

令和 2 年 7 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04949

研究課題名(和文) 時間拡張原子シミュレーションに基づく金属材料の結晶化プロセス支配因子の解明

研究課題名(英文) Atomistic study of factors controlling crystallization process of metals using long-timescale modeling

研究代表者

譯田 真人 (WAKEDA, Masato)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：00550203

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,900,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では液体合金の結晶化プロセスを対象とした時間拡張の原子モデリング、および結晶核形成過程と結晶成長過程に着目した原子モデリングについて検討を実施し、結晶化の支配因子について調査を行った。これらの研究実施により原子論解析に基づき結晶化プロセスを評価する手法を示した。また液体合金中で生じる核形成や核成長に及ぼす合金組成などの影響について原子論的知見を得た。これらの本課題推進で得られた結晶化プロセスに関する原子論的情報は非晶質金属、結晶金属の組織形成過程を理解するための基礎的な知見となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶化過程は金属材料の組織形成において重要である。例えばアモルファス金属では非晶質構造を得るために液体状態からの冷却過程において結晶化を抑制する必要がある。結晶化プロセスに関する原子論的知見が材料作製において役立つと考える。また一般的な結晶金属においても、結晶化は金属材料組織形成の支配的な因子の一つである。本課題では結晶化プロセスについて、長時間で生じる結晶化を評価する手法や、結晶化を支配する因子について調査を実施した。本課題で得られた成果は金属材料の結晶化シミュレーション、および組織形成過程において役立つ知見となる。

研究成果の概要(英文)：In this study, atomic analyses for the crystallization process were conducted using long-timescale modeling, atomic modeling for the crystal nucleation process and crystal growth process in liquid alloys. This study investigated important factors of crystallization. Based on these analyses, a method to evaluate the crystallization process was proposed based on the atomistic theory. Atomistic knowledge about the effects of alloy composition on crystal nucleation and growth in liquid alloys were also discussed. The results obtained in this study will be basic information for understanding the microstructure formation process of alloys.

研究分野：計算材料力学

キーワード：分子動力学法 合金 液体 結晶化 アモルファス金属

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属材料の材料組織形成プロセスの一つとして液体状態からの結晶化がある。例えば耐食性や強度特性に優れた金属ガラスは、結晶化しにくい合金組成を用い、さらに結晶化を抑制するため高温液体状態から急冷することで非晶質固体として作製することができる。またナノ結晶分散金属ガラスは、高温での熱処理により材料中にナノ結晶を形成させることで作製される。さらに産業分野で広く用いられる多結晶金属材料についても、材料中の結晶相の種類や結晶粒径によって材料特性が変化する。これらの金属材料では、熱的プロセスのみ、あるいは外部応力下での熱的プロセスが、材料作製過程での結晶核の形成と結晶成長、さらには生じる結晶相の種類に影響することが知られている。一方で高温液体状態から結晶化が生じる初期段階は原子スケールで生じることから実験的手段で直接観察することは容易ではなく、詳細な過程は現在も明確ではない。このため従来からの材料開発においては、経験に基づいた材料組織創製が行われている。材料開発における時間とコスト、労力の削減、そしてより優れた特性をもつ新規材料組織の創製のためには、物理的基盤に基づいた材料組織創製の指針を獲得することが今後重要であると考える。

2. 研究の目的

金属ガラスなどの非晶質金属から、複雑な材料組織をもつ多結晶金属まで、優れた特性をもつ金属の材料組織形成において、液体状態中に生じる結晶の形成・成長プロセスを理解することは重要である。まず本研究では過冷却液体中で結晶化が生じるプロセスを対象とした時間拡張の原子シミュレーションの枠組みを検討する。また合金液体を対象として結晶核の形成と成長を支配する因子を原子論から調査し、結晶化過程の制御による金属の材料組織創製に役立つ知見を獲得することを目指す。本研究では主としてアモルファス金属を形成する 2 元系合金を対象とした。アモルファス金属は高強度、高耐食性などの優れた特性をもつ金属材料である。アモルファス金属は一般的に高温液体状態から急冷することで作製される。アモルファス金属のガラス形成能は、アモルファス金属として得られる最小の冷却速度(臨界冷却速度)で評価することができる。比較的ゆっくりとした冷却速度でもアモルファス金属となる合金組成はガラス形成能が高い。液体合金中で結晶化が起きにくい合金組成はガラス形成能が高いことが予想される。このことから液体状態中での結晶化機構の解明は、アモルファス金属のガラス形成能の理解にもつながると考えた。本研究でアモルファス金属を形成する合金組成を対象とした目的は、このガラス形成能の理解につながる原子論的知見を得ることにある。

