智仁, まてりあ, 60-1 (2021), 25-29.

(応用理工 平成14年卒
機械シス 16年前期 18年後期)