

研究終了報告書

「転位芯の局所自由度を有する力学理論に基づく新奇機能の創出」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：都留 智仁

1. 研究のねらい

固溶・析出強化、転位強化、結晶粒微細化などの強化機構は、材料開発に広く応用され、この百年で金属材料の力学特性は大きく発展してきた。近年では、ハイエントロピー合金などの複雑な組成をもつ合金が開発され、従来の強化理論を越えた優れた力学機能の設計が試みられている。これらは、転位や双晶などの欠陥構造の特性を活用してマクロな力学特性を向上させるという点では従来の強化機構と共通しているが、力学特性向上の素過程となる局所的な領域の現象を積極的に利用するものである。このことから、欠陥挙動を原子スケールから捉えることは、ナノスケールで発現する特異な力学現象の基礎を理解するとともに、マクロな力学機能を設計する上でますます重要になる。しかし、合金元素がもたらす力学機能は、古典的なモデルでは考慮されないため体系的な設計指針は存在せず、多くの合金は経験や勘に基づき設計されており、それは現在でも本質的に変わっていない。

申請者の最近の解析から、合金元素が弾性相互作用だけでなく転位近傍の電子の結合状態に強く影響し、転位芯構造や運動の変化を生じることがわかってきた。これは、これまで経験的な強化機構しかなかった力学特性に対して、欠陥組織の電子状態を理解することによって、強化と延性の両方の観点からマクロな特性を予測するとともに、新たな機能を合金設計によって創出できることを示唆している。このような背景から、高度な材料設計または新たな機能創出のためには、弾性場を持つ塑性変形を担う線欠陥という従来の転位の描像を越えた、電子状態や局所構造などの転位芯の局所自由度を考慮したナノスケールの力学の体系化が不可欠であると考えられる。

本研究では、ナノスケールで発現する特異な力学現象と優れたマクロ特性の素過程となる電子結合の寄与や局所構造などの転位の新しい自由度に着目する。電子状態計算を用いて高濃度合金と希薄合金などの様々な材料に対する転位構造を解析することで、特定の材料によらない転位の局所構造を決定する支配因子を解明する。また、従来の機構で力学挙動の説明ができない材料にも適用可能な温度依存性を含んだ転位挙動の熱活性化過程に基づく包括的な力学理論を構築するとともに、転位運動を記述するシミュレーション技術を開発する。そして、これらの力学理論と解析技術を用いて戦略的に新奇機能を創出する枠組みを構築することを目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、合金系の力学機能の起源を電子構造に起因した転位芯の特性から捉えることを目的とした。古典的な力学問題や従来の弾性論に基づく強化理論を越えて、元素によって異なる電子の結合状態を考慮した力学特性の評価を実現するため、電子状態計算による欠陥構造解析とそれを用いた力学特性評価のための力学モデルの構築に注力した。

まず、転位芯構造を第一原理計算の枠組みで扱うための原子モデルを作成するためのモデルを検討した。上記の手法を用いて、転位芯と合金元素の相互作用エネルギーや Peierls ポテンシャルなどの、転位運動に関する基礎特性を第一原理計算によって評価するとともに、Orowan の関係に基づく、転位運動とマクロな力学特性を関係づける力学モデルを検討した。転位運動をキンの形成と運動の2つの熱活性化過程と考え、両者の活性化エネルギーに対する合金元素の影響を先に求めた第一原理計算に関係づけることで、合金元素の種類や濃度に対して変化する、マクロな力学特性を予測することを可能にした。

最後に、実際の転位運動を記述するために、第一原理計算の基礎特性に基づくシミュレーション手法の開発を検討した。本研究では、第一原理計算で得られた二次元 Peierls ポテンシャル面を運動する転位線素の運動を線張力モデルで記述することで、高速な転位運動の動力学シミュレーションを可能にした。これに加えて、遷移状態解析への実装によりキン形成の活性化エネルギーを評価も可能にした。以上の取り組みにより、第一原理計算の精度で転位運動を記述し、合金元素の効果と有限温度の影響を評価する手法の構築に成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A「第一原理計算による転位芯構造解析」

第一原理計算を用いて格子欠陥を直接計算することが可能になり、粒界構造などの格子欠陥に対する第一原理計算が広く行われている。しかし、平面波基底を用いた第一原理バンド計算では周期境界条件が課され、欠陥構造が生じる弾性場を注意深く検討する必要がある。しかし、孤立転位の弾性場は r に反比例して減衰する長距離応力場を持つため、原子モデルで孤立転位を扱うことはサイズの制限から困難である。そこで、線形弾性理論の枠組みで、周期境界条件を満たす転位の変位勾配の場を記述し、転位構造モデルを構築した(その他の成果 2)。合金元素が転位に及ぼす影響は、転位と合金元素との間の弾性相互作用と化学的相互作用によってもたらされるため、第一原理計算による転位構造解析が最も有効な手段となる。上記の転位モデルは、あらゆる結晶構造の転位芯に適用可能であり、本研究では具体的な対象として、BCC 合金や HCP 合金に応用した。

