

原子シミュレーションによる組織制御・合金化に おける機械特性評価

都留 智仁

日本原子力研究開発機構
原子力基礎工学研究センター

原子シミュレーションによる組織制御・合金化における機械特性評価

都留 智仁

日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究センター

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2-4

tsuru.tomohito@jaea.go.jp

金属材料の強度は、転位や粒界などの欠陥組織によって決定されるため、転位の運動や粒径を制御することが材料開発において重要となる。まず、粒径と材料強度の関係として、粒径の平方根に反比例して強度が増大するという経験則が Hall-Petch の関係として古くから知られており、従来から材料開発において広く用いられてきた。近年、強ひずみ加工技術の発展により粒径がサブミクロン以下の超微細粒材料の設計が可能になり、合金化によらない高強度材料の開発が行われている。超微細粒材料では、粒径が数十ミクロン以下になると材料強度は従来の Hall-Petch の関係を越えて急激に増大することが発見され、従来とは異なる変形メカニズムの発現が示唆されている。このような変形機構があきらかでない材料では、変形の構成関係を正しく構築することが困難になるため、有限要素法のような連続体解析で材料挙動を評価することはできなくなる。そこで、我々は原子シミュレーションを用いた超微細粒材料の解析を行った。まず、多結晶材料のモデル化において、三次元ボロノイ多面体を用いて粒の内部に任意の欠陥構造を含むことができるプリプログラムを作成した。ここで、粒方位の影響を可能な限り除去するために、最低 15 個の粒を一つのモデルに含むようにする。この条件で、結晶粒が 40 nm の多結晶モデルを構築した場合、モデルに含まれる原子数は 1 億原子以上となるため、シングルプロセスによる計算は不可能となる。そこで、領域分割による MPI 並列と、高負荷部の力場計算部の OpenMP によるハイブリッド分子動力学コードを開発し、メモリ分散型の計算機による大規模計算を可能にした。このコードでは、モジュール化による任意の負荷条件に対応した力学 (Mechanics) 解析と遷移状態 (Transition) 解析が可能である。本コードを用いた多結晶の単軸変形解析を行い、従来の粗大粒材料と異なる転位と粒界の機械特性への影響を明らかにした。

粒界制御と並んで、合金化による転位運動の制御が材料開発に用いられてきた。合金開発では、熱力学的な安定性に関する計算科学手法が合金元素の探索に大きな役割を果たしてきた。しかしながら、機械特性への影響を評価するような計算科学的手法はほとんどなく、もしくは古典的なモデルのため実験と合わないといった問題があるため、合金開発において機械特性を予測することは困難であった。古典分子動力学法では転位の運動をモデル化することは可能であるが、マトリクスと合金元素の相互作用を首尾良く再現するポテンシャルが必ずしも存在しない。このような問題に対して、経験的なポテンシャルを必要としない第一原理計算が有効であり、近年の計算機資源の拡充を背景に合金開発における機械特性の評価が可能になってきている。我々は、第一原理バンド計算と同様に逆格子空間上で転位の弾性場を構築し、第一原理計算と連携する手法を構築した。この方法を、体心立方や六方晶の金属材料に適用し、合金元素の転位への影響を非経験的に予測するとともに、それらの基礎メカニズムを電子状態に立脚して理解することを検討している。

