

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2010～2014

課題番号：22102003

研究課題名（和文）第一原理計算によるバルクナノメタルの基礎物性設計

研究課題名（英文）First-Principles design of bulk nano-structured metals

研究代表者

尾方 成信（Ogata, Shigenobu）

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：20273584

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 74,700,000 円

研究成果の概要（和文）：電子・原子レベルからの定量的な物性予測が唯一可能な第一原理解析とそれに基づくマルチスケール解析によって、バルクナノメタルの特異な力学挙動を支配している共通メカニズムを明らかにし、バルクナノメタルの機械的特性制御のためのユニバーサルな基礎物性設計指針を獲得した。またその過程において、バルクナノメタルの機械的特性を支配する素過程である、界面強度、粒界拡散、粒界移動、粒界転位生成に関する電子・原子論に基づく知見を得た。

研究成果の概要（英文）：We figured out underlying universal mechanisms, which dominate the unusual mechanical properties of bulk nanostructured metals, using first principles density functional theory and multiscale atomistic simulation methods. Based on the clarified universal mechanism, we proposed a model that can predictively describe the mechanical properties of bulk nanostructured metals. Moreover, in the model constructing process, we newly obtained details of electronic, atomistic and thermodynamic understandings for individual unit processes that governing the mechanical properties, such as grain boundary decohesion, grain boundary diffusion, grain boundary motion, and dislocation nucleation from grain boundary.

研究分野：工学

キーワード：バルクナノメタル 機械的特性 基礎物性設計 第一原理計算 分子動力学計算 マルチスケールモデリング 粒界 転位・拡散

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの結晶粒によって構成された多結晶金属材料であるバルクナノメタルの創製が可能となり、これらは通常のサイズの結晶粒を持つ多結晶金属材料には見られない特異な力学挙動を示すことが知られていた。しかしながら、その力学特性を支配している根本メカニズムについては十分に明らかになっておらず、その解明が強く求められていた。当初も実験・理論の両側面からメカニズム解明に向けての検討がなされていたが、実験では変形時の内部観察が困難なことや、理論計算では定量性や時間スケールの短さなどが障害となって深い理解に到達していなかった。

2. 研究の目的

電子・原子レベルからの定量的な物性予測が唯一可能な第一原理解析とそれに基づくマルチスケール解析によって、バルクナノメタルの特異な力学挙動を支配している共通メカニズムを明らかにし、バルクナノメタルの機械的特性制御のためのユニバーサルな基礎物性設計指針の獲得を目的とする。

3. 研究の方法

種々の金属・合金結晶のバルクナノメタルに対して、(1) 構成する結晶自体の力学物性、(2) 構成する結晶粒内および結晶粒間に存在する各種結晶格子欠陥の力学物性、(3) 各種結晶格子欠陥間の相互作用、(5) これらの外部応力、温度、変形速度依存性、(6) これらの物性の電子論的起源、を第一原理計算に基づく解析により電子論的な立場から定量的に明らかにし、これらの知見をベースとしたマルチスケール解析によって、結晶材料の機械的特性を支配している普遍的な結晶粒サイズ依存則を見出す。そして、バルクナノメタルの特異な力学挙動を発現する時間・空間スケールの決定因子を明らかにすることを通じて、現実の材料物性に立脚した、バルクナノメタルのユニバーサルな基礎物性設計指針を獲得する。

4. 研究成果

(1) バルクナノメタルのクリープ変形の理論構築

バルクナノメタルは粒界だらけであるため、高温においては、粒界移動や粒界拡散などに起因するクリープ変形を生じやすく、また粒界移動に伴う平均粒径の変化によって力学特性が変化してしまう問題がある。この解決に向けてクリープ変形のメカニズムを原子論に基づき明らかにした。具体的には、高温での負荷応力によって、粒界拡散、粒界移動、転位と変形の素過程が変化することを原子レベルで明らかにした。この知見に基づき、温度と負荷応力に対する主要メカニズムの遷移を変形メカニズムマップ (図1) の形

で表現し、最終的に経験則によらない原理原則に基づくクリープ変形の構成式 (図2) を導いた。さらには、クリープ変形の粒径依存性や、クリープ変形の変形素過程の活性化エントロピーを解析し、クリープ変形に与えるエントロピー効果が特に高温で大きくなることを示した。また、活性化エントロピーと活性化エンタルピーの間に線形相関があることを見いだした。