研究テーマ B「有限温度の転位運動に基づく力学理論」

BCC 合金のマクロな力学特性は、転位芯構造や運動に対する合金元素の影響を評価することによって理解できるが、第一原理計算の枠組みで転位運動を直接記述する現実的に不可能である。そこで、転位と合金元素の相互作用に関する基礎的な特性のみを用いて、マクロな特性を予測する手法を検討した。最も基礎的な特性として、W 合金の場合について合金元素近傍で転位

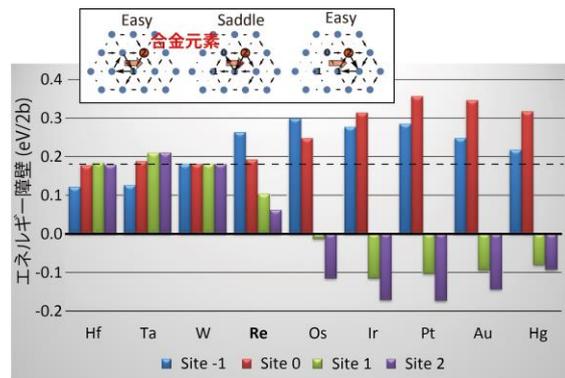


図 1 合金元素近傍の転位運動のエネルギー障壁。

が運動する際の Peierls 障壁を評価した結果を図 1 に示す。W 合金中の Re 元素は、特異な加工軟化を示す合金元素として古くから知られており、図 1 においても Re は他の元素と異なる傾向を示すことが確認された。

本研究では、このような第一原理計算から得られた基礎特性をマクロな特性に繋げるための力学モデルについて検討した。BCC 合金のらせん転位の運動が熱活性化過程であることを考慮して、マクロな力学特性と関連付けることができる。転位の運動速度が、キック対形成とキック移動の過程が独立な場合の頻度 ν の重ね合わせで表されると仮定すると、塑性変形時のひずみ速度 $\dot{\gamma}$ は Orowan の関係に基づき、両者の活性化エネルギー ($\nu_k(\tau, c) = f_k(c) \cdot \nu_k^0 \exp(-\Delta H_k(\tau, c)/k_B T)$) を用いて記述することができる。ここで、純金属に関するキック形成の活性化エンタルピー ΔH_{kp}^0 は、線張力モデルに基づく遷移状態解析から第一原理計算に基づき予測する枠組みを構築しており、これに合金元素の影響として、転位と合金元素の相互作用に関する基礎特性を重ね合わせ、キック機構に対する合金元素の影響を考慮した。

W に対する合金元素として第 6 周期の特徴的な元素に対して、上記の力学理論を用いて得られた、100 K における臨界分解せん断応力 (CRSS) と濃度の関係を図 2 に示す。モデル計算では古典的な理論では考慮することが困難な、W-Re 合金における力学特性の特異な濃度・温度依存性が再現できることが確認された。この W-Re 合金の特異な力学応答は、転位との相互作用エネルギーと転位運動のエネルギー障壁に対する合金元素の影響に起因する。本研究によって、マクロな力学特性は、合金元素が転位芯にもたらす電子状態に基づく相互作用によって統一的に理解できることが明らかになった。この枠組みでは、第一原理計算から基礎となる物性が与えられるものであり、マクロな力学特性を非経験的に予測する力学モデルの構築を達成した(代表的な論文 1)。

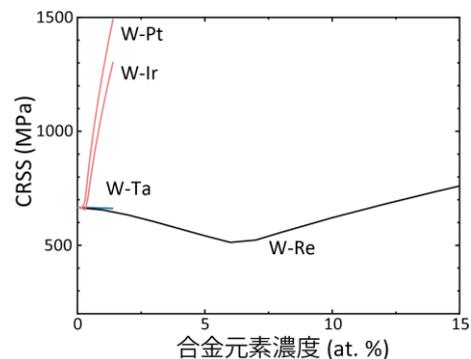


図 2 CRSS と合金元素濃度の関係。

研究テーマ B は、現象論的アプローチによってマクロな特性を予測するものであるが、実際の転位運動を決定論的に記述するシミュレーション手法の開発についても検討を行った。キンク機構を直接第一原理計算から解析することは不可能であるため、線張力に基づく解析モデルによって転位運動を記述した。一次元の線張力モデルを転位線に沿った原子列で離散化すると次式のように表すことができる。

$$H_{LT}(\{Y_n\}, \sigma_{xc}) = b \sum_n \left[V_p^n(Y_n) - \sigma_{xc} b Y_n + \frac{\Gamma^n}{2b^2} (Y_{n+1} - Y_n)^2 \right] \quad (1)$$