3. 研究の方法

本課題では分子動力学法(MD法)を基礎とし、次に示す方法を用いて結晶化プロセスの評価を実施した。(1)古典的核形成理論とMD法を組み合わせた手法、(2)ブーストポテンシャルを加えたMD法による手法、(3)通常のMD法、の3つである。MD法は原子間相互作用に基づき原子個々の運動を追跡できることから、結晶化過程の詳細な原子運動を観察するのに適している。またMD法では原子個々の位置情報を得ることができるので、Voronoi多面体などを用いることで原子スケールの構造解析が実施できる。一方でMD法の1ステップは一般的にフェムト秒スケールであり、また原子個々を直接扱うことからMD法で対象とする時間・空間スケールには限界がある。特にMD法の時間スケール領域がMD法で結晶化プロセスを直接的に扱うことを難しくしている。このことから従来MD法による金属材料の結晶化プロセスの解析では、結晶化が比較的生じやすい系を対象としていた。本課題ではこのようなMD法の時間スケールの特徴に対して、対象とする結晶化プロセスに関する現象ごとに上記の(1)~(3)の手法を用いることで、結晶化プロセスに関する原子論的知見の獲得を目指した。なお本研究で用いたMD法では原子間の相互作用を求めるのにモデルポテンシャルを使用している。

4. 研究成果

成果の概要は次のとおりである。

- 古典的核形成理論とMD法を組み合わせた手法を用いることで、MD法から得られた物性値に基づきMD法で対象とするよりも長い時間スケールで生じる結晶化現象を予測した。これらは金属の結晶化を評価、理解することに資する成果である。
- 液体合金モデルにブーストポテンシャルを加えたMDシミュレーションを実施することで、初期結晶化プロセスについて検討を行った。本手法は液体から結晶核が形成される過程を評価する手法として有効であると考えられる。
- 結晶成長に着目したシミュレーション解析を行い、合金組成や局所的な原子構造が結晶成長速度に及ぼす影響を検討した。この手法を用いて液体部分の合金組成比を変化させた場合、結晶成長の速度が変化することを確認した。
- 長時間MDシミュレーションを用いて、過冷却液体からナノ結晶が生じるプロセスを直接的に評価した。熱処理条件が同じでも結晶相出現の有無は液体モデルの初期原子配置によって大きく異なっていた。MDシミュレーションで結晶化の初期機構を議論する際にはこの点を考慮する必要がある。また本原子モデルは明確な結晶化が起きる前に液体構造にどのような変化が生じるかを観察するのにも適していると考えられる。
- 複数の2元系合金を対象として過冷却液体の特性をMD法を用いて解析した。緩和時間の温

度依存性と原子運動の特徴との間に関係性が見られており、これは両者に影響を及ぼす因子が存在する可能性を示唆している。

・非晶質金属固体が過冷却液体へと融解する加熱過程において、原子運動の空間的な不均一性を観察した。

研究成果の詳細を上記の研究の方法(1)~(3)ごとに説明する。

(1)

