

平成 21 年 6 月 22 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2008

課題番号：18062007

研究課題名（和文） 第一原理計算による高密度格子欠陥構造の電子論的解明と材料設計

研究課題名（英文） Understanding and designing of high-density lattice defect (HDL) materials using electronic theory of solids

研究代表者

香山 正憲 (KOHYAMA MASANORI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・上席研究員

研究者番号：60344157

研究成果の概要：巨大ひずみ加工による微細粒組織の力学特性と微細化のメカニズムを電子・原子の挙動から検討するため、各種金属粒界の第一原理計算を行った。粒界エネルギーと粒界過剰体積に相関があること、Al と Cu とで粒界の結合性が異なり、原子配列やエネルギーに違いが生じること、Al 粒界で不純物が力学特性や微細化過程に大きな影響を与え、特に Mg と Si は互いに逆の効果を持つこと、Al 合金の固溶強化に Mn、Mg 等が有効であること等が判明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	13,300,000	0	13,300,000
2007 年度	15,300,000	0	15,300,000
2008 年度	11,600,000	0	11,600,000
年度			
年度			
総計	40,200,000	0	40,200,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：第一原理計算、結晶粒界、転位、溶質、点欠陥、Grain-subdivision、機械的性質、電子構造

1. 研究開始当初の背景

巨大ひずみ加工による高密度格子欠陥材料では、転位や点欠陥の大量導入により微細粒組織が形成され、強度と延性の共存など特異な力学的性質が発現する。微細粒組織化は、転位同士や粒界と転位の相互作用による転位の集積と考えられるが、メカニズムは未解明である。微細粒組織の特異な力学挙動は、粒界での転位の生成や消滅、粒界と転位の相互作用、粒界層自体の変形や強度が関係すると言えるが、詳細なメカニズムは不明である。また、微細粒組織化や特異な力学挙動は、金属の種類、不純物や溶質の種類・濃度に大き

く依存するが、その機構も解明されていない。一方、巨大ひずみ材料の高強度化には微細粒化に加えて固溶強化の併用も重要であるが、その機構解明も電子レベルでは充分ではない。

2. 研究の目的

第一原理計算を用いたシミュレーションや理論解析により、電子・原子の挙動を通じて、微細粒組織形成や特異な力学的性質の発現機構を検討する。高密度点欠陥（溶質）構造、溶質・転位相互作用、転位・粒界相互作用、溶質・粒界相互作用、粒界の構造や力学的性質等に焦点を当てた第一原理計算を進める。

3. 研究の方法

密度汎関数理論に基づくスーパーセル計算により、金属の粒界や欠陥の性質、それらの間の相互作用を明らかにする。電子構造は平面波基底の擬ポテンシャル法 (PAW 法など) で求める。周期構造を持つ対応粒界を扱い、粒界の周期単位や欠陥、溶質原子等を含むセルを原子に働く力に従って緩和させ、安定構造を求め、全エネルギーや電子状態、電子密度分布、原子配列、応力等を分析する。計算ソフトは、産総研独自ソフト QMAS (Quantum MAterials Simulator) の他、VASP、CASTEP など汎用ソフトも用いる。これらは、基本的に同様の結果を与える。

4. 研究成果

(1) 粒界エネルギーと過剰体積の関係

巨大ひずみ加工による微細粒組織は、粒界を高密度に含む構造で、全体の組織を考える上で様々な回転角の粒界の構造と性質の全体像を捉えることが重要である。図 1 は Al の [110] 傾角の対応粒界 (六種類) の粒界エネルギーと過剰体積の計算結果である。両者には比例関係がある。過剰体積は完全結晶の面間距離に対する膨張で、最密充填の fcc 構造の場合、界面の構造乱れが膨張を生むことから、比例関係が理解できる。比例係数を用いるとナノ結晶材料の密度から平均粒界エネルギーを算出することができる。また、Al 以外に Cu、Pd、Ag、Au の同様の計算から、金属種毎に粒界エネルギーと過剰体積の間の比例係数を算出した。これらは、金属の剛性率で説明できることが判明した。

