

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23570

研究課題名（和文）計算科学による Ti の双晶クラック抑制機構の解明

研究課題名（英文）Atomic simulations of suppression of cracks in twins of Ti

研究代表者

宮澤 直己（Miyazawa, Naoki）

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：40847787

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000 円

研究成果の概要（和文）：分子動力学法を用いて、チタンの双晶における界面強度に及ぼす固溶酸素の影響を調査した。また、様々な添加元素が界面強度に及ぼす影響を調査するため、Mgのねじれ粒界に及ぼす添加元素の影響を調査した。その結果、添加元素は界面上に高濃度で偏析する場合に界面強度を高め、交差すべりの活性化や転位の堆積等を引き起こすことが分かった。一方、界面に直接偏析しない場合や添加元素の濃度が低い場合は、転位は界面を容易に通過することが分かった。また、分子動力学法の結果を第一原理計算と比較した。その結果、添加元素が母相の原子と共有結合的な結合を形成する場合に界面強度を高める傾向にあることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで分子動力学法を用いてチタンの界面強度に及ぼす固溶元素の影響を調べた研究は限られていた。従来の研究では第一原理計算を用いて固溶原子の静的な電子状態を調査した研究が主であり、転位と双晶の相互作用のような動的な解析についてはほとんど行われてこなかった。本研究では置換型元素である酸素の強化機構が置換型元素と大きく異なることを明らかにしたことに学術的な意義がある。また第一原理計算と比較することで電子状態と転位の運動論を結び付けたことは材料設計における電子論の有用性を示したと言え、社会的にも意義があると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The effect of oxygen on the strength of twins and grain boundaries in Ti was studied using molecular dynamics simulation. In addition, to investigate various kinds of additional elements, the effect of segregated atoms on the strength of twist grain boundaries in Mg was investigated. The results showed that segregated elements enhanced the strength of boundaries when they segregate at the boundary and in high concentration. On the other hand, dislocations can easily transmit across boundaries when additional atoms segregated non-boundary sites or low concentration. In this case, the boundary strength was not enhanced. The results of molecular dynamics simulation was compared with first-principles calculation. As a result, the strength of boundaries was increased when solutes and matrix atoms formed covalent-like bonds.

研究分野：計算材料科学

キーワード：分子動力学 第一原理計算 チタン 双晶 粒界

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

チタン(Ti)合金は高比強度、高耐食性を有し、航空機用材料や生体用材料として広く利用されている。中でも α -Ti は特に強度が高いことで知られているが、延性が低く難プレス成形性であることがさらなる実用化へのネックになっている。 α -Ti は六方最密充填構造を有し、 $\langle c \rangle$ 軸方向の塑性変形を $\langle c+a \rangle$ すべりに加えて双晶変形が担う。変形双晶は転位との相互作用によって加工硬化、双晶成長、二次双晶の形成等を引き起こし、強度や延性の決定に大きく寄与する。加工硬化に際しては転位の堆積が進むとクラックが生じることも知られており、低延性の一因であると考えられる。

このような転位と双晶の相互作用を解析するための手法として、分子動力学法が用いられてきた。分子動力学法は原子一個一個の運動方程式を数値的に解く手法である。転位の動力学を原子レベルの解像度で解析することができ、双晶や粒界と衝突した際の転位反応を追跡することができる。また、材料内部の応力を計算することで界面強度を見積もることができる。また、第一原理計算は双晶や粒界等に偏析した固溶原子の電子状態を調べることで界面の脆化・強化を調べることができる。一方で扱える原子数が少ないために、これらの電子状態が転位運動とどのように関連するのかという点については未だ不明な点も多い。固溶原子が界面の力学特性に及ぼす影響を深く理解する為には、転位の運動論と電子論を包括する議論が必要である。