本報告では、大規模分子動力学解析による超微細粒材料の変形、および第一原理計算による六方晶 Mg、Ti の転位構造について一部の成果について紹介する。

原子シミュレーションによる 組織制御・合金化における機械特性評価

日本原子力研究開発機構
原子力基礎工学研究センター

都留 智仁

2016年3月29日

発表内容

2

➤ 研究背景と目的

- 超微細粒材料の変形
- 六方晶合金の塑性異方性

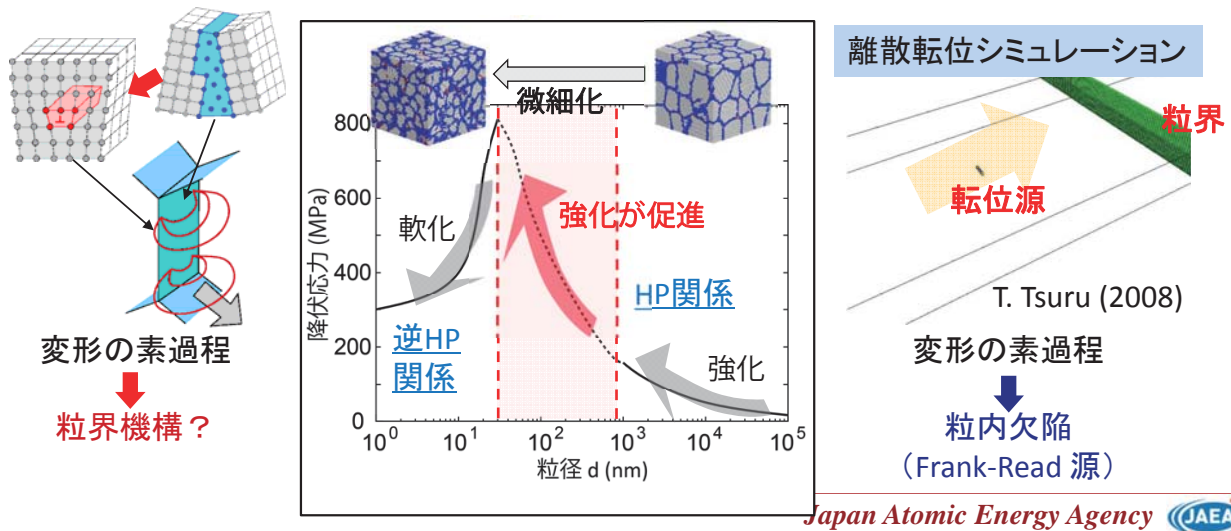
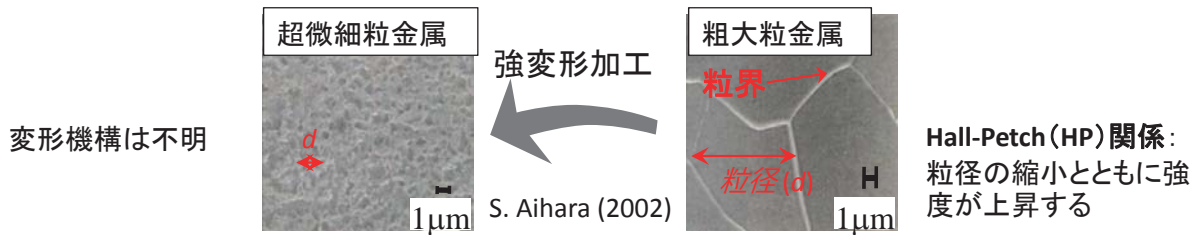
➤ 解析結果と考察

- バルクナノメタルの引張・圧縮異方性
- 合金化による六方晶金属の機械特性改善

➤ まとめ

背景 ①超微細粒材料の変形機構

バルクナノメタル(BNM): 粒径が1 μ m以下の多結晶金属(超微細粒金属: UFGM)



Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

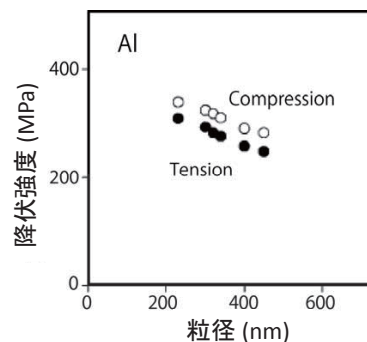
背景 ①超微細粒材料の特性 ~引張/圧縮異方性~

バルクナノメタル (BNM)

1. HP関係を超える強化機構: (T. Tsuru, Mater. Trans. 54(2013), 1580)
2. Bauschinger効果: (J. Rajagopalan (2010), F. Mompiau (2012))

3. 引張り/圧縮異方性:

- Al: $\tau_c > \tau_t$
- 圧縮の方が引張りよりも降伏強度が大きくなる



S. Cheng, Acta Mater. 51 (2003), 4505.

- 粗大粒では生じない引張り/圧縮異方性の発現

目的: 内部組織に起因した塑性変形のメカニズムを理解

背景 ②六方晶合金の機械特性の改善

六方晶合金の応用 (e.g. Mg)

- 目的: 省エネルギー, 自動車の軽量化
- 現状: 骨格構造軽量化
 - 高強度鋼 (~25%削減)
 - アルミニウムフレーム (~35%削減)
- 将来: マグネシウム合金による軽量化 (>50%削減)



<http://www.volkswagen.co.uk/newdevs>
S. Schmann, et al., Mater. Sci. Forum. 51 (2003), 419.

