

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 16日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2011

課題番号：20560616

研究課題名（和文） 異方性弾性論の数理解明と格子欠陥のための計算コード作成

研究課題名（英文） Study on anisotropic elasticity theory and development of computer code for lattice defects

研究代表者

大澤 一人 (OHSAWA KAZUHITO)

九州大学・応用力学研究所・助教

研究者番号：90253541

研究成果の概要（和文）：異方性弾性体中の転位ループに対応する応力関数の積分形を得た。それを基に、任意の形状の転位ループ間の相互作用エネルギーを計算する計算コードを作った。弾性論の応用として、flexible な境界条件での第一原理計算を行った。最適化された計算セルの体積と凝集エネルギーの関係は弾性論により説明ができた。さらに BCC 金属の単空孔中の水素の安定構造を計算したところ水素の未知な安定構造が多数見つかった。

研究成果の概要（英文）：Integral form of stress function was obtained for a dislocation loop in an anisotropic elastic body. According to the integral form, simulation code was made to calculate the interaction energy between dislocation loops of arbitrary shapes. As an application of the elasticity theory, first-principle calculations were performed under a flexible boundary condition. The relation between the optimized cell volume and cohesive energy could be explained in terms of the elasticity theory. In addition, many unknown hydrogen configurations were found in monovacancy in BCC metals.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：異方性弾性論、転位、照射損傷、計算材料物理、空孔、第一原理計算、核融合、格子欠陥

## 1. 研究開始当初の背景

金属中の格子欠陥は機械的な強度など金属特有の持つ様々な性質を決定すると考えられている。特にマクロなスケール領域では連続弾性論に基づく計算がされており、転位や点欠陥に対する計算コードも開発されてきた。ところで、現実の金属のほとんどは異方性弾性体である。しかし従来は専ら等方性弾性論に基づいて計算コードが作成されてきた。その理由は異方性弾性論が等方性弾性

論よりも数学的に複雑なため研究や計算に対する応用が敬遠されてきたという背景がある。特に、三次元問題や応力関数の導出に関する研究が必要と考えた。さて、格子欠陥の問題では計算セルには flexible な境界条件を課してより正確な結果を得ようとするやり方がある。弾性論は格子欠陥から遠いマクロな領域が記述できるので、境界条件の決定や計算セルの膨張・収縮の解析に応用できると予想した。

## 2. 研究の目的

(1) 等方性弾性論よりも複雑な異方性弾性論を扱うための方法を確立すること。特に、応力関数を自動的に導出する方法を確立し、それを応用して弾性論の問題を解析的に扱うことを目的とする。

(2) さらに(1)で導出した応力関数の応用として、数値シミュレーションや実験の解析に必要な格子欠陥に関する計算コードを作成すること。具体的には転位ループ間の相互作用エネルギーの計算をすることである。これにより、照射などで発生した転位ループの挙動が研究できるようになる。また、この問題を選んだ理由は、転位に関する問題が弾性論では最も難しいものの1つだからである。

(3) もう1つの応用は弾性論を連結階層モデルによるシミュレーションに応用することである。階層とは次のような意味である。現実の材料の計算では、量子論が支配するミクロな領域、非線型経験ポテンシャルで扱えるナノ領域、さらに広い弾性論で扱えるマクロな領域など、いくつかの特性の異なる領域を組み合わせることになる。計算セルの形状が最適になるように変化する flexible な境界条件に関連した解析に弾性論が応用できないか研究する。

## 3. 研究の方法

(1) 応力関数は弾性論の問題を解くときに便利な手法である。三次元弾性体に対応する応力関数である Beltrami の応力関数をさらに変形したものを本研究では導入した。そして転位ループの作る応力場に対応する応力関数を導出した。

(2) (1)で求めた応力関数を使って異方性弾性体中の任意の形状をした転位ループ間の相互作用エネルギーを計算する積分形を導出した。一般的には二つの転位線に沿った積分と単位円上の積分の合計で三重線積分の形になる。これに基づき転位ループ間の相互作用エネルギーを計算するための計算コードを作成した。

(3) 弾性論を flexible な境界条件を課した系の解析に応用した。具体的には BCC 構造の遷移金属の単空孔に捕獲された水素の安定構造を密度汎関数法に基づき第一原理計算した。その際、最適な計算セルの体積と凝集エネルギーの関係を弾性論的に解析した。

