1032 原子シミュレーションによるAPBエネルギー評価と フェーズフィールドシミュレーションによる超転位のモデル化

Evaluation of APB Energy by Atomistic Simulation and
Modeling of Superdislocation by Phase Field Simulation

○ 蟹川淳・神戸大院

Jun KANIKAWA,
Student of Graduate School of
Engineering, Kobe University

屋代如月・神大院工

Kisaragi Yashiro,
Graduate School of Engineering,
Kobe University

高木知弘・京都工繊大

Tomohiro TAKAKI,
Graduate School of Science and
Technology, KIT

Key Words : Ni-based Superalloys, Phase Field Method, NEB Method, APB energy, EAM potential

1 緒 言

Ni 基単結晶超合金の特有な微細析出構造 (γ/γ' 構造) と転位の相互作用は多くの研究者の興味を惹きつけてきた。さらに、高温クリープ条件下で生じる γ' 析出相の粗大化 (ラフト化) プロセスでは、粗大化して板状になった γ' 相の表面にネットワーク状の転位網が観察されており、形態変化における転位の役割も議論されている。

著者らのグループでは、分子動力学法、転位動力学法を援用して γ/γ' 界面・構造中における転位挙動を検討してきた。一方、ラフト化プロセスにおいては、転位と γ' 相の相互作用だけでなく、Al 原子の拡散・ γ' 相の形態変化なども同時に扱わなければならない。元素の拡散と形態変化を同時に扱う有力なツールとして Phase Field 法があり、さらに Phase Field 法で転位を表現する試みも精力的になされてきた。

γ' 相は Ni_3Al を主成分とする L_{12} 構造であるため、 γ' 相中の転位挙動を扱うためには逆位相境界 (APB) を考慮した超転位のモデル化が必要である。前報の転位動力学法におけるモデル化では、第一原理計算で求めた APB エネルギーを取り入れたが、温度上昇による効果を取り入れることができない。そこで本研究では、EAM ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションにより種々の温度下での APB エネルギーを評価するとともに、Shen ら⁽¹⁾ による積層欠陥エネルギーを考慮した Shockley の部分転位の Phase Field モデルを参考に、APB エネルギーを考慮した超転位の Phase Field モデルを構築する。さらに、転位移動の障壁には APB エネルギーそのものよりも、APB を形成する途中の反応経路が重要であると考えて、NEB(Nudged Elastic Band) 法による検討も行う。

2 分子動力学法による APB エネルギー評価

Ni_3Al の (111) 面を xy 平面とし、 z 軸方向に積み重ねた直方体セル ($10.1\text{ nm} \times 10.4\text{ nm} \times 39.4\text{ nm}$, 原子数 368,640) において、中央部分 (高さ 19.7 nm , セルの半分の高さ) を $[\bar{1}10]$ 方向に 1 原子分ずらし APB を上下に 2 つ導入する。全方向周期境界条件の下で分子動力学法による緩和計算を 10K, 100K, 300K, 1000K の 4 通りの温度で行い、得られた平衡状態のエネルギー、および、APB を含まな

Fig. 1 APB energy by MD and static calculation.

いセルで計算したエネルギーの差から各温度での APB エネルギーを算出した。図 1 は各温度における APB エネルギーを、横軸にセル体積 (平均格子長さに対応) をとって示したものである。図中の実線は、原子を格子位置に固定した静力学解析により、熱膨張を想定して格子長さを変化させながら APB エネルギーを計算したものである。これより、APB エネルギーは (EAM ポテンシャルでは) 温度による差がほとんどないこと、第一原理計算を含め、静力学解析では APB エネルギーを過大評価してしまう可能性が示唆される。

3 超転位の Phase Field モデル

Phase Field(PF) 法における転位の表現は、すべての領域で 1 以上の整数、未すべり領域では 0 とする秩序変数 η を導入することで、その間の非整数の遷移領域が転位芯となる。同一すべり面上での複数の転位の通過は、秩序変数 η の数が 1, 2, ... と増えることで表現される。

Ni 基単結晶中において、 γ' 相に侵入する一本目の転位 (転位 1) は APB を形成するので、転位が侵入するためのエネルギー E^{APB} が必要となる。一方、転位 1 が通過した後に γ' 相に侵入する二本目の転位 (転位 2) は、APB を解消するため E^{APB} 減少することになる。そこで、 γ' 相中の自由エネルギー関数には、通常の転位の Phase Field モデルに用いられる結晶学的エネルギー (パイエルスポテンシャルに相当) に加えて、次の APB エネルギー項を

Fig. 2 Phase-field model for superdislocation.