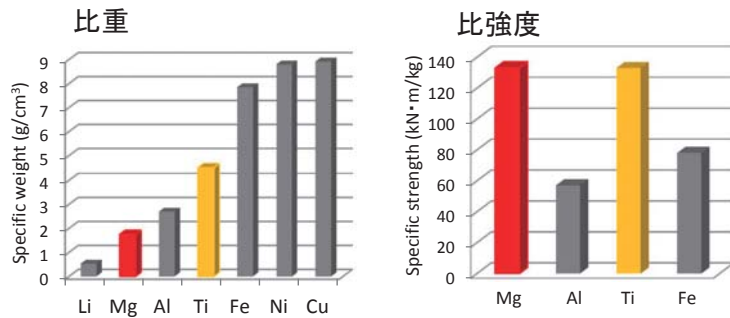
六方晶合金 (Mg & Ti) の利点

利点

- 軽量
- 比強度に優れる

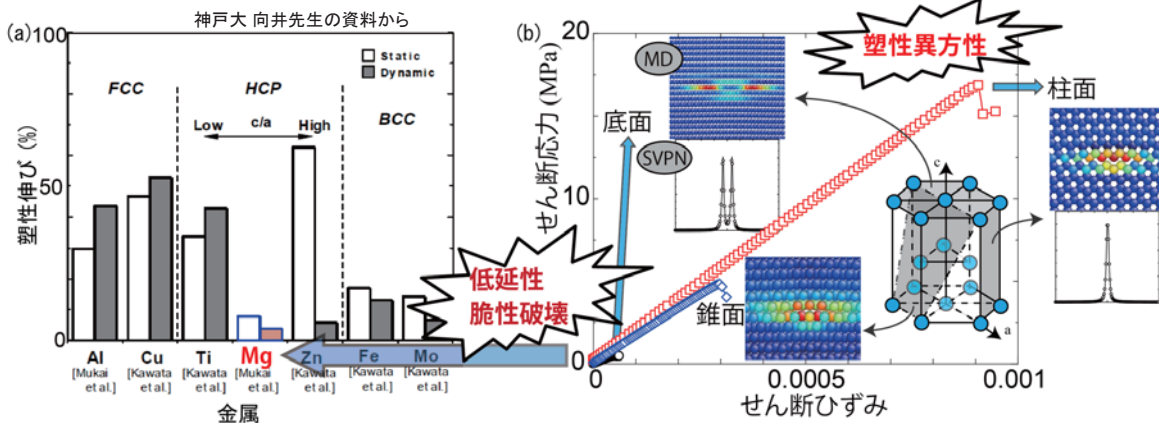
欠点

- 成形性が悪い



背景 ②六方晶合金の機械特性の改善

純金属の引張破断伸び値



六方晶の構造による塑性異方性が低延性の要因

Mg合金 (AZ31: Al 3wt.%, Zn 1wt.%)
Y添加による延性の向上

Ti合金 (with 0.1-0.3 wt% O)
Oによる急激な強化機構

目的: 合金化による力学特性への影響を理解する

構造材料の機能向上

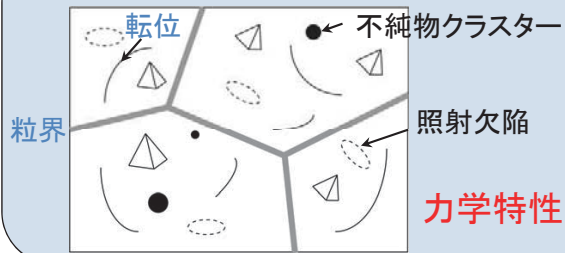
組織制御

- 加工: 転位密度・粒径
 - 熱処理: 再結晶
- 利点: 同じ材料組成で強度向上
 欠点: 加工プロセスが高価

合金化

- 元素添加: 固溶・析出強化
 - 皮膜: 耐腐食性の向上
- 利点: バルク材が作りやすい
 欠点: 析出・偏析が問題

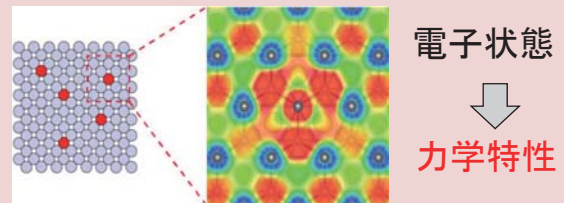
欠陥組織



欠陥構造の大規模原子シミュレーション

1. 超微細粒材料

合金元素



第一原理計算 + 転位論

2. 六方晶合金

Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

発表内容

➤ 研究背景と目的

- 超微細粒材料の変形
- 六方晶合金の塑性異方性

➤ 解析結果と考察

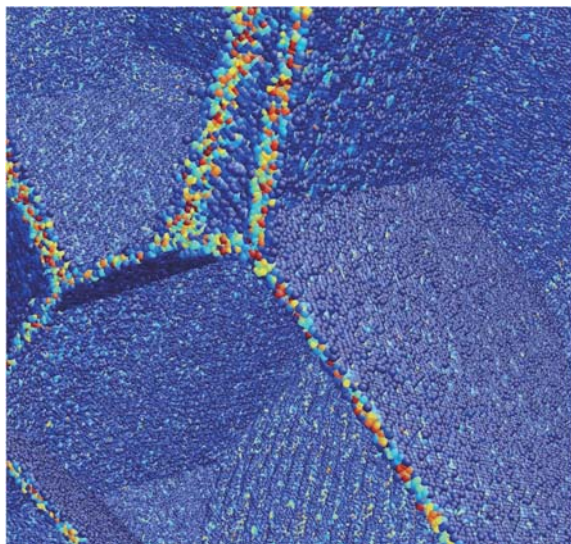
- ➡ ● バルクナノメタルの引張・圧縮異方性
- 合金化による六方晶金属の機械特性改善

➤ まとめ

Supercomputer system in JAEA

SGI ICE X (60,240 core, 2.4 PFLOPs, World ranking: 35th, Japan ranking : 5th in 2015)

- Cu多結晶の引張り
(2億原子, Mishin potential)



ハイブリッドMDコードの開発

- Hybrid並列(432 block x 24 core => 10368)
 - MPI並列(領域分割)
 - 高負荷部のOpenMP並列
- 入出力のバイナリ化+可視化(MPI-IO)



Dr. Shimizu

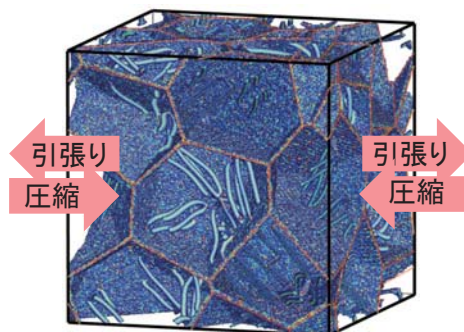
転位と粒界を含む系の大規模解析

解析モデル(三次元多結晶)