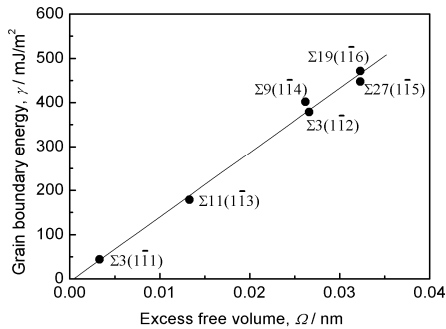


図 1. Al の [110] 傾角の対応粒界の粒界エネルギーと過剰体積の第一原理計算結果。

(2) 金属粒界の結合性と機械的性質

① Al と Cu の粒界の結合性

Al と Cu は共に fcc 金属であるが、微細粒組織化や不純物効果が異なる。積層欠陥エネルギーの違いから転位芯の分裂幅が異なり、転位挙動が異なるためと言える。積層欠陥エネルギーの違いは電子構造の差に起因し、粒界自体の性質や力学挙動も電子構造に依存しているはずである。積層欠陥、twin、Σ=9 傾

角粒界、Σ=5 ねじり粒界の計四種の構造での Al と Cu のエネルギー計算値は、134mJ/m² vs 42mJ/m²、62mJ/m² vs 27mJ/m²、453mJ/m² vs 755mJ/m²、351mJ/m² vs 698mJ/m² であった。両金属で粒界エネルギーは構造乱れと関連してねじり粒界の方が低い。積層欠陥と twin のエネルギーは Al の方が 2 倍以上大きく、粒界エネルギーは逆に Cu の方が数割大きい。凝集エネルギーは両金属で同程度なので、この結果は興味深い。これらは電子構造の違い (Al の共有結合性) から説明できる。Al は遠方の相互作用が効くため hcp-fcc 差が大きく、積層欠陥、twin が高エネルギーになる。一方、Al 粒界では、Al の点欠陥や表面で見られるように配位数の減った原子に電子が集中し、再構成ポンド的な構造ができ、粒界エネルギーが低下すると言える。図 2 は、Al の Σ=9 粒界で界面の配位数の減った原子間に電子が集中し、強いポンドができる様子を示す (図 2 下)。Cu では界面の電子密度分布はバルクと顕著な差はない。

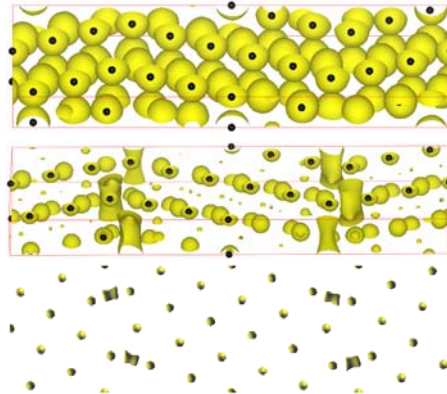
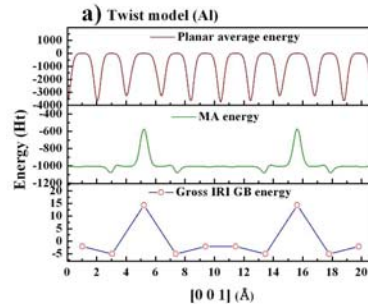


図 2. Σ=9 傾角粒界の等価電子密度面。上は Cu 粒界のスーパーセル。3d 電子が各原子で球状に分布。中、下は Al 粒界のスーパーセルで、下はより大きな値の等密度面。界面に電子密度の高いポンドが形成されている。

局所構造乱れの効果を分析する手法として局所エネルギー密度・局所応力密度の解析が有望である。PAW 法でのコード開発に成功した。積層欠陥や粒界に適用し、局所構造乱れの効果が Al と Cu で異なることを確認した (図 3)。



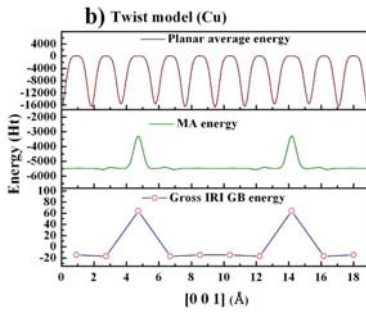


図3. Al と Cu の $\Sigma=5$ ねじり粒界の局所エネルギー密度解析。界面平行面の積分値を界面垂直方向に示したプロファイル（スーパーセル一つ分）。各パネルの上から生データ、マクロ平均データ、層間積分値。界面原子層（セル内に二箇所）にエネルギー上昇が集中していることがわかる。

②粒界の引っ張り強度と不純物効果

Al の $\Sigma=9$ 傾角、 $\Sigma=5$ ねじりの各粒界に第一原理引っ張り試験を適用した（図4）。界面に少しずつ引っ張り歪を与えて、応力や界面破断の様子を探る第一原理計算である。界面のボンド再構成のため、粒界自体はかなり高強度である（共に結晶の8割）。両界面とも配位数の減った原子間に高強度のボンドが形成されるが、最大伸びはバルクボンドのそれより小さく、最終的に再構成ボンドから破断した。