2. 研究の目的

本研究は α -Ti の延性向上を目的として、分子動力学法を用いて α -Ti の双晶界面、粒界、また α -Ti と同じ六方最密充填構造を有するマグネシウム(Mg)合金の粒界について、転位と双晶・粒界の相互作用に及ぼす添加元素の影響について解析を行った。この解析から添加元素が界面近傍に固溶した際の転位運動の変化と、外部応力の変化を計算した。また、原子一個一個のポテンシャルエネルギーや原子一個一個に働く力・応力変化の解析を通じて、転位反応に必要な外部応力や転位運動の変化の原因を考察した。さらに、分子動力学計算で得られた結果を第一原理計算によって得られる電子状態と比較し、転位運動と電子状態の関係を考察した。

3. 研究の方法

分子動力学法を用いて α -Ti の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶と及び $\{10\bar{1}1\}$ 双晶に柱面らせん $\langle a \rangle$ 転位を衝突させ、衝突後の転位の運動とこれに必要な外部応力を計算した。また、双晶界面近傍に酸素を固溶させ、転位と双晶の相互作用に及ぼす影響を調査した。

全ての計算は粒子数(N)、温度(T)、体積(V)が一定の条件下で計算を行った。その際、温度は5Kに設定し、時間刻み幅は1fs/stepに設定して計算を行った。計算セルに柱面(底面)らせん(刃状) $\langle a \rangle$ 転位を導入し、100ps以上の緩和計算を行った。次に導入した転位を双晶界面や粒界と相互作用させるために、計算セルの下部二層を固定し、計算セルの上部二層に外部応力を加える仮想せん断試験を行った。外部応力は100psごとに50MPaずつ増加させながら負荷させ、1000MPaまで増加させた。

まず、Tiの双晶については酸素を界面上に偏析させた場合、界面から一層隣の層に偏析させた場合、モデル中にランダムに酸素を固溶させた場合について解析を行った。また、双晶界面と比べ界面エネルギーの高い場合と比較するために、 α -Tiのねじれ粒界についても同様の解析を行った。また、研究開始当初はTiについて様々な固溶元素の影響を調べる予定であったが、Tiではこれまでに開発されている原子間ポテンシャルの数が限られており、酸素以外の元素について検討することが難しいことが分かった。そのため、Tiの代替としてMg合金について、様々な添加元素が転位とねじれ粒界の相互作用に及ぼす影響について調査した。

4. 研究成果

純Tiの $\{10\bar{1}2\}$ 双晶と柱面らせん $\langle a \rangle$ 転位を相互作用させた結果、転位は双晶界面を乗り越えて双晶中を運動した。次に酸素を双晶界面上に低い濃度で偏析させた結果、酸素を偏析させていない場合と同様に転位は双晶界面を通過して運動した。酸素の濃度をさらに高めた場合、転位は双晶界面に衝突した後に交差すべりを起こし、底面 $\langle a \rangle$ すべりとなって母相中を運動した。さらに応力を加えると底面すべりは数層運動したのちにさらに交差すべりを起こし、柱面 $\langle a \rangle$ すべりとなって双晶界面に向かって運動した。その後は底面すべり、柱面すべり、底面すべりの交差すべりを繰り返し、転位は双晶界面に沿って運動した。さらに酸素濃度を増加させた場合、双晶界面向かって運動する柱面 $\langle a \rangle$ すべりは双晶界面に到達する直前に交差すべりを起こし、柱面 $\langle a \rangle$ すべりとなって運動した。その後、転位は双晶界面上に堆積した。転位を5個導入し、外部応力を1000MPa加えても堆積した転位は界面から放出されなかった。酸素を界面上に偏析させない場合、及び酸素をランダムに固溶させた場合には、転位は純Tiの場合と同様に界面を通過し、双晶内を運動することが分かった。また、酸素濃度を高めるにつれて転位が通過、交差すべりや堆積を生じるのに必要な外部応力は増加する傾向にあることが分かった。