解析モデル 粒内転位源(Frank-Read源)を有する多結晶モデル

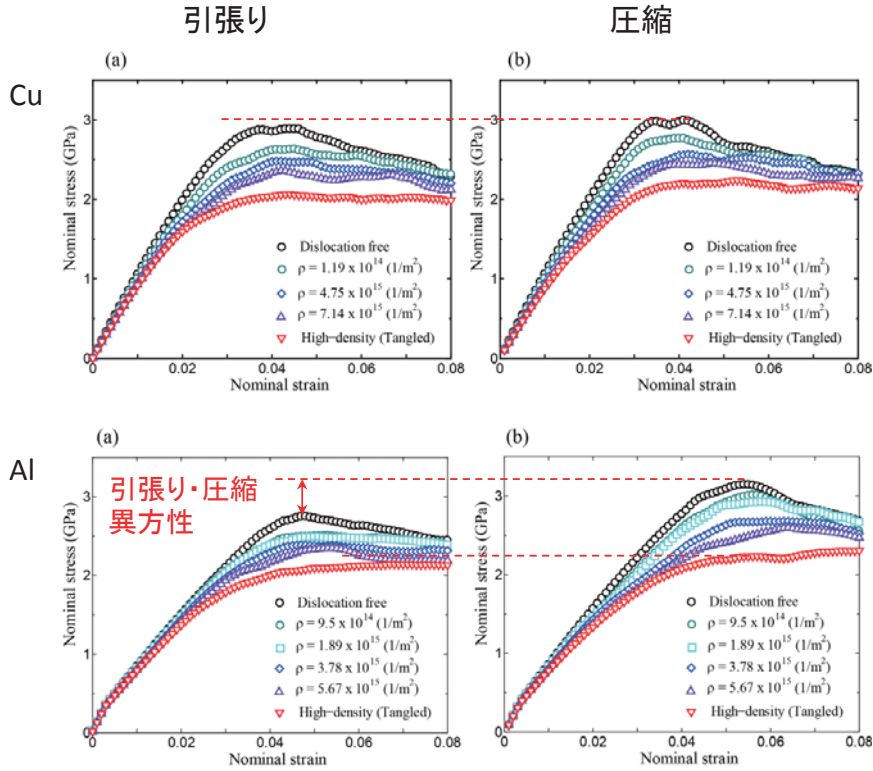
- Cu ($a_0 = 3.615\text{\AA}$), Al ($a_0 = 4.05\text{\AA}$)
- Model : $220 a_0 \times 220 a_0 \times 220 a_0$ (原子数: 43,000,000)
- 多結晶モデル(Voronoi): 粒径: 30 nm, 結晶粒: 15
- FR源長さ: 20 nm
- 転位密度

	Cu	Al
$N = 0$	$\rho = 0 (1/m^2)$	$\rho = 0 (1/m^2)$
$N = 1$	$1.19 \times 10^{15} (1/m^2)$	$9.5 \times 10^{14} (1/m^2)$
$N = 4$	$4.75 \times 10^{15} (1/m^2)$	$3.78 \times 10^{15} (1/m^2)$
$N = 6$	$7.14 \times 10^{15} (1/m^2)$	$5.67 \times 10^{15} (1/m^2)$
Tangled	$1.8 \times 10^{16} (1/m^2)$	$1.43 \times 10^{16} (1/m^2)$