(4) 当初の研究目的にはなかった項目であるが、BCC 構造を持つ遷移金属の単空孔内の水素原子の安定構造に関して詳細な第一原理計算を行った。BCC 構造を持つ遷移金属は全部で7種類ありV族のV、Nb、Ta、VI族のCr、Mo、W、そしてVIII族のFeである。全部のBCC金属と水素の計算をすることで系統的に空孔と水素の相互作用の特徴を理解することができた。

## 4. 研究成果

### (1) 応力関数の導出

応力関数は弾性論に関する問題を解く際に便利な手法である。その用途によって様々な形式があるが、本研究では三次元の問題に適応できる Beltrami の応力関数  $\psi_{ij}$  をさらに変形した応力関数  $\chi_{ij}$  を導入した。

$$\psi_{ij} = \chi_{ij} - \delta_{ij} \chi_{kk} \quad (1)$$

ここで、重なった指標については和をとる規約を使う。 $\delta_{ij}$  はクロネッカーのデルタである。式(1)で定義された応力関数に関しては

$$\sigma_{ij} = \chi_{ij,kk} \quad \chi_{ik,k} = 0 \quad (2)$$

が成立する。微分に対する表記は

$$\partial_k f = f_{,k} \quad (3)$$

とする。Burgers ベクトルが  $\mathbf{b}'$  の転位ループ  $\mathbf{C}'$  の作る応力場は Mura の公式により

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \int_{\mathbf{C}'} \varepsilon_{lmh} C_{pqmn} \mathbf{G}_{kp,q} (\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{b}'_m dx'_h \quad (4)$$

である。ここで  $C_{ijkl}$  は弾性定数、 $\mathbf{G}_{kp}$  は異方性弾性体におけるグリーン関数、 $\varepsilon_{lmh}$  は置換演算子である。本研究で導入された応力関数はこの Mura の公式と類似した積分形式で表現される。

$$\chi_{ij} = C_{ijkl} \int_{\mathbf{C}'} \varepsilon_{lmh} C_{pqmn} \mathbf{H}_{kp,q} (\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{b}'_m dx'_h \quad (5)$$

関数  $\mathbf{H}$  は異方性弾性体のグリーン関数と

$$\mathbf{G}_{ij} = \mathbf{H}_{ij,kk} \quad (6)$$

という関係になる。Mura の公式(4)の  $\mathbf{G}$  を式(5)では  $\mathbf{H}$  に置き換えただけである。また式(6)は  $\mathbf{G}$  を電荷、 $\mathbf{H}$  をポテンシャルとみなすと静電場のポアソン方程式の関係になっている。この関係を用いて関数  $\mathbf{H}$  および式(5)の具体的な積分形式が得られる。式(5)は式(4)から自動的に導出されるので、応力関数が容易に得られるようになった。

### (2) 転位ループ間の相互作用エネルギー

転位ループ  $\mathbf{C}$  と弾性場との相互作用エネルギーは次の式で表すことができる。転位ループ  $\mathbf{C}$  が端になる任意の曲面を  $\mathbf{S}$  とすると

$$\mathbf{E} = \mathbf{b}_i \int_{\mathbf{S}} \sigma_{ij} d\mathbf{S}_j \quad (7)$$

である。式(7)に Beltrami の応力関数を代入し Stokes の定理を使うと

$$\mathbf{E} = -b_i \int_C \varepsilon_{ikl} \psi_{ln,k} dx_n \quad (8)$$

さらに

$$\mathbf{E} = -b_i \int_C \varepsilon_{jts} \chi_{ij,s} dx_t \quad (9)$$

となる。式(5)を(9)に代入すると、図1のような二つの転位ループ  $\mathbf{C}$  と  $\mathbf{C}'$  の相互作用エネルギーは次のような式で表せる。

$$\begin{aligned} \mathbf{E} = & b_i b'_m \int_C \int_{C'} \{ C_{ihks} C_{pqmt} H_{kp,qs} (x - x') dx_t dx'_h \\ & - C_{ijks} C_{pqmj} H_{kp,qs} (x - x') dx_h dx'_h \\ & + \frac{C_{ijmj}}{4\pi|x - x'|} dx_h dx'_h \\ & - \frac{C_{ihmt}}{4\pi|x - x'|} dx_t dx'_h \} \end{aligned} \quad (10)$$