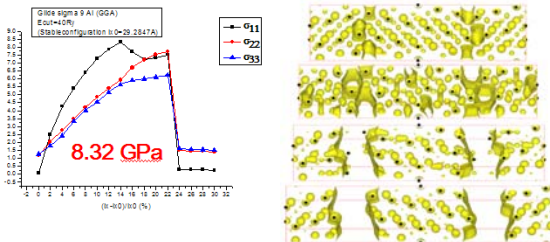


図4. Al の $\Sigma=9$ 傾角粒界の第一原理引っ張り試験。応力-歪曲線（左）と破断過程の等価電子密度面（右）。

ARB 法による Al の微細粒試料の実験では、0.5at.%Si と 0.5at.%Mg の場合で微細粒化による強度上昇は同程度だが、破断までの伸びは Si 添加系が Mg 添加系の約2倍である。そこで Si や Mg の偏析した粒界の第一原理引っ張り計算を行った。Al の $\Sigma=9$ 粒界に Si、Mg を偏析させた構造（図5）では、Si-Al 間は強固なボンドが形成されるが、Mg-Al 間は電子密度が低下している。pure 粒界に比べ、Mg 添加粒界は弱体化し、Si 添加粒界は強化している。前者では、Mg の周囲で破断するが、後者では、むしろバルク Al 内で破断する。実際の実験では転位や点欠陥も関わるため複雑であるが、両元素が Al 粒界の引っ張り挙動に対し逆の効

果を持つことが明らかになった。

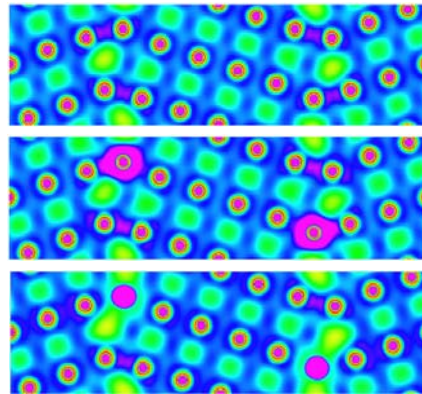


図5. Al の $\Sigma=9$ 傾角粒界の pure 構造（上）と Si 偏析（中）、Mg 偏析（下）構造。Si 添加系では、Si-Al 間の電子密度が大きく上昇（紫色）、Mg 添加系では、Mg 周囲の電子密度が大きく低下（黄緑色）。

(3) 転位の蓄積による粒界の傾角増大の機構と不純物効果

巨大ひずみ加工による結晶粒微細化の素過程として、転位の蓄積による粒界の傾角の増大機構について原子・電子レベルからの解析を試みた。これは、粒界構造を転位芯領域までに近づいた整列転位群として捉え、系統的に傾角増大に必要なエネルギーの定量評価を行うものである。第一原理計算では不純物の効果も電子挙動に基づいて評価できる。

典型的な fcc 金属 Al の $\Sigma=5(310)/[001]$ 粒界に同周期元素の Na、Mg、Si を不純物として添加し、不純物のある場合とない場合の傾角増大に必要なエネルギーの定量評価を行った。Na、Mg の添加の場合、傾角増大に必要なエネルギーが減少することはないが、Si 添加の場合は傾角増大エネルギーが下がった。図6に示すように Mg 偏析系では矢印で示した原子の隙間の方向に電子が比較的增加するが、Si 偏析系では矢印で示した隣接原子間で電子が大きく増加し、粒界近傍での局所的な歪みを電子的に緩和している。このように不純物元素が粒界の結合特性を変え、傾角変化に要するエネルギーを変化させる。以上の結果は、Si 添加が微細粒化に有利な可能性を示唆する。