解析方法

- Hybrid並列MDシミュレーション
- 原子間ポテンシャル: EAM-Mishin
- 温度: 0K
- 単軸引張り・圧縮



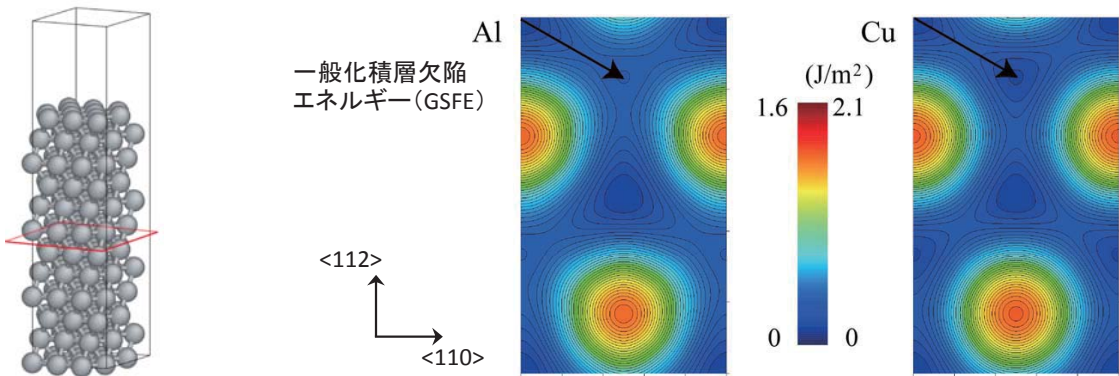
Alの転位密度が低い場合に顕著な異方性



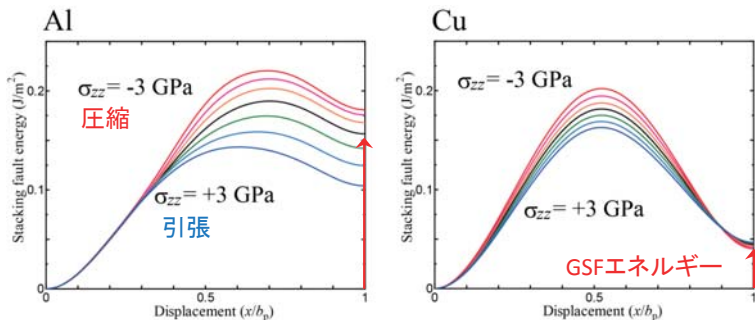
AlとCuのすべり特性の違い

AlとCuの違い

- (111)面のすべりエネルギー(γ表面)



- 一般化積層欠陥エネルギー(GSFE)



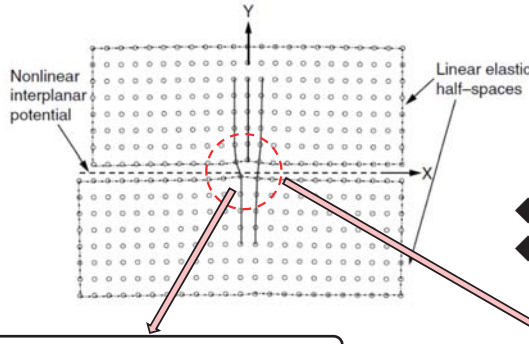
Alでは外部負荷による積層欠陥エネルギーの変化が大きい

↓ 転位構造への影響

外部負荷による転位芯構造の変化

Peierls-Nabarro (PN) モデル

R. Peierls, *Proc. Phys. Soc.*, 52 (1940)34.
F.R.N. Nabarro, *Proc. Phys. Soc.*, 59 (1947) 256.



転位を無限小のBurgersベクトルを持つ転位の連続的な分布として表す

◆すべり分布 $\delta(x) = \mathbf{u}(x, 0^+) - \mathbf{u}(x, 0^-)$
◆転位密度 $db(x') = \left(\frac{d\delta(x)}{dx}\right)_{x=x'} dx' \equiv \rho(x') dx'$, $\left(\frac{d\delta(x)}{dx}\right)_{x=x'} \equiv \rho(x')$

弾性ひずみエネルギー

弾性エネルギー $U_{elastic} = Kb^2 \ln L - \frac{K}{2} \int_{-L}^L \int_{-L}^L \rho(x) \rho(x') \ln|x-x'| dx dx'$
局所せん断応力 $\sigma_{xy}(x, 0) = K \frac{db(x')}{x-x'}$

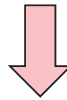
積層欠陥エネルギー

ミスフィットエネルギー $U_{misfit} = \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(\delta(x)) dx$
回復応力 $F_s(\delta) = -\nabla(\gamma(\delta))$

すべり分布・転位密度の汎関数としての転位の全エネルギー

$$U_{tot}[\rho(x)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(\delta(x)) dx - \frac{K}{2} \int_{-L}^L \int_{-L}^L \rho(x) \rho(x') \ln|x-x'| dx dx'$$

エネルギー汎関数の変分



- × 転位の広がりが一次元
- × 積層欠陥エネルギーを解析関数で表現

準離散変分(SV)PNモデル

準離散変分PNモデル

SVPNモデルは離散化されたすべり分布を用いて弾性エネルギー、積層欠陥エネルギーを表現し数値的に変分する。

V. V. Bulatov, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997), 4221.

- 転位密度 $\delta(x) = \mathbf{u}(x, 0^+) - \mathbf{u}(x, 0^-)$
 $db(x') = \left(\frac{d\delta(x)}{dx}\right)_{x=x'} dx' \equiv \rho(x') dx'$, $\left(\frac{d\delta(x)}{dx}\right)_{x=x'} \equiv \rho(x')$ \rightarrow 原子列で離散化 $\rho_i = (\delta_i - \delta_{i-1}) / (x_i - x_{i-1})$
- ミスフィットエネルギー $U_{misfit} = \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(\delta(x)) dx \rightarrow \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \gamma(\delta(x_n)) \Delta x$
(x_n はn番目の原子列)
* 原子列は直線と仮定
- 全エネルギー $U_{disl} = U_{elastic} + U_{misfit} + \underbrace{U_{stress}}_0 + Kb^2 \ln(L)$
長距離応力場

