

ナノインデンテーション中のマグネシウムの 局所塑性変形挙動の原子論的解析

東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻

助教 佐藤 悠治

(2021 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2021038-C2)

キーワード: ナノインデンテーション, マグネシウム, 分子動力学シミュレーション

1. 研究の背景と目的

マグネシウム(Mg)は実用金属材料の中でも軽量であり、高い比強度や比剛性、振動吸収性を有することが知られている¹⁾。現在主要な構造材料として使用されている鉄鋼材料と比較して資源も豊富であるため、省エネルギー社会を実現するための軽量構造材料としての利用が期待されている。しかしながらマグネシウムの結晶構造は対称性の低い六方稠密(HCP)構造であるため、等価なすべり系の数が少なく、主すべり系である底面すべりの室温での臨界分解せん断応力(CRSS)は他の柱面すべり、錐面すべりといったすべり系と比べてきわめて低い²⁾。ゆえに底面に関しては容易にすべり変形が生じるが、非底面のすべりは生じにくいという顕著な変形異方性を有し、それに起因する塑性加工性の悪さが所望の形状にMgを加工する上での課題となっている。Mgの塑性加工性向上のための指針を得るに当たっては、塑性変形機構を根源的に理解することが必要であると考えられる。

巨視的に見られる材料の塑性変形は材料中に存在している欠陥の挙動が平均化されたものであり、その構成要素は微視的スケールにおいて生じる一つ一つのイベントである。Mgの塑性変形機構の理解に当たっては、材料の局所的な力学応答を獲得することが可能な材料試験法であるナノインデンテーションを用い、微小領域での塑性変形挙動を解析することが有効であると期待される。ナノインデンテーションにおいて観測される塑性変形に関するイベントとして、圧子の変位バースト現象であるpop-in現象がある。このpop-in現象は転位核生成やその後の転位の集団運動に起因するイベントとして知られている³⁾。ナノインデンテーション中のpop-in現象の挙動を解析することで、Mgの塑性変形機構の解明に資する有益な知見を得ることが可能であると考えられる。

本研究ではMgの底面および柱面に対するナノインデンテーションの分子動力学(MD)シミュレーションによって、転位核生成に起因する最初のpop-in現象(第一pop-in)が発生する荷重の温度・押し込み速度依存性の予測を実施したので報告する。

2. 解析方法

第一pop-in発生荷重の予測は以下の3段階にて実施する。まずナノインデンテーションMD解析を実施し、pop-

inに起因する転位核生成が生じるまでの数段階における圧子直下の各原子に生じる応力状態を取得する(Step 1)。次にこの原子応力状態を基に、NEB解析によってナノインデンテーション中における転位核生成過程の最小エネルギー経路を求め、転位核生成発生のための活性化エネルギーを算出する(Step 2)。そして得られた活性化エネルギーと、温度および押し込み速度を遷移状態理論に基づく確率数理モデルに代入することで第一pop-in発生の確率分布を計算し、発生荷重の温度・押し込み速度依存性を予測する(Step 3)。各解析項目の詳細を以下に示す。

2.1 ナノインデンテーションMD解析による応力状態の取得(Step 1)

ナノインデンテーションにおける材料中の応力状態を取得するため、汎用MD解析コードLAMMPS⁴⁾を用い、直方体状のMg単結晶のモデルの底面および柱面に対し、球状圧子によるナノインデンテーションのMD解析を実施した。底面押し込みの条件での解析モデルを図1に示す。モデルは原子数1,440,000、サイズ32.1 nm×33.4 nm×31.3 nm、結晶方位は底面[0001]、柱面[1100]、錐面[1120]とした。押し込みを行う面以外には周期境界条件を課した。原子間相互作用を表現するためのポテンシャルはWuらによるMEAMポテンシャルを用いた⁵⁾。このモデルに対して、半径10 nmの球状圧子を速度4 m/sで押し込みを行った。

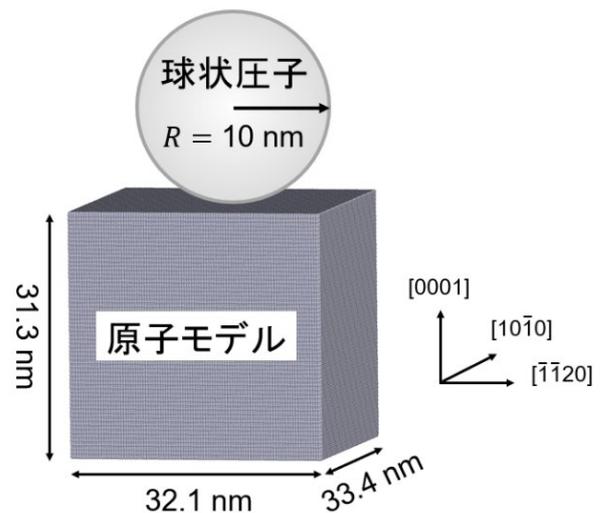


図1 ナノインデンテーションMD解析のモデル
(底面押し込み)