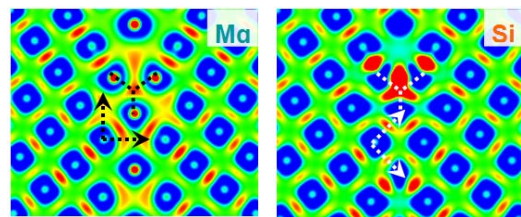


図6. Al の $\Sigma=5(310)/[001]$ 粒界面上に Mg(左)、

Si (右) を偏析させた系の差電子密度分布。価電子密度の孤立原子状態からの差を表示 (赤は増加、青は減少)。破線は、原子間距離が短くなっている位置を示す。

(4) Al の固溶強化の理論的検討

以前に Al 中の各種溶質原子の周辺に発生する misfit 歪について、第一原理計算から一連のデータを得ている。この misfit 歪を Friedel モデルの式に入れて、固溶強化における溶質濃度と降伏強度増加量の関係を見積もることを考える。まず、この方法論の定量的信頼性を検証するため、これまでの二元 Al 合金の固溶強化の実験値との比較を行った (図 7)。Al-Cu、Al-Mg、Al-Ga、Al-Zn の各系について、理論の見積もりと実験値との一致はかなり良い。従って、上記の方法論は、未知の系を含めて様々な Al 合金系に有効と言える。

そこで、約 50 種の溶質について、Al の固溶強化の理論的見積もりを行い、最大固溶限まで固溶した二元 Al 合金の降伏強度の増分を算出した。その結果、Al の固溶強化で高い強度を示すのは Mn、Mg などであると予測された。一方、非平衡プロセスにより過飽和固溶体が作製できるなら、Fe など misfit 歪が非常に大きな元素が有望であると言える。

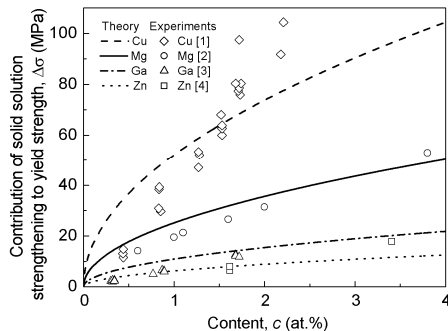


図 7. Al 合金における溶質原子濃度と固溶強化量の関係。理論的見積もりを曲線で、実験値を記号で示す。

(5) まとめ

様々な金属粒界の第一原理計算から、巨大ひずみ加工による微細粒化と特異な力学挙動の機構を検討した。金属の種類の違いや不純物の効果、粒界の primary な変形挙動を扱うには、第一原理計算による電子挙動の解明が不可欠であると言える。ただし、計算機能力の限界から、転位の構造や挙動を直接的に扱うことはできていない。今後の課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- (1) R. Wang, M. Kohyama, S. Tanaka, T. Tamura, S. Ishibashi, Materials Transaction, 50, 11-18, 2009, “First-Principles Study of the Stability and Interfacial Bonding of Tilt and Twist Grain Boundaries in Al and Cu” (査読有)
- (2) 香山正憲, 王如志, 田中真悟, 田村友幸, 石橋章司, 計算工学講演会論文集, 13, 559-562, 2008, 「金属中の結晶粒界の機械的性質の第一原理計算: 局所エネルギー密度・応力密度を用いた解析」 (査読無)
- (3) 吉津広樹, 吉矢真人, 計算工学講演会論文集, 13, 563-564, 2008, 「第一原理計算による Al[001] 対称傾角粒界の局所原子配列」 (査読無)
- (4) H. Yoshizu, M. Yoshiya, AMTC Lett. 1, 160-161, 2008, “Systematic Study of Al [001] Symmetric Tilt Grain Boundaries by FirstPrinciples Calculation” (査読無)
- (5) 吉矢真人, 吉津広樹, 日本機械学会第 21 回計算力学講演会 CD-ROM 論文集, 135-136, 2008, 「第一原理計算による強加工による Grain Subdivision の定量解析」 (査読無)
- (6) 上杉徳照, 東健司, 計算工学講演会論文集, 13, 565-566, 2008, 「第一原理計算による fcc 金属の対応傾角粒界における粒界エネルギーと過剰体積の関係」 (査読無)
- (7) T. Uesugi, Y. Takigawa, K. Higashi, Materials Science Forum, 561-565, 977-980, 2007, “Atomistic Studies of Deformation Mechanism of Nanocrystalline Al-Ti and Al-Fe Alloys from First-Principles” (査読有)
- (8) Y. Inoue, T. Uesugi, Y. Takigawa, K. Higashi, Materials Science Forum, 561-565, 1837-1840, 2007, “First-principles Studies on Grain Boundary Energies of [110] Tilt Grain Boundaries in Aluminum” (査読有)
- (9) T. Uesugi, Y. Inoue, Y. Takigawa, K. Higashi, Materials Science Forum, 551-552, 331-336, 2007, “First-Principles Calculations of Grain Boundary γ -Surface for Various Grain Boundaries with Different Energies in Aluminum” (査読有)