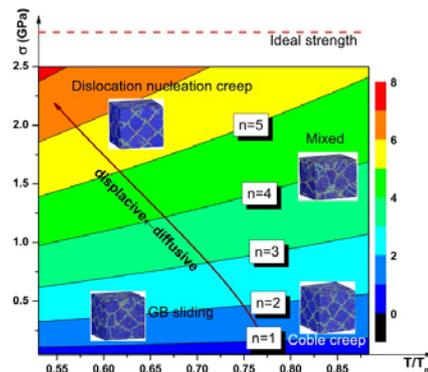


図1 クリープメカニズムマップ (雑誌論文⑧)

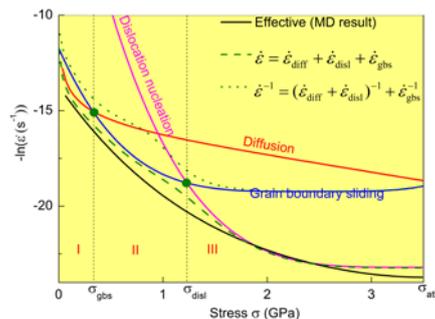


図2 クリープ構成関係 (雑誌論文⑧)

(2) 局所エネルギー・局所応力の第一原理解析法開発と金属粒界への適用

密度汎関数理論に基づく第一原理計算は、結晶から欠陥、表面、粒界・界面等の安定構造やエネルギー、応力下での原子・電子挙動を高精度に解明する強力な手段である。しかし、計算効率の高い平面波基底法では、全エネルギーや応力といった力学特性に関わる基本的な物理量が、スーパーセル内の積分値あるいは平均値としてしか求まらない。欠陥や粒界・界面の安定性や各種応力下での機械的挙動を扱う見地からは、エネルギーや応力の局所分布の情報が重要である。そこで、平面波基底の第一原理計算法において、局所エネルギー、局所応力を計算する手法・プログラムの開発に取り組み、金属粒界等への適用に成功した。具体的には、エネルギー密度・応力密度の定式化の後、Gauge に依存しない局所領域決定法を確立し、Al、Cu 粒界でのエネルギー・応力の分布解析 (図3、4) に成功し、局所エネルギー分解による不純物偏析の機構解明を行った。さらに、Al、Cu 粒界の引張変形過程 (第一原理引張試験) への局所エネルギー・局所応力解析の適用を初めて実

現した。これにより、粒界の力学特性が重要な材料パラメーターとして含まれるユニバーサルなバルクナノメタル設計指針の力学モデルに、電子論に基づく定量的な知見を与えることに成功した。

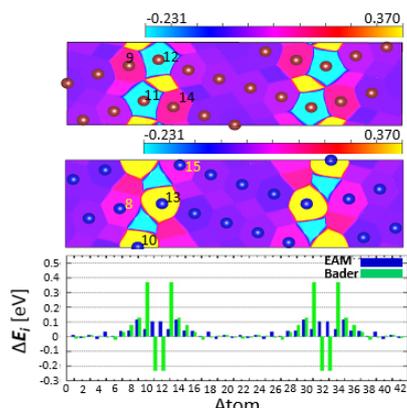


図3 Al $\Sigma=9$ 傾角粒界の局所エネルギー解析 (雑誌論文⑤)

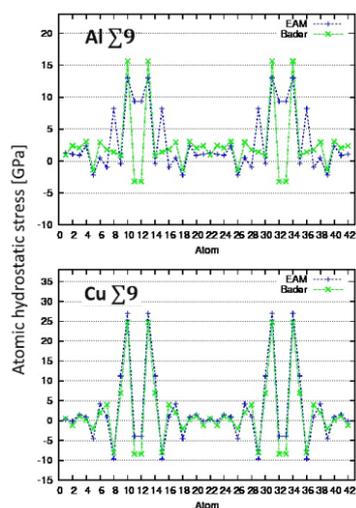


図4 Al と Cu の $\Sigma=9$ 傾角粒界の各原子の局所応力 (雑誌論文⑤)

(3) 時間加速解析によるバルクナノメタル変形の素過程の解析

(i) 粒界からの転位生成の原子論解析

粒界からの転位生成による変形機構は比較的低温で高応力下におけるバルクナノメタルの変形を支配する。これまでの分子動力学法による原子論解析では、時間スケールの制限により現実の温度や応力条件下での転位生成解析が困難であった。そこで、時間加速を実現する加速分子動力学解析を利用して、それを可能とした。一例としてモデルに銅の $\Sigma 9$ 粒界を用いて、様々な応力および温度下における粒界からの転位生成解析を実施し (図5)、転位生成の活性化自由エネルギーの温度、負荷応力依存性を求めることが可能であることを示した。これにより、バルクナノメタルの有限温度下での変形モデルに原子論に基づく定量性を持たせることが可能となった。