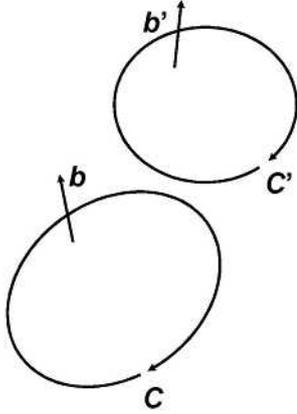


図1: 任意の二つの転位ループの模式図。

式(10)で得られた積分形式に基づいて異方性弾性体中の転位ループの相互作用エネルギーを計算する計算コードを作成した。これにより弾性定数、Burgers ベクトル、転位線の通過する座標という情報をインプットするだけで相互作用エネルギーが計算できるようになった。

転位ループ間の相互作用エネルギーの計算例を示す。図2は同一平面上の大小二つの円形転位ループ  $\mathbf{C}$  と  $\mathbf{C}'$  の位置関係を示す。図3はその相互作用エネルギーと角度  $\theta$  の依存性である。Burgers ベクトルは  $[111]$  方向に平行である。ここで弾性定数は鉄を意識して  $C_{11} = 2.30$ 、 $C_{12} = 1.35$ 、 $C_{44} = 1.17$  とした。図3によると相互作用エネルギーは角度に依存しており、 $\theta = 0^\circ$ 、 $30^\circ$  に極値を持つ。もし、等方性弾性体であれば角度に依存せず相互作用エネルギーは一定になるはずである。

これは異方性弾性体の特徴をよく反映した結果と言える。また、極値の方向である  $[1\bar{1}0]$  および  $[112]$  は立方晶の構造では特別な方向であるから構造上の特性もよく反映している。

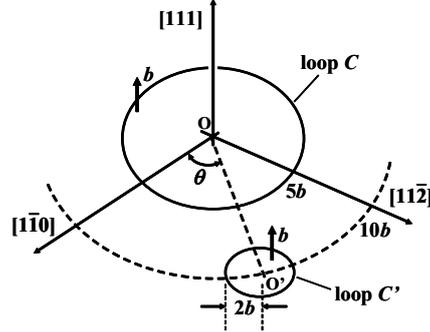


図2: 同一平面上の二つの転位ループ。

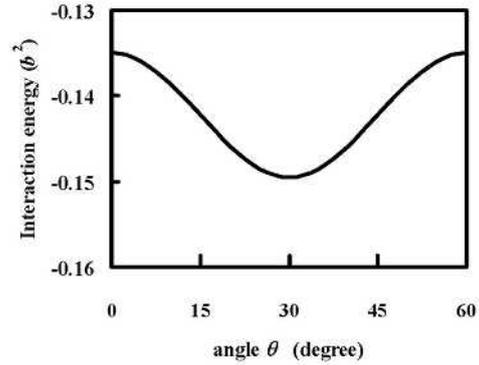


図3: 相互作用エネルギーの角度依存性。

### (3) 連結階層モデルへの応用

各原子の局所的な安定構造を求めるのと同時に、計算セル全体の形状を変化させることで、より安定な状態を見つける計算方法が flexible な境界である。個々の原子緩和と同時に最適な計算セルの形状を見つける方法である。

例として、本研究では BCC 金属空孔中に水素が捕獲される問題を考えた。図4で示すように、空孔内部の水素は第一原理計算で安定な構造を計算する。一方で、シミュレーションに用いた計算セルは内部の状況に応じてその形状が変わる、いわゆる flexible な境界が課されている。具体的には水素によって生じる圧力に対応して計算セルが膨張(収縮)する効果を考慮することである。空孔だけで水素の無い状態の計算セルの体積を  $V_0$ 、水素の影響で膨張した体積を  $\Delta V$  とする。また、その体積の最適化による系全体のエネルギーの減少を  $\Delta E$  とすると

$$\Delta E \cong k(\Delta V)^2 / V_0 \quad (11)$$

の関係が弾性論の解析より得られる。ここで  $k$  は体積弾性率である。実際に BCC 金属空孔中の水素に関して第一原理計算を行うと式(11)が広い範囲で成立することがわかった。