ここで、 Y_n は原子列 n における座標、 σ_{xc} は負荷応力、 b は Burgers ベクトルである。 $V_p^n(Y_n)$ と Γ^n はそれぞれ、座標 Y_n における Peierls ポテンシャルとばね定数であり、 $V_p^n(Y_n)$ は前述のように第一原理計算から直接解析できる。同様に Γ^n は、転位線素の一部に微小変位を与えた際のエネルギー変化の係数として得られる。さらに、 V_p^n と Γ^n の原子列 n の添え字は転位線の位置によって異なる Peierls ポテンシャルを持つことに対応しており、例えば合金元素の作用によって変化するポテンシャル面の「局所的な自由度」を考慮することができる枠組みとして記述している。このようにして、らせん転位の全エネルギーは、任意の位置にある転位線に対する、Peierls ポテンシャル、負荷応力、線張力に由来したエネルギーの和として与えられる。このとき、必要な材料パラメータを第一原理計算から直接求めることができれば、転位運動が非経験的に記述できる。

次に、線張力モデルを応用し、第一原理計算から得られた Peierls ポテンシャルと線張力の係数を用いて、キンク機構による転位運動を再現することを試みた。最も単純な条件の解析として、負荷応力がない場合に転位が運動するときに必要なエネルギー障壁、すなわち、キンク形成エンタルピーを評価するため、線張力モデルと遷移状態解析を組み合わせた方法を構築した。遷移状態解析として Nudged elastic band (NEB) 法を応用し、原子系における位置とエネルギーの代わりに、転位線素の自由度と線張力モデルによるポテンシャルを用いることで、遷移状態を含む系の目的関数を記述することができる。W に対する物理パラメータを用いて、直線転位が、一周分だけ運動するときの状態をそれぞれ始状態と終状態として、最適化計算から得られた最小エネルギー経路とキンク形成過程の転位構造を図 3 に示す。図から、最小エネルギー経路は、経験ポテンシャルを用いた原子系の計算のものと形状がよく一致しており、キンク形成の描像をよく再現できることがわかる。また、無負荷状態のキンク形成エンタルピー ΔH_k^0 は 2.4 eV と得られた。ここで、この値を研究テーマ B に用いることで、非経験的な評価を強化することを可能にしている。以上のように、転位線素を用いた離散化によってエネルギーを記述す

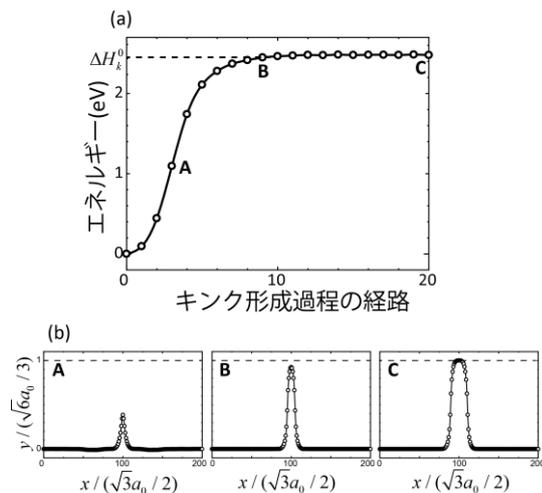


図 3 線張力モデルに基づくキンク機構の解析. (a) 最小エネルギー経路と (b) 最小エネルギー経路上の中間状態のキンクの形状。

ることで、キンク機構における活性化エネルギーを評価することができる。同様の枠組みを Langevin 動力学と組み合わせることで、有限温度と応力負荷時の転位運動を記述するシミュレーション手法の開発も合わせて達成した(代表的な論文 3)。

3. 今後の展開

本さきがけ研究では、このような複雑な現象に対する転位運動モデルや力学理論を構築してきたが、俯瞰してみると本研究は、電子状態とマクロな力学特性を橋渡しする役割を担うものともとらえることができる。そこで、近い将来の展開として、電子状態解析に基づく力学機能設計の枠組みに加えて、機械学習に基づくハイスループットな合金設計が可能であると考え。転位構造解析の第一原理計算自体は計算コストが非常に高いが、転位構造を決定する基礎となるより単純な物性を用いたスクリーニングによる高速化、さらに、より複雑な現象をとらえるための機械学習ポテンシャル開発に注力したい。また、これまで力学に主眼を置いて研究を進めてきたが、多次元のデータを効率的に取り扱うことが容易であるため、高い力学特性に加えてマルチファンクショナルな材料開発への展開にも興味を持っており、将来的には望ましい機能を誰でも低コストで設計可能な枠組み作りに発展させていきたい。分野毎の垣根がなくなることで、これまでにない新たな視点から常識を越えた材料が次々と開発されることも期待できると考えている。