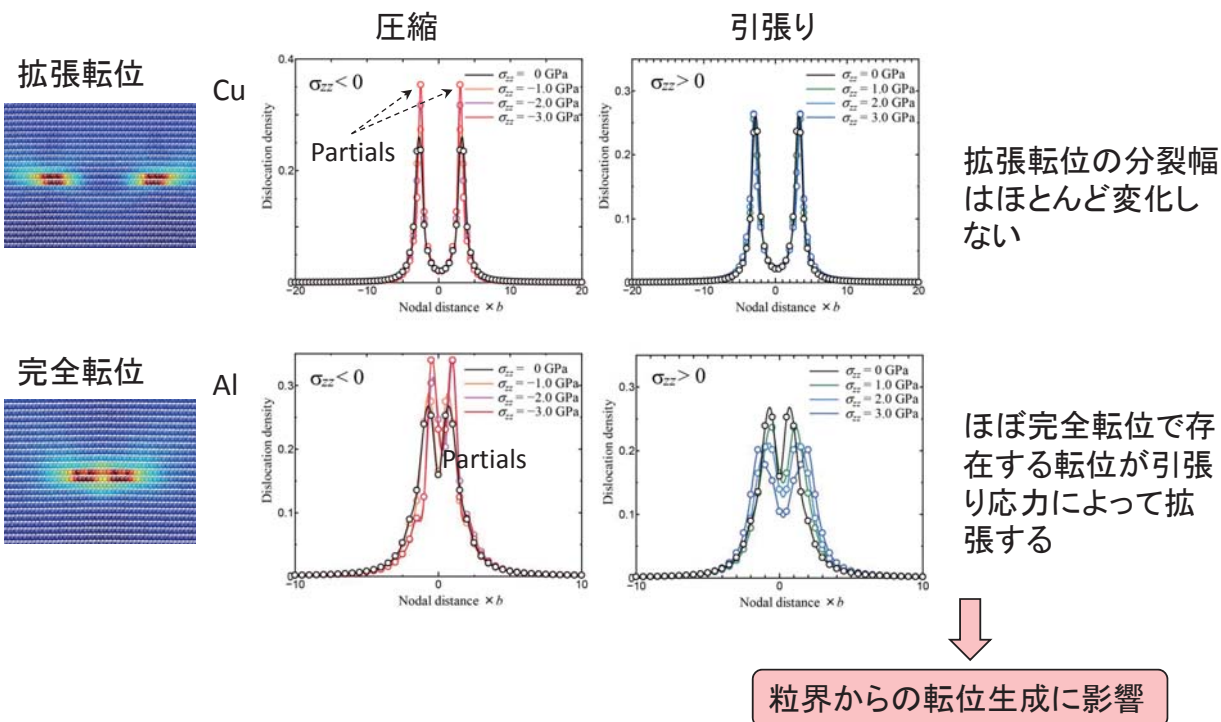
$$U_{elastic} = \sum_{i,j} \frac{1}{2} \chi_{ij} [K_\epsilon (\rho_i^{(1)} \rho_j^{(1)} + \rho_i^{(2)} \rho_j^{(2)}) + K_s \rho_i^{(3)} \rho_j^{(3)}] \quad U_{misfit} = \sum_i \Delta x \gamma_{3d}(\delta_i)$$



三次元的な広がりを考慮
原子モデルから得られたGSFエネルギーを考慮

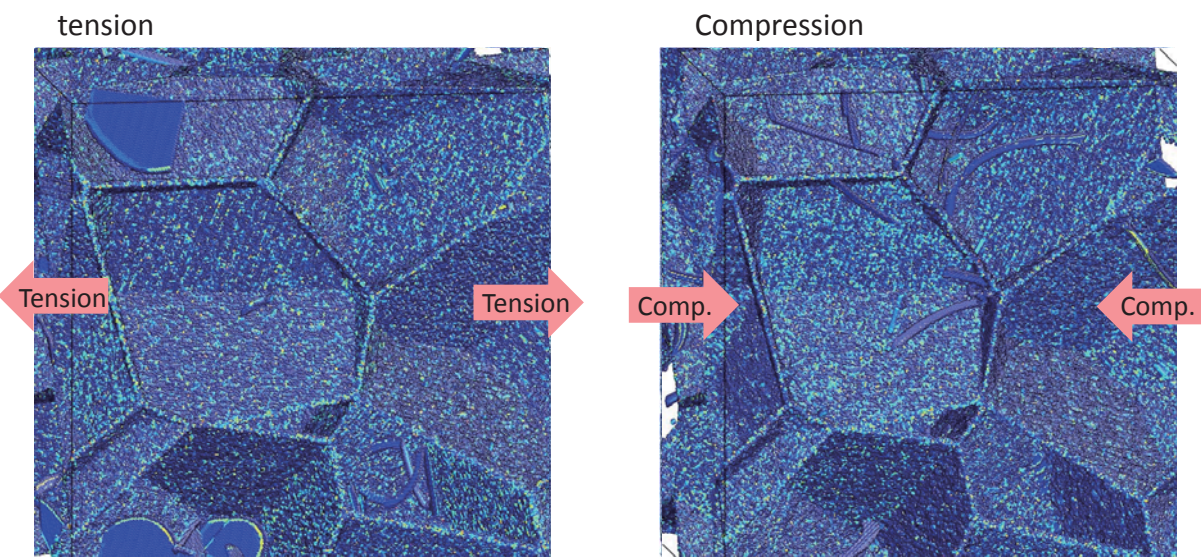
エネルギー汎関数を最小化

AlとCuの転位芯構造



Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

内部組織の発展挙動



BNM-Alの引張り/圧縮の要因

- 引張り応力下で転位芯が拡張し、Burgersベクトルが小さくなるため、粒界からの転位の生成が容易になる。
- その結果、粒界からの転位生成の臨界応力が低下する。

Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

➤ 研究背景と目的

- 超微細粒材料の変形
- 六方晶合金の塑性異方性

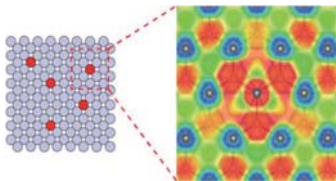
➤ 解析結果と考察

- バルクナノメタルの引張・圧縮異方性
- ➔ ● 合金化による六方晶金属の機械特性改善

➤ まとめ

合金化と機械特性 ～第一原理バンド計算～

合金化による機械特性



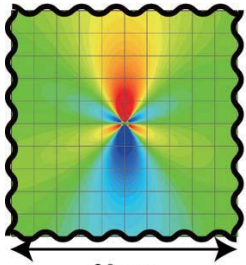
電子状態の理解が必要

↓

転位と合金元素の相互作用

転位

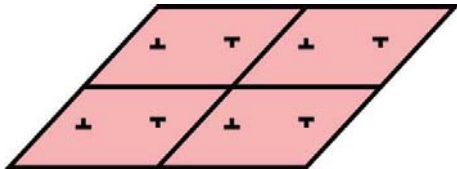
➤ 転位の弾性場



30 nm

J. M. Burgers (1939), T. Mura (1963)
J. Hirth, J. Lothe, Theory of Dislocations (1982)

➤ 周期境界中の転位



T. Mura, Pro. Roy. Soc. 280 (1964) 1383.
M. S. Daw, Comput. Mater. Sci. 38 (2006) 293.

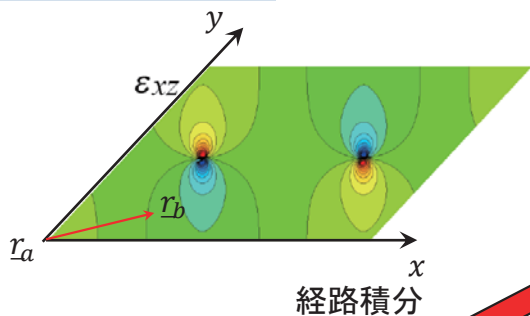
ひずみ場: $\Delta_{jk} \equiv \partial_j u_k$

平面波: $\underline{\Delta}(r) = \sum_{\underline{G}} \underline{\tilde{\Delta}}(\underline{G}) \exp(i\underline{G} \cdot \underline{r}) \quad G=50$

転位の拘束条件: $b_j = \int_{C=\delta S} dl_k \Delta_{kj}$ 弾性エネルギーを最小化することによって与えられる。

周期境界内のひずみエネルギー: $W_c = \frac{1}{2} c_{jklm} \int_{cell} dv \Delta_{jk} \Delta_{lm} = \frac{1}{2} \Omega_c c_{jklm} \sum_{\underline{G}} \tilde{\Delta}_{jk} \tilde{\Delta}_{lm}^*$