結晶化に関する古典的核形成理論では、結晶核形成は液体と結晶の界面自由エネルギー、液体と結晶のエネルギー差などの物性値に依存する。そこで MD 法を用いてこれらの物性値を直接的に評価し、そのうえで物性値を活用することで古典的核形成理論に基づき結晶核形成に要する時間を予測した。材料は Cu-Zr 二元系アモルファス金属を用いた。液体合金モデルの中にあらかじめ球形状の結晶構造モデルを埋め込み、これを特定の温度で等温保持する。このとき結晶相の半径がその温度での臨界核サイズよりも小さいときは結晶相が消滅し、大きいときは結晶相が成長する。この手法を用いて各温度での臨界核サイズを求め、さらにそこから古典的核形成理論を用いていくつかの物性値を評価した。さらに古典的核形成理論に用いられる別の物性値を MD 法を用いて評価し、そのうえで古典核形成理論に基づき TTT 図 (time-temperature-transformation diagram) を予測した。TTT 図は各温度での液体状態から結晶化が生じるのに要する時間を示すものであり、ここからアモルファス金属として得られる臨界冷却速度 (すなわち結晶化しない最小の冷却速度) を予測することができる。本手法を用いることで MD 法で求めた物性値に基づき、従来の MD 法の時間スケール内では観察が難しい長時間に及ぶ結晶化を予測することが可能である。本計算では実験でガラス形成能が異なることが知られている 2 つの合金組成を対象とした。計算から予測された TTT 図の臨界冷却速度は本研究で対象とした 2 つの合金組成で明確に異なっており、実験で報告されている傾向とも一致している。このことから古典的核形成理論と MD 法を組み合わせた本手法は、MD 法から得られた物性値に基づき MD 法の時間スケールよりも大きな時間スケールで生じる結晶化を予測する一つの手段になると考える。

(2)

液体合金モデルにブーストポテンシャルを加えた MD 計算により結晶核形成プロセスについて検討を行った。上で述べたように通常の MD 法では扱うことができる時間スケールに限界があるために、一般的な合金組成を対象とした場合、MD 法の時間スケールでは結晶核形成が容易に生じない。この MD 法の時間スケールに対して、上記(1)の手法ではあらかじめ液相中に結晶核を埋め込み MD 計算を行うことで臨界核サイズを求めた。一方で、臨界核サイズより小さい結晶核の形成プロセスについても興味深い解析対象である。(2)では結晶相を含まない液体構造モデルにブーストポテンシャルを加えた MD 計算を実施することで、液体状態からの核形成プロセスについて検討を行った。古典的核形成理論に基づく自由エネルギーの情報をブーストポテンシャルとして用いる。このブーストポテンシャルを液体合金モデルの MD 計算に加え、液体状態の結晶核形成について調査を行った。本解析で用いた合金組成では通常の MD 計算で結晶核形成が容易に見られないのに対して、ブーストポテンシャルを加えることで臨界核サイズよりも小さな結晶核の形成が観察された。さらに本解析で生じた小さな結晶核についてその特徴を調査した。これらのことから本ブーストポテンシャルを用いた解析は結晶化プロセスの初期段階の現象を観察、評価する手法として有効であると考えられる。またガラス形成能が異なることが実験で報告されている 2 つの合金組成の液体構造モデルに対して本手法を適用したところ、観察される結晶核の大きさの傾向が異なっていた。以上のことから本手法は液体状態中での小さな結晶核の形成を評価、議論する手法として用いることができると考える。

(3)

結晶成長プロセスに関する原子シミュレーション

通常の MD 法の時間スケールでも結晶成長が観察できることが先行の MD 研究において報告されている。そこで結晶成長に関する MD 解析を行い、合金組成や局所的な原子構造が結晶成長速度に及ぼす影響を検討した。液体モデルと結晶構造モデルをそれぞれ別に作成し、両者を結合することで薄い層状の液体と結晶からなる原子モデルを作成した。このモデルに対してガラス転移温度以上の温度環境で長時間緩和計算を行った。融点以下では結晶構造をもつ原子数は増加し、液体構造をもつ原子数は減少する様子が見られた。すなわち結晶成長が MD 計算で観察される。この結晶構造をもつ原子数の増加率を結晶成長速度と定義し、液体モデルの合金組成と成長速度との関係を調査した。結晶成長速度は融点から温度が下がるにつれて増加し、ある温度でピークをもった後、ガラス転移温度に近づくにつれて結晶成長速度が低下する傾向が見られた。融点近傍、ガラス転移点近傍の成長速度が遅い場合を除いて、対象とした合金組成では通常の MD 計算でも長時間の緩和計算を行うことで成長速度を評価することが可能である。ガラス形成能が異なることが予測される 2 つの合金組成を液体部分に用いて結晶成長速度を調べると、両者の成長速度に違いが存在することを確認した。結晶成長速度は結晶構造の熱力学的安定性ととも液体状態の特性が関係している可能性がある。後者について液体状態内に存在する特徴的な幾何学構造と結晶成長速度の関係について検討を実施したが、今回の解析では液体状