考慮する.

$$E^{\text{APB}} = \int \sum_{\alpha=1}^p \sum_{m_{\alpha}=1}^q \frac{\Gamma_{\text{APB}}}{d} \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \eta(\alpha, m_{\alpha}, \mathbf{r})\right) d\mathbf{r} \quad (1)$$

ここで, α , m_{α} , d はそれぞれすべり面, すべり方向, すべり面間距離である. 式 (1) は, η が偶数の時エネルギーが 0, 奇数の時に最大 (APB エネルギー) となる関数であり, γ' 相中で転位が通過していない状態 ($\eta = 0$) および転位が 2 回通過した状態 ($\eta = 2$) で 0, 転位が 1 回通過した状態 ($\eta = 1$) で最大となる. 図 2(a) は, 紙面垂直方向に無限の長さを有する 2 本の刃状転位を 2 次元の PF で表し, 外力がない状態で転位の間隔が釣り合う様子を示したものである. 藍色がすべっていない領域 ($\eta = 0$), 緑が転位が 1 回通過したすべり面 ($\eta = 1$), 赤が転位が 2 回通過したすべり面 ($\eta = 2$) を表す. 緑の部分が APB に相当し, この面積が大きいとエネルギーが高くなるため転位は互いに接近するが, 転位同士の反力により一定の間隔になると釣り合い状態となる (超転位). この幅を, 横軸を APB エネルギー, 縦軸を転位の幅としてプロットしたものが図 2(b) である. 転位論から導かれる超転位の幅 (図中実線) を正しく再現できている.

4 NEB 法による反応経路解析

Shen ら⁽¹⁾ も述べているように, 転位の PF 法は静的な転位論に基づいてモデル化されているため, PF が変化し転位が運動しているときの正当性は保証されない. すなわち, 外力を受けると結晶学的エネルギー, 弾性ひずみエネルギー, そして勾配エネルギーのバランスによって PF が変化し転位が移動するが, 移動中の「非平衡状態」のエネルギーを真に考慮したものではない. APB を例に挙げると, $L1_2$ 構造中で「積層欠陥」に相当する APB は 1 本の転位が通過する前に比べるとエネルギーが高いが, 実際に原子面を [110] 方向に移動させる途中にはより高いエネルギー障壁が存在する. したがって, 転位の移動については「終状態」の APB エネルギーではなく, 途中の経路のエネルギー障壁を求めなければならない.

NEB(Nudged Elastic Band) 法は, 初期状態と最終状態の 2 つの状態を結ぶ反応経路の中で, エネルギーが最も低くなる経路を探索する手法である. N 個の原子からな

Fig. 3 Reaction path for APB formation.

る系の状態は, すべての原子の位置座標を軸とする $3N$ 次元の位相空間において, 位置ベクトル $\vec{R} = (x_1, y_1, z_1, \dots)$ で表される. 位相空間における初期状態 $\vec{R}_s$ および最終状態 $\vec{R}_e$ の 2 点を結ぶ直線経路 $\vec{R}_e - \vec{R}_s$ を複数の位相点に分割し, 各位相点を仮想的なばねでつないだ状態で, 位相点にかかる力に基づいて位相空間内における低いエネルギー経路を探索する. 各位相点に作用する力 $\vec{F}_i^0$ は, 経路に垂直なポテンシャルエネルギーの勾配と経路に平行なバネ力の和として次式で表す.

$$\vec{F}_i^0 = -\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)|_{\perp} + (\vec{F}_i^s \cdot \hat{\tau}_{\parallel})\hat{\tau}_{\parallel} \quad (2)$$

ここで, V はポテンシャルエネルギー, $\vec{R}_i$ は i 番目の位相点の位置ベクトル, $\vec{F}_i^s$ は i 番目の位相点に作用するバネ力, $\hat{\tau}_{\parallel}$ は経路の接線方向単位ベクトルである. $-\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)$ は状態 $\vec{R}_i$ の原子配置において, 各原子に働く力の $3N$ 個の成分そのものである. 位相空間内で, ばねに平行な方向でエネルギーが急激に変化する場合, 式 (2) では仮想的なばねの力のみが支配的になる. そこで隣接する角度によって変化する関数 $f(\phi_i)$ を導入し, 次式で各位相点に働く力を表現することが提案されている.

$$\vec{F}_i^{\text{NEB}} = \vec{F}_i^0 + f(\phi_i)(\vec{F}_i^s - (\vec{F}_i^s \cdot \hat{\tau}_{\parallel})\hat{\tau}_{\parallel}) \quad (3)$$

$$f(\phi_i) = \frac{1}{2}(1 + \cos(\pi(\cos \phi_i))) \quad (4)$$

経路に垂直方向の勾配は位相空間における「谷」を表し, 経路に平行方向の勾配は谷底を流れる「川」に沿った方向の高低に対応する. ばねの力によって, 位相点が「川」に沿ってすべて低いところに流れてしまうのを防ぎ, 各位相点における「川」の高低を求めることができる.

図 3 に NEB によって求めた APB 形成の反応経路を示す. 横軸は「川」に沿った位相空間の分割番号であり, 実空間の距離等には対応しない. 破線で示した APB エネルギーよりも, 極めて高いエネルギー障壁が「川=最も低いエネルギー経路」内に存在している.

文 献

- (1) C. Shen and Y. Wang, *Acta Mater.*, 52, pp.683 (2004).
- (2) H. Jonsson, et al., Chapter 7 in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, (1998), World Scientific.