

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630279

研究課題名(和文)ダクタイルイオン結晶における特異な局所化学結合発現の理論的検証

研究課題名(英文)Theoretical investigation on peculiar local chemical bonds in ductile ionic crystals

研究代表者

松永 克志 (Matsunaga, Katsuyuki)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20334310

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：イオン性結晶は一般に脆性を示す。しかし一部のイオン結晶では、室温のような低温であっても塑性変形が容易であることが報告されており、その機構を解明することは、脆性材料の靱性向上の糸口となる可能性がある。そこで本研究では、第一原理計算を用いて、塑性変形が容易に起こることが知られているAgCl等に注目し、第一原理計算とGSF(Generalized Stacking Fault)エネルギー解析を用いて、すべり変形抵抗の定量評価を行った。その結果、AgClでは、複数のすべり面でのすべり変形が可能であることが判明した。その起源は、すべり面を介したAg-Agイオン間の共有結合の形成であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Ionic crystals are generally brittle at low temperatures because of Coulombic repulsion between like ions during slip deformation. However, it was experimentally reported that some of ionic crystals such as AgCl show relatively ductile deformation behavior even at low temperatures. In order to reveal the origin of such phenomena, first-principles calculations were performed and the slip deformation resistance was analyzed in terms of generalized stacking fault energies. Moreover, chemical bonding analyzes across slip planes during deformation were carried out. It was found from our theoretical analyses that AgCl has multiple slip systems that can be activated even at low temperatures and this is due to formation of peculiar covalent bonds between Ag ions across the slip planes during deformation.

研究分野：計算材料学

キーワード：第一原理計算 すべり系 パイエルスポテンシャル

## 1. 研究開始当初の背景

公共建築物や輸送機関などの我が国の社会資本は、国民の高い生活水準の実現・維持のために、今後、再整備や更新が進められていくと予測される。したがって、この社会資本に使用される社会基盤材料の果たす役割は大きく、安心・安全のさらなる追求、環境負荷低減などが求められる。なかでも構造材料は使用量も極めて多く、革新的な構造材料開発が望まれている。

構造材料としては、鉄を代表とする金属材料が実用的にも多く使用されていることは言うまでもない。しかし、高温では強度低下やクリープ変形が生じ、さらには酸化や腐食などの化学的耐久性の問題がある。一方、金属酸化物などのセラミックス系構造材料は、高強度、高融点かつ高い化学的安定性など、金属材料には無い優れた性質を持つ。しかし、セラミックスが本来持つ「脆さ」は古くから指摘されてきた問題点であり、これを克服するべくミクロな組織制御などに関する多くの研究がなされてきたが、未だ根本的な解決には至っていない。

そこで本研究では、セラミックス系材料の脆性改善の端緒となるべく、すべり変形時の微視的量子構造という新しい観点からの研究アプローチを着想した。金属酸化物などのセラミックス系材料の脆さは、強いイオン性結合に起因している。しかし右図のように、イオン結晶であっても、AgCl や SrTiO<sub>3</sub> は室温付近の低温でも大きな塑性変形が可能である (Gumbusch et al., *Phys. Rev. Lett.*(2001) 等)。本研究はこの実験事実に着目し、これらのイオン結晶の持つ延性の起源を、すべり変形時に発現する特異な化学結合の観点から解明し、材料の本質から脆性克服の突破口を見出そうという内容である。

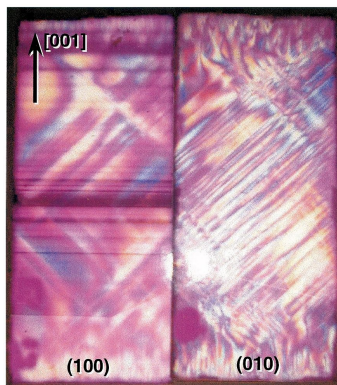


図 1. SrTiO<sub>3</sub> の室温変形時のすべり線観察結果 (Brunner et al., *J. Am. Ceram. Soc.*(2001))

## 2. 研究の目的

本研究では、AgCl を始めとする塑性変形

が容易なダクタイルイオン結晶について、転位のすべり運動に対する抵抗力を、第一原理計算と GSF (Generalized Stacking Fault) エネルギーを用いて解析し、これらの塑性変形能の起源を解明する。とくに、各すべり系に沿った変形時の化学結合状態変化に着目し、これらダクタイルイオン結晶のすべり変形に対する電子状態の役割を詳細に検討する。