態内部に特徴的な局所構造が十分に見られなかった。特徴的な局所構造と結晶成長速度との関係を議論するためには、特徴的な局所構造が多数存在する合金組成を選択する必要があると考える。

長時間シミュレーションによる結晶化プロセスの直接観察

長時間 MD シミュレーションを用いて、過冷却液体から結晶化するプロセスを直接的に評価した。具体的には2元系合金モデルを過冷却液体温度まで加熱し、その温度で長時間等温保持する解析を行った。このとき圧力、温度が一定となる統計集団を用いている。等温保持における温度によって結晶化の挙動は明確に異なり、ガラス転移温度よりも少し上の温度域で保持した時に、ナノ結晶が出現する様子が見られた。液体の初期原子配置を変えたモデルを複数用意して同じ熱処理条件の下、長時間緩和シミュレーションを実施した。熱処理条件が同じでも、結晶相出現の有無は液体モデルの初期原子配置によって大きく異なっていた。これは MD 法の時間・空間スケールの制約の影響が大きいと考える。すなわちより大きなモデルを用いて解析を実施する場合には、モデルのいずれかの領域で結晶の核形成が生じる確率が高くなるため、モデルの初期原子配置、初期温度分布が結晶相出現の有無に与える影響は小さくなる。同様により長時間の解析を行う場合には、やはり結晶の核形成がモデル中に生じる可能性は高くなり、初期原子配置依存性は小さくなる。結晶化の有無が初期原子配置や温度分布によって異なることから、MD 解析で結晶化の有無を議論する際にはこの点を考慮する必要がある。本解析で用いた合金組成、および出現したナノ結晶の構造から、一般的な MD 法の時間スケールでは結晶化が生じる頻度は低い。一方、ナノ結晶が形成されたと判断される前の液体状態中で、何らかの特徴的な構造の生成と消滅が起きている可能性もある。この構造を評価する手法があれば、本合金モデルの原子シミュレーション解析から、液体構造中で生じている変化についても検討することが可能であると考える。

過冷却液体の特性解析

結晶化プロセスに及ぼす合金組成の影響を理解するためには、過冷却液体の特性も重要な因子であると考えられる。通常、ガラス転移温度に向かって温度が低下するとともに液体合金の粘性は急速に増加する。この粘性の温度依存性とガラス形成能との関係は従来より実験研究などで言及されているが詳細については現在も議論が続いている。本研究では複数の2元系合金を対象として過冷却液体の特性を MD 法を用いて評価した。具体的には、合金モデルを用意し、このモデルを様々な温度で長時間等温保持しその時の緩和時間の温度依存性を評価した。また原子運動の拡散についても計算を実施した。さらには原子個々の運動から液体状態での変位量のヒストグラムを獲得することで各合金の運動の特徴を調べた。ヒストグラムによる解析によって、高温液体からガラス転移温度付近まで原子運動の特徴を議論することができ、ヒストグラムの特徴は合金組成によって異なる様子が観察された。さらにはモデルに周期的な強制変位を外部から負荷する解析を実施することで、外部変形場に対する応答特性も調べた。これらの結果から緩和時間の温度依存性と原子運動の特徴との間に関係性が見られており、これは両者に影響を及ぼす因子が存在する可能性を示唆している。異なる原子間相互作用モデルを用いた場合でも同様の傾向が見られることを確認した。

(1)~(3)以外のものとして、液体状態の局所構造評価、液体状態から急冷した後の非晶質固体の特性評価、外部熱応力負荷環境下で過冷却液体の凝固過程、さらには非晶質金属の融解過程の原子運動の不均一性などについても原子シミュレーションによる解析を実施し、これらに関する原子論的知見を得た。