純Tiの $\{10\bar{1}1\}$ 双晶と柱面らせん $\langle a \rangle$ 転位を相互作用させた結果、転位は双晶界面と衝突した後に双晶転位となって界面上を運動した。双晶界面上に酸素を偏析させた結果、双晶界面に衝突した柱面らせん $\langle a \rangle$ 転位は双晶転位となって界面上を運動したが、双晶転位の形成に必要な外部応力は高くなる傾向にあった。一方、酸素の偏析サイトによって転位の反応は大きく異なるという結果が得られた。双晶界面よりも一層双晶側に酸素を偏析させた結果、転位は純Tiと同様に双

晶転位として運動し、その際の外部応力は純 Ti と同等であった。一方、双晶界面よりも一層母相側に偏析させた場合、転位は双晶界面と衝突した際に双晶転位を形成したが、形成された双晶転位は双晶側に形成された(そのほかのモデルでは母相側に形成されていた)。また、双晶転位の形成に必要な応力は純 Ti の約 9 倍程度と著しく高かった。

転位の通過、堆積、交差すべり及び双晶転位の形成に必要な外部応力の原因を調べるため、界面エネルギーとの関係を調査した。その結果、{10-12}双晶では外部応力と界面エネルギーの間には負の相関関係が確認された。一方、{10-11}双晶ではこのような関係は一部を除いて観察されなかった。この理由は後に説明する。次に、{10-12}双晶における転位反応の違いについて考察した。まず、双晶界面に転位を導入し、界面に酸素を固溶させていくことで、あらゆる酸素濃度において転位が双晶界面を乗り越えるのに必要な臨界応力を計算した。その結果、転位が双晶界面を乗り越えたモデルでは、転位が双晶界面に衝突した際の外部応力が臨界応力を超過しており、その一方で交差すべりや堆積を引き起こしたモデルでは臨界応力を下回っていたことが分かった。このことから、転位が双晶界面を超えるか否かは界面強度に依存することが分かる。次に、酸素濃度を高めていった際の底面すべり及び柱面すべりの臨界分解せん断応力(CRSS)の変化を調べた結果、いずれも酸素濃度が高くなるにつれて低下する傾向にあることが分かった。なお、これに伴って c/a 比も増加していることが分かった。また、底面すべり、柱面すべりの交差すべりを起こしたモデルでは、それぞれ交差すべりを起こした際に原子に働いていた応力が底面すべり・柱面すべりの CRSS を超過していたことが分かった。以上から、転位が通過すべりを起こすか、底面又は柱面の交差すべりを起こすかは、原子に働く応力を基準に整理できることが分かった。

次に{10-11}双晶の転位反応について考察した。{10-11}双晶では酸素が双晶界面よりも一層双晶側に偏析した場合、及び双晶界面上に偏析していた場合、界面エネルギーと外部応力は逆比例関係に従わなかった。原子一個一個のポテンシャルエネルギーを計算した結果、Ti 原子のポテンシャルエネルギーは酸素と直接結合した場合には低下していたが、そうでない原子は大きな低下が見られなかった。特に酸素を双晶界面に偏析させた場合であっても、本研究では酸素の濃度を低く設定したために、酸素の影響は双晶界面を構成する Ti 原子にほとんど影響しなかったと考えられる。以上から、酸素の効果は非常に局所的であるために、酸素を固溶させても純 Ti とほとんど違いが見られず、逆比例関係に従わなかったと考えられる。次に、双晶界面よりも一層母相側に酸素を偏析させた場合、酸素は八面体サイトに固溶しているが、もし双晶転位が母相側に形成される場合、これに伴って八面体サイトも移動するが、その場合酸素は拡散を通じてサイトを移動する必要がある。一般に分子動力学法は計算できる時間スケールが短いために、拡散現象を追跡することは難しい。そのため、このモデルでは酸素の拡散が困難であることから双晶転位は双晶側に形成され、かつ形成に必要な応力は著しく高くなったと考えられる。