図 5 は Cr および Ta の単空孔に水素が捕獲されたときの例である。空孔内部の水素の個数を徐々に増やすとそれに伴って内部圧力が上昇すると考えられる。そこで flexible な境界条件を課したときの最適な体積増加とそれに伴うエネルギー緩和が式(11)でよく表現されることを示している。一部の点が式(11)から外れるのは現実の金属結晶では格子性や弾性論的な非線型性の影響があるためと考えられる。

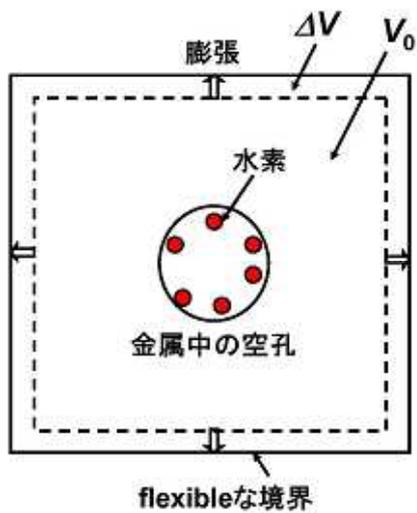


図 4: 金属空孔中の水素。水素の圧力によって計算セルが膨張するモデル。

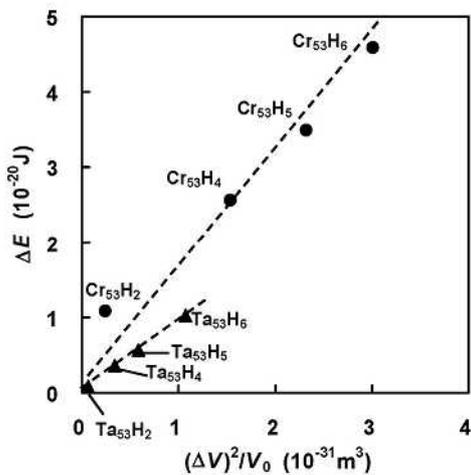


図 5: 体積膨張とエネルギー緩和の関係。Cr および Ta 空孔での水素捕獲による。

式(11)が実際に広い範囲で成立することで弾性論による解析の有効性が示された。また、照射材料のスエリング(膨張)の定量解析としても役に立つと考える。

#### (4) 金属空孔中の水素の安定構造

この研究項目は当初の計画段階ではなかったものであるが、途中で重要性が認識されたものである。

国際熱核融合実験炉(ITER)では、その構造上極めて強いプラズマの照射を受けるダイバーターと呼ばれる部品がある。その部品の材料としては高い融点を持ち、水素がほとんど溶解しないタングステンが使われる予定である。そこで、タングステンの内部の空孔と核融合プラズマの成分である水素(重水素と三重水素)の相互作用の研究が始まった。

図 6(a) はタングステンのような BCC 結晶に水素が固溶したときの安定な位置を示す。完全結晶では▲で示した T サイトが安定である。一方で、空孔に水素が捕獲された場合は図 6(b) で示したような O サイト近傍が安定である。そこで、従来の説では空孔に複数個の水素が捕獲されたときも O サイトの近傍が安定であると考えた。さらに、空孔には O サイトは 6 個存在するので、図 7(a) のように空孔には最高で 6 個の水素が捕獲され正八面体構造になる。しかし、タングステン空孔中の水素に関して精密な計算を行うと、図 7(b) で示すような O サイトからかなりずれた位置が水素の安定な位置であることがわかった。