上記の原子論計算を実施することで、従来の MD 計算が対象とするよりも長い時間スケールで生じる金属材料の結晶化現象を扱うモデリング手法を提案するとともに、結晶化の初期段階に関する原子論的知見、結晶成長に関する情報、さらには長時間の MD 計算で生じる過冷却液体状態からの結晶化プロセス、過冷却液体の特性に関する情報などを得た。これらは金属材料の結晶化プロセスを原子スケールから理解するための知見となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Sato Yuji, Nakai Chiaki, Wakeda Masato, Ogata Shigenobu	4. 巻 7
2. 論文標題 Predictive modeling of Time-Temperature-Transformation diagram of metallic glasses based on atomistically-informed classical nucleation theory	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 7194
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi:10.1038/s41598-017-06482-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Niiyama Tomoaki, Wakeda Masato, Shimokawa Tomotsugu, Ogata Shigenobu	4. 巻 100
2. 論文標題 Structural relaxation affecting shear-transformation avalanches in metallic glasses	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 43002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi:10.1103/PhysRevE.100.043002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shinzato Shuhei, Wakeda Masato, Ogata Shigenobu	4. 巻 122
2. 論文標題 An atomistically informed kinetic Monte Carlo model for predicting solid solution strengthening of body-centered cubic alloys	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Plasticity	6. 最初と最後の頁 319 ~ 337
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2019.03.004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Wakeda Masato, Saida Junji	4. 巻 20
2. 論文標題 Heterogeneous structural changes correlated to local atomic order in thermal rejuvenation process of Cu-Zr metallic glass	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 632 ~ 642
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1624140	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 譯田 真人
2. 発表標題 二元系液体合金中の結晶成長速度に関する原子シミュレーション解析
3. 学会等名 第5回材料WEEK
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本卓人, 譯田真人, 湯本敦史, 渡邊 誠
2. 発表標題 第一原理計算に基づく純チタンの固相-固相変態解析
3. 学会等名 第5回材料WEEK
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 譯田 真人
2. 発表標題 鉄合金中のらせん転位解析 : 原子論計算によるアプローチ
3. 学会等名 微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリング
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 譯田 真人
2. 発表標題 鉄中の侵入型元素間の相互作用に関する電子論解析
3. 学会等名 第3回マルチスケール材料力学シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masato Wakeda
2. 発表標題 Molecular dynamics study on nanoindentation of iron with a planar defect
3. 学会等名 The Sixth International Indentation Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masato Wakeda, Ogata Shigenobu
2. 発表標題 Analysis of crystal nucleus in glass-forming liquids using molecular dynamics simulations
3. 学会等名 THERMEC '2018 (International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS Processing, Fabrication, Properties, Applications) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masato Wakeda
2. 発表標題 Atomistic study of dislocation-solute interaction in iron alloys based on ab initio calculation
3. 学会等名 International symposium on Atomistic Processes of Crystal Plasticity Toward quantitative understanding of crystal strength (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masato Wakeda, Ogata Shigenobu
2. 発表標題 Atomic analysis of crystalline nucleation and growth in the supercooled liquid of glass-forming binary alloy
3. 学会等名 9th Multiscale Materials Modeling (MMM) conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 譚田真人, 尾方成信
2. 発表標題 液体合金における結晶核形成過程の分子動力学解析
3. 学会等名 材料シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masato Wakeda, Shigenobu Ogata
2. 発表標題 Atomic study of the crystal nucleus in the supercooled liquids of Cu-Zr binary alloys
3. 学会等名 JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy ~ 60th Anniversary ~ (JSPMIC2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 譚田真人
2. 発表標題 原子論に基づく非晶質金属の構造若返り解析
3. 学会等名 計算統計物理学研究会 第7回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤悠治, 中井千晶, 譚田真人, 尾方成信
2. 発表標題 結晶核生成の原子論的解析に基づくガラス形成能の評価手法の検討
3. 学会等名 第2回マルチスケール材料力学シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤悠治, 譚田真人, 尾方成信
2. 発表標題 原子論に基づく金属ガラスのTTT線図およびガラス形成能の評価
3. 学会等名 日本金属学会2018年春季(第162回)講演大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----