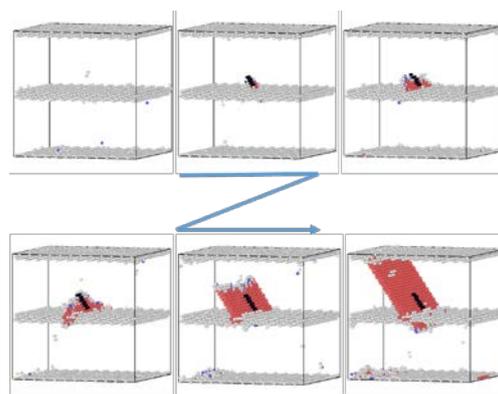


図5 粒界からの転位生成の加速原子論解析

(ii) 粒界移動の原子論解析

粒界の移動や粒界でのすべりによる変形機構は比較的高温で中程度の応力下においてバルクナノメタルの変形を支配する。粒界からの転位生成と同じく、これまでの分子動力学法による原子論解析では、時間スケールの制限により現実の温度や応力条件下での転位生成解析が困難であった。そこで、時間加速を実現する加速分子動力学解析を利用して、それを可能とした。一例としてモデルに銅の $\Sigma 7$ 粒界を用いて、様々な応力および温度下における粒界のすべり量と移動量およびその関係を調べた (図6)。その結果、粒界のすべりと移動は低温においては同調して起こり、すべり量と移動量との関係は粒界の原子幾何学構造によって完全に規定される。ところが、500K 程度的高温になると、その同調が弱くなり、すべりと移動が独立に起こり始めることがわかった。活性化エンタルピーや活性化体積など熱力学的パラメーターを解析した結果、このメカニズムの遷移が高温において粒界での原子拡散が活発になることが要因であることがわかった。これらにより、粒界の運動は温度やひずみ速度によってそのメカニズムが大きく変化することを明らかにした。これにより、バルクナノメタルの有限温度下での変形モデルに原子論に基づく定量性を持たせることが可能となった。

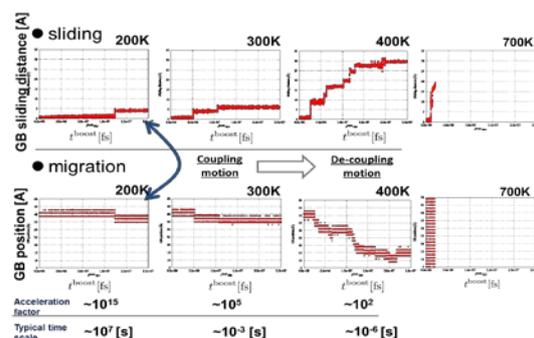


図6 粒界すべりおよび粒界移動の加速原子論解析

(iii) 粒界拡散の原子論解析

粒界拡散による変形機構は比較的高温かつ低応力下におけるバルクナノメタルの変形を支配する。このような条件下でバルクナノメタルの原子モデルに対して拡散解析を実施した。その結果、粒界面内で高速原子拡散が生じており、特に粒界面が会合する線内での拡散が高速であることを確かめた(図6)。さらに、得られた原子論データから熱力学パラメーターを解析することにより、粒界拡散の活性化エネルギーは粒径に依存しないことを明らかにした。また、拡散の活性化エネルギーの外部応力依存性、すなわち活性化体積を計算し、せん断応力に対する依存性が非常に小さいことと、静水圧に対する依存性はそれよりも大きいものが高々原子体積の15パーセント程度とかなり小さいことを明らかにした。これより粒界での拡散メカニズムは自由体積の移動によって起こっていると考えることができる。

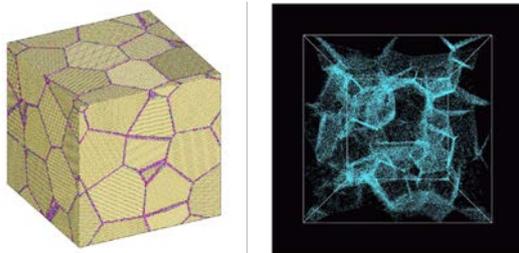


図6 粒界拡散の原子論解析

(4) バルクナノメタルのユニバーサルな設計指針の構築

以上の原子論解析による知見と転位論を組み合わせることにより、粒径をパラメーターとして、温度、ひずみ速度、負荷応力による変形メカニズムの遷移を記述する力学モデルを構築した。この力学モデルを用いた解析により、A01ア班の実験により明らかになった、粒径1ミクロン近傍でのバルクナノメタルの力学応答の不連続な変化を記述できることがわかった。このことは、本研究課題の主目的である原子論に基づくバルクナノメタルのユニバーサルな設計指針を構築できたことを意味する。

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 22 件)

- ① S.Kr.Bhattacharya, S.Tanaka, Y.Shiihara and M.Kohyama, “Ab Initio Perspective of the <110> Symmetrical Tilt Grain Boundaries in bcc Fe: Application of Local Energy and Local Stress”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 49 (2014), pp. 3980-3995. DOI: 10.1007/s10853-014-8038-1.