## 3. 研究の方法

第一原理計算には PAW (Projector Augmented Wave) 法を用いる。これは固体のバンド構造計算でよく知られた擬ポテンシャル法に類似した手法である。基本的に価電子の波動関数を高精度に計算する手法であり、申請者も、同手法を酸化物における格子欠陥などに適用し、多くの成果を学術誌上で発表してきている(例えば、*Matsunaga Phys. Rev B*(2008)など)。

本研究では、岩塩型結晶構造の AgCl と NaCl について、すべり変形抵抗力を第一原理計算とパイエルス・ナバロ理論を用いて求める(例えば、鈴木秀次「転位論入門」アグネ)。パイエルス・ナバロ理論では、転位すべり運動の際のポテンシャルエネルギー変化が、図 2 のように正弦波で近似できるような形状であると考え、これを基にポテンシャルの山を計算する。

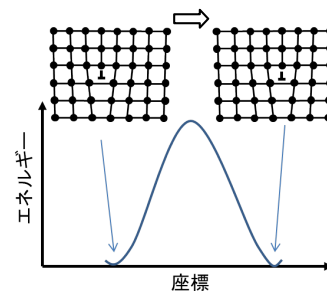


図 2. パイエルスポテンシャルの模式図

しかし、塑性変形時の転位運動のポテンシャルエネルギー変化を厳密に計算するためには、転位コア構造を精密に計算モデルに取り込み、さらに転位を移動させて全エネルギー変化を追跡する大規模計算を行わなければならない。また、塑性変形量が大きくなると、交差すべりなど転位運動も複雑になると予測される。現状では、化合物結晶に対し第一原理計算でこのような塑性変形を扱うことは、計算時間・資源の点で不可能である。そこで本研究では、まず塑性変形の初期を考え、各すべり面上での転位すべり運動に対するパイエルス・ナバロ応力を計算することにした。パイエルス・ナバロ応力計算について

は、転位コアの直接計算ではない別の手法として、Vitek らが Generalized Stacking Fault (GSF) エネルギーを使った手法を提案している(Vitek, *Philos. Mag.* (1971))。この手法では、(a)特定のすべり面に沿って上下の結晶を微小に相対的に剛体変位させ、(b)すべり面上下の原子を緩和させて全エネルギー値を求め、その後、さらに微小変位させて(a) (b)のステップを繰り返し計算し、図 2 と同様な GSF エネルギーのマップを得る。この GSF エネルギーのマップを用い、特定のすべり方向のエネルギー変化を正弦波で近似して、パイエルス・ナバロ応力を計算することができる。従来研究では、経験的原子間相互作用モデルによる計算が行われており、単純金属や Si について実験値をよい精度で再現する結果が報告されている(Miyata, *Phys. Rev. B*, (2001))。

#### 4. 研究成果

図 3 に NaCl と AgCl の  $\langle 011 \rangle$  方向に沿った GSF エネルギーを示す。図における  $2\gamma_s$  は表面エネルギーの 2 倍を意味する。GSF エネルギーが  $2\gamma_s$  を超える場合、表面のへき開によるエネルギー開放が有利となるため、そのすべり系の活動は困難と考えられる。

NaCl においては、 $\{110\}$  面すべりの GSF エネルギーはへき開面である  $\{100\}$  面の  $2\gamma_s$  より小さくなる。しかし、これ以外の面上でのすべりは  $\{100\}$  面の  $2\gamma_s$  より大きな GSF エネルギーをとることがわかる。これは、NaCl 結晶が  $\{110\}\langle 011 \rangle$  のみを容易すべり系とすることに対応していると考えられる。

一方で AgCl の場合、 $\{100\}$  面、 $\{110\}$  面、 $\{111\}$  面において  $\{100\}$  面の  $2\gamma_s$  を下回っていることが分かる。したがって、AgCl では複数のすべり系が活動すると考えられる。

このような NaCl と AgCl の違いを解明するため、 $\{100\}\langle 011 \rangle$  すべりにおいて変位量がバーガスベクトルの半分の場合での、すべり面近傍の波動関数を解析した。図 4 は、すべり面近傍に形成される価電子帯中の波動関数の一例である。図から、すべり面を介して Ag イオン同士の波動関数が混成軌道を形成していることが分かる。このような波動関数は NaCl では見られなかった。したがって、すべり面を介して Ag-Ag 間に特別な共有結合的相互作用が生じていることが考えられる。