[学会発表] (計 37 件)

- (1) 香山正憲, 「金属粒界の界面結合と機械的性質の第一原理計算」, 日本金属学会 2009 年春期大会, 東京工業大学,

- 2009/03/30
- (2) 吉矢真人, 「第一原理計算による Grain-Subdivisionにおける結晶粒界傾角の増大の定量評価」, 日本金属学会 2009 年春期大会, 東京工業大学, 2009/03/30
 - (3) 上杉徳照, 「アルミニウム中のMg 原子の粒界偏析に及ぼす粒界構造の影響の第一原理計算」, 日本金属学会 2009 年春期大会, 東京工業大学, 2009/03/30
 - (4) M. Kohyama, “First-Principles Study of the Mechanical Properties of Metallic Grain Boundaries using Local Energy Density and Local Stress Density”, Materials Research Society 2008 Fall Meeting, Boston, USA, 2008/12/04
 - (5) M. Yoshiya, “First Principles Study on Formation of Grain Boundaries by Severe Plastic Deformation”, Materials Research Society 2008 Fall Meeting, Boston, USA, 2008/12/03
 - (6) T. Uesugi, “Solid Solution Strengthening using the First-principles Results of Misfit Strain in Al-based Alloys”, Materials Research Society 2008 Fall Meeting, Boston, USA, 2008/12/03
 - (7) M. Kohyama, “First-Principles Study of the Bonding and Mechanical Properties of Grain Boundaries in Fcc Metals”, International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2008), 九州大学, 2008/11/23 (招待)
 - (8) M. Yoshiya, “Enlargement of Grains Misorientation under Severe Plastic Deformation by First-Principles Calculations”, International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2008), 九州大学, 2008/11/23
 - (9) T. Uesugi, “First-Principles Calculations of the Excess Free Volume in Aluminum”, International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2008), 九州大学, 2008/11/23
 - (10) 香山正憲, 「金属粒界の強度特性の第一原理解析: Al粒界とCu粒界」, 日本機械学会第21回計算力学講演会, 琉球大学, 2008/11/01
 - (11) 椎原良典, 「第一原理計算法に基づく局所応力計算法の検証」, 日本機械学会第21回計算力学講演会, 琉球大学, 2008/11/01
 - (12) 吉矢真人, 「第一原理計算による強加工による Grain Subdivisionの定量解析」, 日本機械学会第21回計算力学講演会, 琉球大学, 2008/11/01
 - (13) 香山正憲, 「第一原理計算によるAl粒界とCu粒界の機械的性質の研究」, 日本金属学会 2008 年秋期大会, 熊本大学, 2008/09/24
 - (14) 香山正憲, 「局所エネルギー密度・応力密度による金属粒界の機械的性質の第一原理解析」, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 岩手大学, 2008/09/22
 - (15) H. Yoshizu, “Systematic Study of Al [001] Symmetric Tilt Grain Boundaries by FirstPrinciples Calculation”, The 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC1), Nagoya, Japan, 2008/06/29
 - (16) Y. Shiihara, “Calculation of Ab Initio Atomistic Local Stress”, The 1st International Conference of the Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience, Tokyo, Japan, 2008/06/06
 - (17) 香山正憲, 「局所エネルギー密度・応力密度を用いた第一原理解析: 金属粒界への適用」, 日本材料学会第13回分子動力学シンポジウム, 鹿児島大学, 2008/05/23
 - (18) 香山正憲, 「金属中の結晶粒界の機械的性質の第一原理計算: 局所エネルギー密度・応力密度を用いた解析」, 第13回計算工学講演会, 仙台市民会館, 2008/05/21
 - (19) 上杉徳照, 「fcc金属の対応傾角粒界における粒界エネルギーと過剰体積の関係」, 日本材料学会第13回分子動力学シンポジウム, 鹿児島大学, 2008/05/23
 - (20) 吉津広樹, 「第一原理計算による Al[001]対称傾角粒界の局所原子配列」, 第13回計算工学講演会, 仙台市民会館, 2008/05/21
 - (21) 上杉徳照, 「第一原理計算によるfcc金属の対応傾角粒界における粒界エネルギーと過剰体積の関係」, 第13回計算工学講演会, 仙台市民会館, 2008/05/21
 - (22) 上杉徳照, 「第一原理計算より算出したミスフィットひずみを用いたアルミニウム合金の固溶強化の評価」, 軽金属学会第114回春期大会, 愛媛大学, 2008/05/11
 - (23) M. Kohyama, “Ab Initio Analysis of Local Energy and Stress Densities in Metallic Grain Boundaries using QMAS”, Open MX/QMAS Workshop 2008, 北陸先端大学, 2008/04/22 (依頼)
 - (24) Y. Shiihara, “Calculation of