4. 自己評価

本研究の主題である、電子構造に基づく力学理論の構築と転位運動のシミュレーション手法の開発は、当初の予定通り達成できた。研究の進め方では、多様な材料への応用の例を減らす代わりに、領域代表のアドバイスに従って対象を BCC 構造に限定することで、筋が通った研究が遂行でき、キンク機構の遷移状態解析という当初予定していなかった、これまでに例がなかった新たな手法を創出することができた。研究成果の波及効果に関しては、社会への発信は論文発表にとどまっているが、本研究は世界的にも先駆的なテーマを対象としており、電子状態とマクロな力学特性を橋渡しするための基礎として位置づけられる。前項 3 の今後の展開で示したように、材料開発の新しい枠組み、および多機能材料設計への展開といった将来的への発展が期待できる成果が得られたと考える。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 32件

1. **Tomohito Tsuru**, M. Wakeda, T. Suzudo, M. Itakura, S. Ogata, “Anomalous solution softening by unique energy balance mediated by kink mechanism in tungsten-rhenium alloys”, *Journal of Applied Physics* 127 (2020), 025101.

BCC 合金は、合金元素の種類や濃度に依存して、複雑な力学応答を示す。本研究では、タングステン合金を対象として、有限温度の合金系の強度を評価する方法を構築した。転位運動はキンク機構に基づく熱活性化過程である。そこで、合金元素が活性化エネ

ルギーに与える影響を第一原理計算によって評価し、これらを固溶強化モデルに基づく理論モデルに組み合わせることで、温度と濃度および元素種によって変化する力学特性を非経験的に予測することに成功した。

2. Tomohito Tsuru, M. Itakura, M. Yamaguchi, C. Watanabe, H. Miura, “Dislocation core structure and motion in pure titanium and titanium alloys: A first-principles study”, *Computational Materials Science* 203 (2022) 111081.

HCP 合金は、結晶構造に基づく塑性変形の異方性が存在するため、すべり変形の理解は複雑になる。例えば、Al や V を添加した Ti64 合金の疲労試験では、純 Ti と異なるすべりが生じることが観察されているが、その要因は知られていない。本研究では、第一原理計算によって、錐面～柱面～底面上の転位の遷移状態を詳細に解析することで、Al や V の添加によって転位芯構造の安定性が変化し、すべり変形のモードが変化することを明らかにした。

3. 都留智仁, 「電子構造解析に基づく転位運動のモデリングとナノスケールの力学問題への応用」, *材料* 71-8 (2022) 660-665.

本研究では、合金がもつ力学機能の起源を、電子構造に起因した転位芯の特性から捉えることを目的とし、元素によって異なる電子の結合状態を考慮した力学特性の評価を実現するため、電子状態計算による欠陥構造解析とそれを用いた力学特性評価のためのモデリングに注力した。キンク機構の本質に基づいて転位運動を記述するモデリングとして、転位運動に及ぼす合金元素の役割を電子構造から理解し、力学特性を予測する方法を提案した。

(2)特許出願

なし

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. (受賞) Tomohito Tsuru, MSMSE Emerging Leaders 2021, 英国物理学会, 2022 年 4 月.
2. (書籍) I. Tanaka, N. Tsuji, H. Inui, “The Plaston Concept: Plastic Deformation in Structural Materials”, Springer, 1st ed., 2022. (Tomohito Tsuru (分担執筆) Part II 4, “Descriptions of Dislocation via First Principles Calculations”).
3. (Invited) Tomohito Tsuru, “Origin of excellent mechanical properties in highly concentrated BCC alloys: Electronic structure calculations”, Tenth International Conference on MATERIALS STRUCTURE & MICROMECHANICS OF FRACTURE, Sep. 12-14, 2022, Brno, Czech.
4. (Keynote) Tomohito Tsuru and Ivan Lobzenko, “Alloy design from first-principles calculations of dislocation core in dilute and highly-concentrated alloys”, 15th World Congress on Computational Mechanics (WCCM-XV), 8th Asian Pacific Congress on Computational Mechanics (APCOM-VIII), Jul 30-Aug. 5, 2022, Yokohama, Japan.
5. (プレスリリース) 結晶粒超微細化により、酸素に起因したチタンの低温脆性を克服—悪者とされてきた不純物酸素の有効利用に期待—, 京都大学・原子力機構・JST CREST・さきがけの共同プレスリリース(予定).