すべり面を介したイオン間相互作用をさらに詳しく調べるため、COHP (Crystal Overlap Hamiltonian Population) 解析を行った。図 5 中縦軸値は大きくなるほど、共有結合が強くなることを意味している。図から明らかなように、Na-Na 間には共有結合が見られないのに対し、Ag-Ag 間では変位に伴い共有結合が大きくなる傾向にあることがわかる。Na および Ag は陽イオンであるため、結晶の変位によりイオン間距離が縮まると、クーロン

反発が大きくなり、エネルギー的に不安定になると考えられる。しかし AgCl では、Ag-Ag 間に共有結合が生じることにより、クーロン反発によるエネルギー増加を緩和しているといえる。NaCl には見られないこのような電子状態が AgCl の特異なすべり機構の起源であると考えられる。

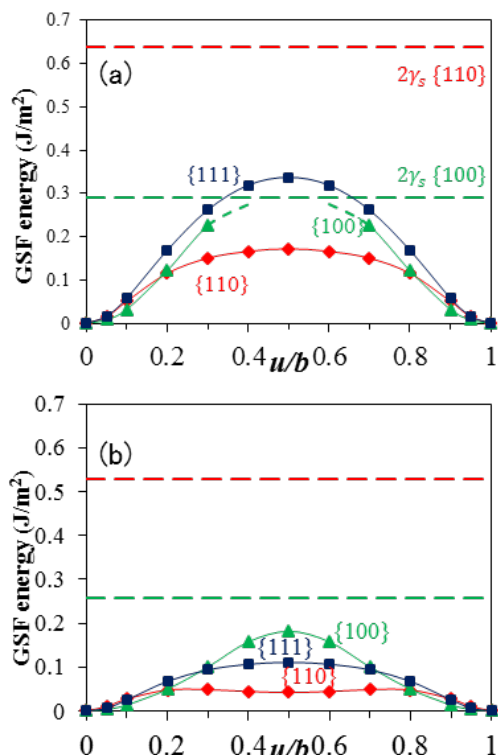


図 3. (a)NaCl および(b)AgCl における  $\langle 110 \rangle$  方向の GSF エネルギー計算結果

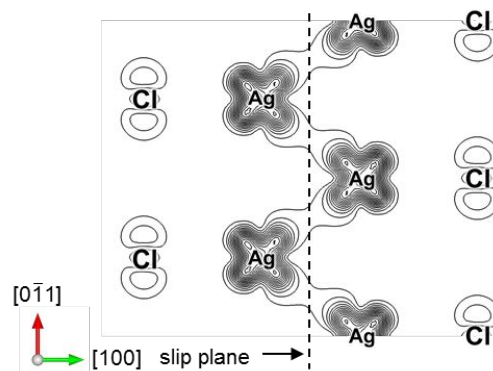


図 4. AgCl の  $\{100\}\langle 011 \rangle$  すべり系における波動関数等高線図 ( $u/b = 0.5$  の場合)。

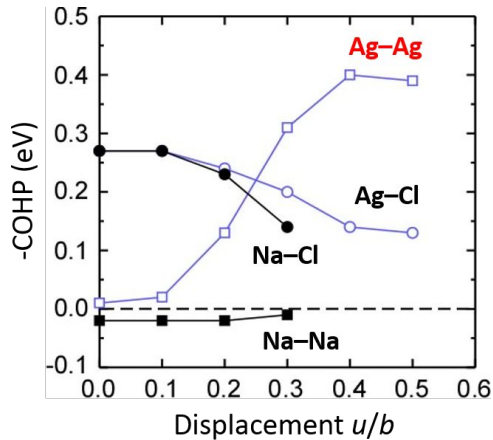


図 5. AgCl の{100}<011>すべり系における COHP 解析結果

#### 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 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

松永克志、霜田直史、中村篤智、豊浦和明

“電子状態計算による岩塩型イオン結晶のすべり変形機構の解明”、日本金属学会 2015 年春季講演大会、2015 年 3 月 19 日(東京大学)

霜田直史、中村篤智、豊浦和明、松永克志

“NaCl 型イオン結晶のすべり変形機構に関する電子論的解析”、日本金属学会 2014 年秋季講演大会、2014 年 9 月 25 日(名古屋大学)

霜田直史、中村篤智、豊浦和明、松永克志

“NaCl 型結晶のすべり変形機構に関する電子論的解析”、日本機械学会 M&M2014 材料力学カンファレンス、2014 年 7 月 20 日(福島大学)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 取得年月日：  
 国内外の別：

〔その他〕  
 ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

松永 克志 (Matsunaga, Katsuyuki)  
 名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：20334310

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：