- Gauge-independent Atomic Local Stress by using QMAS”, Open MX/QMAS Workshop 2008, 北陸先端大学, 2008/04/22
- (25) 香山正憲, 「第一原理計算による金属粒界の機械的性質の解明」, 日本金属学会 2008 年春期大会, 武蔵野工業大学, 2008/03/28 (基調)
- (26) 吉矢真人, 「Grain subdivisionの機構解明にむけた第一原理計算によるAl粒界の系統的評価」, 日本金属学会 2008 年春期大会, 武蔵野工業大学, 2008/3/28
- (27) 上杉徳照, 「アルミニウム対応傾角粒界における粒界エネルギーと過剰体積の関係」, 日本金属学会 2008 年春期大会, 武蔵野工業大学, 2008/03/27
- (28) 香山正憲, 「金属中の結晶粒界の構造と機械的性質の第一原理計算:局所エネルギー密度・応力密度による解析」, 日本物理学会 第 63 回年会, 近畿大学, 2008/03/23
- (29) M. Kohyama, “First-Principles Study of Metallic Grain Boundaries using Local Energy and Stress Densities”, Second General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization (ACCMS-V0), Sendai, Japan, 2008/01/28
- (30) 上杉徳照, 「第一原理計算結果を用いた Al-Fe 合金の固溶強化機構の解明」, 軽金属学会関西支部主催若手研究者・院生による研究発表会, 姫路市, 2008/01/10
- (31) R. Wang, “Mechanical Properties and Impurity Effects of Metallic Grain Boundaries by First-principles Analysis Using Energy and Stress Densities”, MRS 2007 Fall Meeting, Boston, USA, 2007/11/30
- (32) 井上泰彦, 「第一原理計算によるアルミニウム [110] 傾角粒界の粒界エネルギーと粒界すべりの関係」, 日本機械学会第 20 回計算力学講演会, 同志社大学, 2007/11/26
- (33) M. Kohyama, “First-Principles Study of Configurations and Mechanical Properties of Metallic Grain Boundaries: Comparison Between Aluminum and Copper Grain Boundaries” The Sixth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Jeju, Republic of Korea, 2007/11/06 (招待)
- (34) H. Yoshizu, “Toward Atomistic Mechanism of Grain Subdivision: An Atomistic Simulation Study”, The Sixth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Jeju, Republic of Korea, 2007/11/06
- (35) T. Uesugi, “Atomistic Studies of Deformation Mechanism of Nanocrystalline Al-Ti and Al-Fe Alloys from First-Principles”, The Sixth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Jeju, Republic of Korea, 2007/11/06
- (36) Y. Inoue, “First-Principles Studies on Grain Boundary Energy of [110] Tilt Grain Boundaries in Aluminum”, The Sixth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Jeju, Republic of Korea, 2007/11/06
- (37) 王如志, 「第一原理計算によるAl粒界とCu粒界の研究」, 日本金属学会 2007 年秋期大会, 岐阜大学, 2007/09/21
- [その他] 受賞: 計 1 件
- (1) 上杉徳照, 瀧川順庸, 東健司, 軽金属学会関西支部主催若手研究者・院生による研究発表会研究発表最優秀賞を受賞, 受賞講演「第一原理計算結果を用いた Al-Fe 合金の固溶強化機構の解明」 姫路, 2008/01/10

6. 研究組織

(1) 研究代表者

香山 正憲 (KOHYAMA MASANORI)
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・上席研究員
研究者番号: 60344157

(2) 研究分担者

田中 真悟 (TANAKA SHINGO)
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・研究員
研究者番号: 50357448

吉矢 真人 (YOSHIYA MASATO)
大阪大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 00399601

上杉 徳照 (UESUGI TOKUTERU)
大阪府立大学・工学研究科・助教
研究者番号: 10405342

(3) 連携研究者

王 如志 (WANG RUZHI)
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・特別研究員
(現所属: 北京工業大学・准教授)

斎藤 繁喜 (SAITOU SHIGEKI)
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・特別研究員
(現所属: 物質・材料機構・博士研究員)