次に Ti のねじれ粒界について転位との相互作用を調べた結果、双晶の場合と異なり交差すべりや界面転位の形成を起こさず、転位は粒界を超過して通過するか、堆積するかのいずれかであった。また粒界に酸素を偏析させた場合は、転位が粒界と衝突する前後の反応の変化は見られなかったが、反応に必要な外部応力は純 Ti に比べ高くなる傾向にあることが分かった。次に、転位が粒界と相互作用するのに必要であった外部応力と界面エネルギーの関係を調べた結果、柱面らせん $\langle a \rangle$ 転位を粒界と相互作用させた場合には逆比例関係が確認された。一方、ねじれ粒界については底面刃状 $\langle a \rangle$ 転位及び柱面刃状 $\langle a \rangle$ 転位についても調べた。その結果、いずれも界面エネルギーとは明確な相関関係が確認されなかった。一方、これらの粒界ではねじれ角が 90° に近く、放出される転位の CRSS が小さい場合に外部応力が低下する傾向にあることが分かった。従って、ねじれ粒界のように双晶界面に比べて界面エネルギーが高い粒界においては CRSS も重要な役割を果たすことが考えられる。

Mg のねじれ粒界については底面刃状転位についてのみ計算し、鉄(Fe)及びアルミニウム(Al)を偏析されたモデルについて調べた。これらのモデルは Ti ねじれ粒界と同様に転位が放出されるか堆積されるかのいずれかのパターンが観察され、交差すべりや界面転位の形成は観察されなかった。添加元素を偏析させると転位を吸収・放出するのに必要な外部応力は概ね高くなる傾向にあった。Mg の場合も外部応力と界面エネルギーの関係を調べたが、両者の間に明確な相関関係は見られなかった。そこで今回は粒界の幅に注目して解析を行った。Mg 粒界では添加元素が偏析すると粒界構造が大きく乱れる傾向にあったが、その結果生じた粒界の幅は粒界のひずみエネルギーと密接に関係すると考えられる。そして、粒界の幅と転位を吸収するのに必要な外部応力は概ね相関関係にあることが分かった。一方、転位が放出されるのに必要な外部応力は粒界の幅とは相関がなかった。粒界を構成する原子のポテンシャルエネルギーを調べたところ、転位を放出し難い粒界では偏析原子と結合した Mg 原子のポテンシャルエネルギーが低い傾向にあった。従って、転位放出には化学結合が重要な役割を果たしていた可能性が考えられる。

以上のように、分子動力学法を用いて Ti, Mg について双晶・ねじれ粒界と転位の相互作用及びこれらに及ぼす添加元素の影響について調査した。本研究で扱うことができた合金は Ti-O, Mg-Al 及び Mg-Fe であったが、いずれも添加元素の影響が局所的であることが特徴的であった。第一原理計算による電子状態密度(DOS)解析によれば、Ti-O, Mg-Al 及び Mg-Fe はいずれの場合も共有結合性を有しており、このことが局所性の原因であると考えられる。つまり、共有結合性が生じるような合金元素の組み合わせにおいては、界面強度を大きく高める傾向にあるが、界面から離れたサイトでは強化の効果が限定的であるということが考えられる。今後は、共有結合性

の度合いや強い共有接合性を有さない合金元素の組み合わせについて調査を行うことが必要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Naoki Miyazawa, Shunya Suzuki, Masataka Hakamada, Mamoru Mabuchi	4. 巻 61
2. 論文標題 Atomic Simulations of Interactions between Edge Dislocations and a Twist Grain Boundary in Mg	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮澤直己 尾中晋
2. 発表標題 分子動力学計算による α -Tiのねじれ粒界と転位の相互作用解析
3. 学会等名 日本金属学会2020春期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮澤直己 尾中晋
2. 発表標題 α -Tiの転位とねじれ粒界の相互作用の原子シミュレーション
3. 学会等名 日本金属学会2020秋期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮澤直己 尾中晋
2. 発表標題 分子動力学法による α -Tiの双晶と転位の相互作用解析
3. 学会等名 日本金属学会2021春期講演大会
4. 発表年 2021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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------