① 周期系のひずみ場

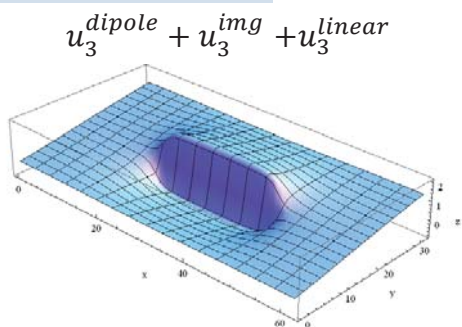


変位場はひずみ場の経路積分によって与えられる。

$$u_j(r_b) = u_j(r_a) + \int_{\text{path } a \rightarrow b} dl_k \Delta_{kj}$$

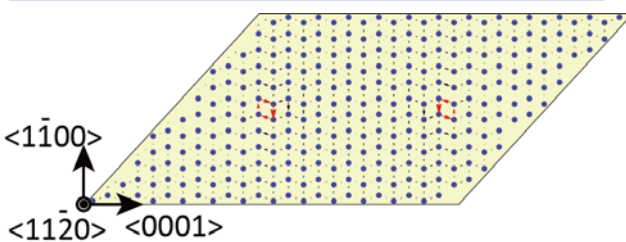
経路積分

② 周期系の変位場



変位場は線形勾配をもつ繰り返し境界

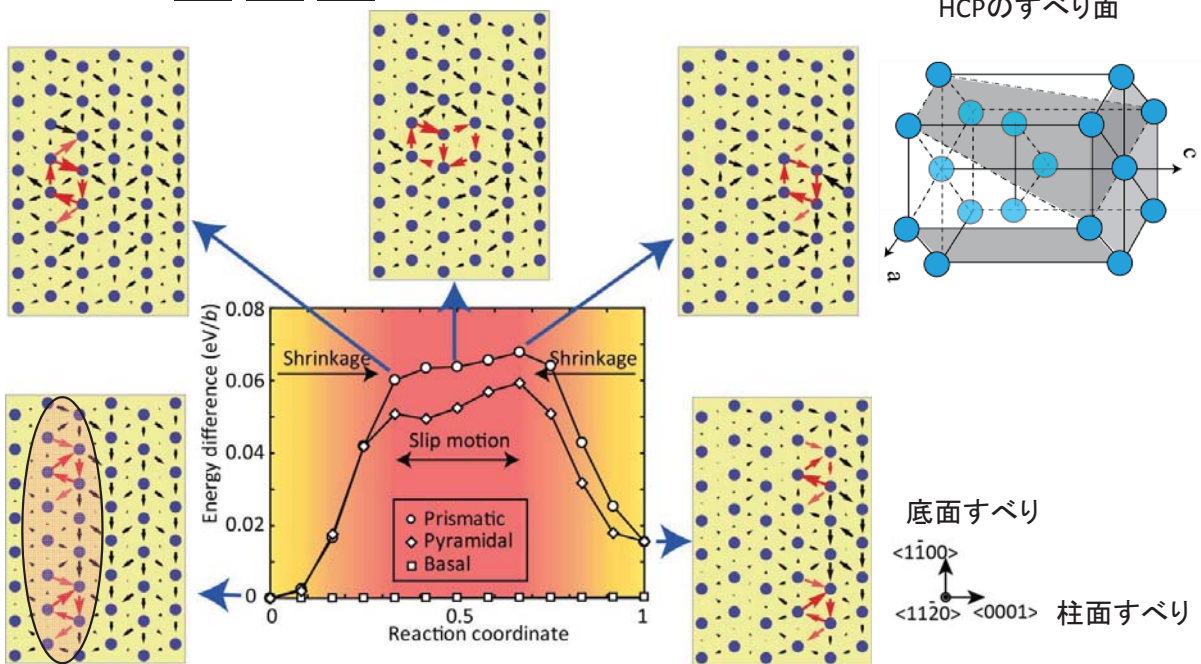
③ 弾性解から得られた転位の原子配置



第一原理計算

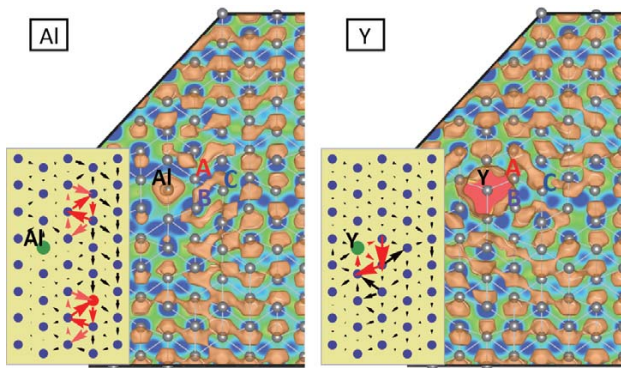
純Mgの柱面転位の運動

らせん転位の底面・柱面・錐面上の運動

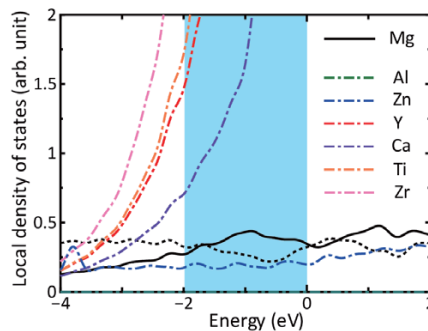


拡張転位

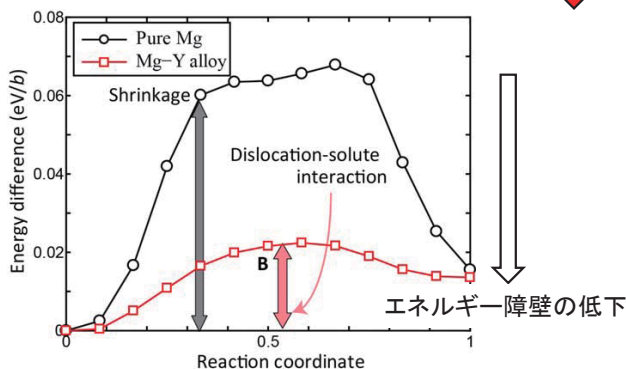
- 底面と非底面でエネルギー障壁が大きく異なる(異方性)
- 拡張転位の収縮に要するエネルギーが支配的



合金元素の局所状態密度(d軌道)



結合に起因した合金元素と転位の相互作用



- Yでは収縮を促す
- 転位芯とYの相互作用によって転位運動のエネルギー障壁が低下

非底面の運動が活性化することによって塑性異方性が低下する

T. Tsuru & D. C. Chrzan, *Scientific Reports* (2015), 5-8793 (2015), 1.

まとめ

超微細粒材の変形異方性

大規模分子動力学解析手法を開発し、バルクナノメタルの力学特性について検討した。

- バルクナノメタルになるとAlに引張り/圧縮異方性が生じる。
- Alでは積層欠陥エネルギーが外部負荷に影響を受けやすく、引張りで転位芯が拡張し、粒界からの転位の生成を容易になることが引張り/圧縮異方性の要因となる。

六方晶合金の転位芯構造解析

周期系の転位芯の弾性問題と第一原理計算を連携する方法を構築した。

- Mgにおける非底面すべりの移動障壁は、底面転位の交差すべりのエネルギーが支配的であり、すべりに必要な障壁は小さい。
- Mg中のYなどの合金元素はFermi準位近傍のd-p混成軌道が完全転位が安定な電子配置を生成することで、交差すべりに必要なエネルギーを低減する。