- ② S.Kr.Bhattacharya, M.Kohyama, S.Tanaka and Y.Shiihara, “Si Segregation at Fe Grain Boundaries Analyzed by Ab Initio Local Energy and Local Stress”, *J. Phys.: Condens. Matter.*, Vol. 26 (2014), 355005. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/26/35/355005>
- ③ Y.-J.Wang, A.Ishii and S.Ogata, “Entropic Effect on Creep in Nanocrystalline Metals”, *Acta Mater.*, Vol.61 (2013), pp. 3886-3871. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.03.026>
- ④ Y.-J.Wang, G.J.J.Gao and S.Ogata, “Atomistic Understanding of Diffusion Kinetics in Nanocrystals from Molecular Dynamics Simulations”, *Phys. Rev. B*, Vol.88 (2013), 115413. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.115413>
- ⑤ H.Wang, M.Kohyama, S.Tanaka, and Y.Shiihara, “Ab Initio Local Energy and Local Stress: Application to Tilt and Twist Grain Boundaries in Cu and Al”, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 25 (2013), 305006. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/25/30/305006>
- ⑥ A.Ishii, S.Ogata, H.Kimizuka and J.Li, “Adaptive boost molecular dynamics simulation of carbon diffusion in iron”, *Phys. Rev. B*, Vol. 85 (2012), 064303. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.064303>
- ⑦ Y.-J.Wang, A.Ishii and S.Ogata, “Grain Size Dependence of Creep in Nanocrystalline Copper by Molecular Dynamics”, *Mater. Trans.*, Vol. 53 (2011), pp. 156-160. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.MD201122>
- ⑧ Y.-J.Wang, A.Ishii and S.Ogata, “Transition of creep mechanism in nanocrystalline metals”, *Phys. Rev. B*, Vol. 84 (2011), 224102. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.224102>

[学会発表] (計 145 件)

- ① S.Ogata, A.Ishii, Y.-J. Wang, “Adaptive-boost molecular dynamics simulation of thermally activated motions of crystal imperfections”, The 9th General Meeting of ACCMS-VO, December 19-21, 2014, Okinawa, Japan. 【Invited talk】

- ② M. Kohyama, S. Kr. Bhattacharya, S. Tanaka, H. Wang, V. Sharma and Y. Shiihara, “Ab Initio Local Energy and Local Stress Applied to Materials Interfaces”, The 15th IUMRS International Conference in Asia (IUMRS – ICA 2014), August 24-28, 2014, Fukuoka, Japan. 【Invited talk】
- ③ S.Ogata and Y.-J.Wang, “Atomistic modeling of creep of nanocrystalline metals”, Materials Science and Technology 2013 (MS&T13), October 27-31, 2013, Montreal, Canada. 【Invited talk】
- ④ M. Kohyama, S. Tanaka, S. Kr. Bhattacharya, V. Sharma, H. Wang, Y. Shiihara, “Ab Initio Local Energy and Local Stress Calculations of Materials Interfaces”, 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing, PRICM-8, August 6, 2013, Waikoloa, Hawaii, USA. 【Keynote lecture】
- ⑤ S.Ogata, Y.-J.Wang, G.J.Gao, A.Ishii, “Atomistic modeling of slow dynamics in nanocrystalline metals”, International workshop on bulk nanostructured metals, June 26-29, 2012, Kyoto, Japan. 【Invited talk】
- ⑥ S.Ogata, H.Kimizuka, Y.-J.Wang, G.J.Gao, A.Ishii, “Atomistic modeling of diffusion dynamics in metals”, 6th International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM2012), October 15-19, 2012, Biopolis, Singapore. 【Plenary talk】
- ⑦ S.Ogata, “Atomistic modeling of diffusion dynamics”, Nuclear Materials Conference (NuMat2012), October 21-25, 2012, Osaka, Japan. 【Plenary talk】

〔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〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾方 成信 (SHIGENOBU OGATA)
 大阪大学・基礎工学研究科・教授
 研究者番号：20273584

(2) 研究分担者

香山 正憲 (MASANORI KOHYAMA)
 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・首席研究員
 研究者番号：60344157

(3) 連携研究者

君塚 肇 (HAJIME KIMIZUKA)
 大阪大学・基礎工学研究科・准教授
 研究者番号：60467511

田中慎吾 (SHINGO TANAKA)
 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