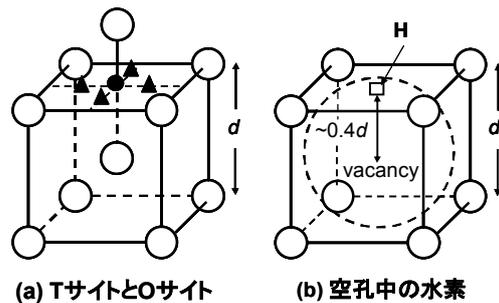


図 6: (a) BCC 格子の T サイト(▲)と O サイト(●)。 (b) 空孔中に捕獲された水素の位置。

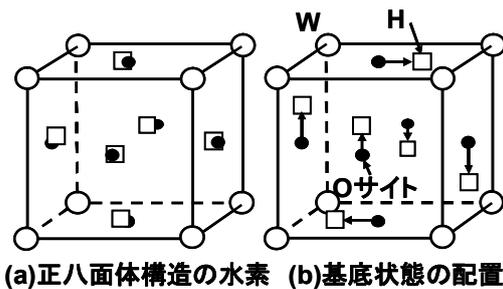


図 7: 空孔中の 6 個の水素。(a) O サイト近傍の水素。(b) 基底状態の構造。

さらに、他の金属についても空孔中の水素の安定構造を計算した。BCC 構造を持つ遷移金属は7つある。V族のV、Nb、TaとVI族のCr、Mo、WとVIII族のFeである。V族の金属は水素溶解度が高く自然に水素を固溶する。一方でVI族の金属は水素溶解度が極めて低く、タングステンとモリブデンはそのため核融合炉の材料候補として有力である。図8は金属空孔と水素の結合エネルギーの水素個数に対する依存性を示す。タングステンとモリブデン以外の金属空孔では最高で6個までしか水素が捕獲されないことがわかる。これは従来の説とも一致するが、しかし、その6個の水素の安定な位置は図7(b)で示したように0サイトからずれた位置にあるので、これまでの考え方が全く正しかったわけではない。空孔中の水素は0サイト近傍が安定というような単純なものではなく、水素間の斥力のために構造的な再配置が起こる。実際には多様で複雑な安定構造が存在する。

本研究で特に問題になったのはタングステンとモリブデンに関する結果である。図8より最高で12個程度まで空孔に水素が捕獲されることが示され、これは従来の説とは大きく異なる結果になった。しかも、この二つの金属は核融合炉の材料として重要と考えられてきたが、その材料特性に関して誤った認識が持たれていたことが示された。

この「金属空孔中の水素の安定構造」に関する研究は従来の異方性弾性論に関する研究計画にはなかった。しかしながら、弾性論研究の応用として連結階層モデルや第一原理計算のシミュレーションを選んだことから偶然に発展していった研究項目である。結局、核融合炉材料に関する重要で新しい知見が得られ幸運だったと思う。この経験を生かし、今後は弾性論の応用研究と同様に、金属と水素に関する研究を進めてゆく予定である。

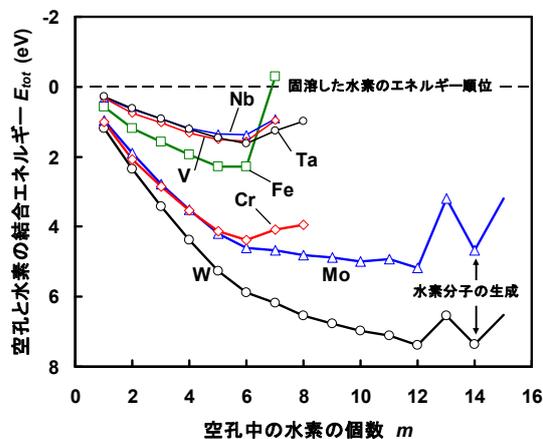


図8: BCC 金属空孔と水素の結合エネルギー。

## 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 8 件)

- ① K. Ohsawa, K. Eguchi, H. Watanabe, M. Yamaguchi, M. Yagi, Configuration and binding energy of multiple hydrogen atoms trapped in monovacancy in bcc transition metals, Phys. Rev. B 85, 094102-1-8 (2012) 査読有.
- ② K. Ohsawa, M. Yagi, H. Koizumi, E. Kuramoto, Interaction energy between dislocation loops in an anisotropic crystal: Application of elasticity theory, J. Nucl. Mater. 417, 1071-1073 (2011) 査読有.
- ③ K. Ohsawa, J. Goto, M. Yamakami, M. Yamaguchi, M. Yagi, Trapping of multiple hydrogen atoms in a tungsten monovacancy from first principles, Phys. Rev. B 82 184117-1-6 (2010) 査読有
- ④ J. Goto, K. Ohsawa, M. Yagi, Numerical study on hydrogen retention at a grain boundary in tungsten, Reports of Research Institute for Applied Physics, 139 (2010) 75-79 査読無.
- ⑤ K. Ohsawa, J. Goto, M. Yamakami, M. Yamaguchi, M. Yagi, Trapping of multiple hydrogen atoms in a tungsten monovacancy, Reports of Research Institute for Applied Physics, 139 (2010) 69-73 査読無.
- ⑥ K. Ohsawa, M. Yagi, H. Koizumi, E. Kuramoto, Stress function for dislocation loops in anisotropic crystals, IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 3 012027-1-6 (2009) 査読有
- ⑦ M. Yamakami, M. Yagi, K. Ohsawa, Numerical study on stable structure of hydrogen atoms in a tungsten: a first principle simulation, Reports of Research Institute for Applied Physics, 137 (2009) 81-99 査読無.
- ⑧ 大澤一人, 矢木雅敏, 小泉大一, 蔵元英一, 異方性弾性体中の転位ループに対応する応力関数, 九州大学応用力学研究所所報 137 号, 183-188, (2009) 査読無.

[学会発表] (計 20 件)

- ① 大澤一人, タングステン中の空孔-水素複合体の生成と温度依存性, 日本金属学会, 2012年03月28日, 横浜国立大学.
- ② 大澤一人, 格子欠陥による水素の捕獲とその温度効果, 日本物理学会, 2012年03月26日, 関西学院大学.

③ 大澤一人、BCC 金属における空孔水素複合体の生成に関する第一原理計算、材料における水素有効利用研究会、2011 年 12 月 15 日、屋久島 JR ホテル。

④ 大澤一人、BCC 金属の空孔と水素捕獲に関する第一原理計算、日本金属学会、2011 年 11 月 09 日、沖縄コンベンションセンター。

⑤ Kazuhito Ohsawa, Characteristics of Hydrogen Configuration in Tungsten Monovacancy, 15 th International Conference on Fusion Reactor Materials, 20 Oct. 2011, Charleston USA.

⑥ 大澤一人、BCC 金属中の空孔への水素捕獲とその安定構造、東北大学金属材料研究所ワークショップ「鉄鋼材料照射影響機構研究の最近の進展」、2011 年 09 月 29 日、東北大学金属材料研究所。

⑦ 大澤一人、BCC 金属中の空孔への水素捕獲とその安定構造、日本物理学会、2011 年 09 月 21 日、富山大学。

⑧ 大澤一人、Hydrogen trapping in a single vacancy formed in tungsten, Multiscale Materials Modeling 2010, 7 Oct. 2010, Freiburg, Germany.

⑨ 大澤一人、第一原理計算によるタングステン空孔への水素捕獲に関する研究、日本物理学会、2010 年 09 月 23 日、大阪府立大学。

⑩ 大澤一人、タングステン中の原子空孔への水素捕獲、格子欠陥フォーラム、2010 年 09 月 22 日、河内長野野荘。

⑪ 大澤一人、タングステン単空孔への水素捕獲とその安定構造、日本金属学会、2010 年 03 月 30 日、つくば大学。

⑫ 大澤一人、タングステン単空孔での水素捕獲の第一原理計算、日本物理学会、2010 年 03 月 20 日、岡山大学。

⑬ 大澤一人、異方性弾性論にもとづく転位ループの研究、日本物理学会、2009 年 09 月 26 日、熊本大学。

⑭ 大澤一人、タングステンへの水素吸蔵とその安定構造、日本金属学会、2009 年 09 月 26 日、京都大学。

⑮ Kazuhito Ohsawa, Dislocation loops in anisotropic crystals: application of elasticity theory, 14th International conference on fusion reactor materials, 7 Sep. 2009, Sapporo.

⑯ 大澤一人、異方性弾性体中の転位ループ間の相互作用エネルギー、日本金属学会、2009 年 03 月 28 日、東京工業大学。

⑰ 大澤一人、異方性弾性体中の転位ループおよびその相互作用エネルギー、日本物理学会、2009 年 03 月 27 日、立教大学。

⑱ Kazuhito Ohsawa, Stress function for dislocation loops in anisotropic crystals, Dislocations 2008, 17 Oct. 2008, Hong Kong.

⑲ 大澤一人、異方性弾性体中の転位が作る応力場とその応力関数の研究、日本金属学会、2008 年 09 月 24 日、熊本大学。

⑳ 大澤一人、異方性弾性体中の転位とその応力場および応力関数の研究、軽水炉研究会、2008 年 07 月 11 日、九大応力研。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大澤 一人 (OHSAWA KAZUHITO)

九州大学・応用力学研究所・助教

研究者番号：90253541