この圧子には、半径 R 内において次式で表される大きさ F の斥力が生じる。

$$F(r) = \begin{cases} -K(r-R)^2 & (r < R) \\ 0 & (r \geq R) \end{cases} \quad (1)$$

ここで r は原子と圧子中心との距離である。また K は定数であり、本解析では $10 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ とした。

本研究ではすべり方向に対して最大の分解せん断応力が生じた箇所から転位核生成が発生すると仮定し、MD 解析中にて転位核生成が発生するまでの数段階において各々の原子に対して発生する応力状態を原子応力テンソルとして記録する。それらの原子応力テンソルに対して、HCP 構造の3つの底面すべり系へ座標変換し、すべり方向への分解せん断応力成分が最大であるものを特定した。

2.2 ナノインデンテーション中の転位核生成過程の最小エネルギー経路解析 (Step 2)

ナノインデンテーション中に生じる原子応力状態を考慮した転位核生成の活性化エネルギーを計算するため、最小エネルギー経路解析手法である Nudged Elastic Band (NEB) 法⁶⁾に基づく解析を実施した。Step 1 のナノインデンテーション MD 解析での底面押し込み、柱面押し込みの各条件において、得られた圧子直下の応力状態 (原子応力テンソル) を均一に作用させた直方体状の完全結晶のモデルを作成し、このモデルを NEB 解析の初期状態とした。また、この初期状態に等しいサイズのモデルに転位ループを導入したモデルを作成し、これを最終状態とした。直方体状のモデルについて、 x 軸をすべり面となる底面に垂直に、 y 軸をすべり方向に平行にとり、 xy 平面に直交するように z 軸をとった。モデルの原子数は 432,000、サイズは $10.4 \text{ nm} \times 28.9 \text{ nm} \times 33.4 \text{ nm}$ である。初期状態、最終状態のモデルともに、Step 1 のナノインデンテーション MD 解析において記録した数段階の押し込み変位での原子応力テンソルに応じてそれぞれ変形させた。

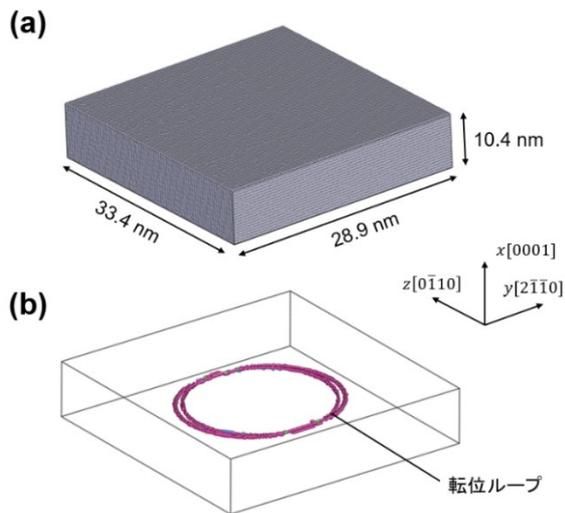


図 2 NEB 解析モデル

(a) 初期状態 (b) 最終状態 (転位ループのみ表示)

NEB 解析に用いた初期状態と最終状態のシミュレーションモデルを図 2 に示す。なお最終状態のモデル (図 2 (b)) については配位数で色分けをし、転位ループの部分のみを表示した形で示している。転位ループは x 軸の中心に最も近い、隣接する2つの原子層 (すべり面) を半径 r_d の円盤状に指定し、これらの層を互いに逆向きに、バーガースベクトル \mathbf{b} の1/2だけ移動させることで導入した。NEB 解析によって得られた最小エネルギー経路において、初期状態でのポテンシャルエネルギーと最もエネルギーの高い位相点 (鞍点) でのポテンシャルエネルギーとの差をとることにより、活性化エネルギー E を計算した。次の Step 3 にて実施する pop-in 荷重の予測に用いるため、押し込み荷重ごとに求めた活性化エネルギー E に対し、次式を用いてフィッティングを行った。

$$E(P) = E_0 \left\{ 1 - \left(\frac{P}{P_c} \right)^\alpha \right\}^\beta \quad (2)$$

ここで P_c は活性化エネルギーがゼロとなる臨界荷重、 E_0 は $P = 0 \text{ N}$ の無負荷状態での活性化エネルギー、 α, β は関数の形を決定するためのパラメータである。本研究では P_c は Step 1 のナノインデンテーション MD 解析にて転位核生成が生じた際の荷重とし、残る E_0, α, β をフィッティングによって求めた。

2.3 ナノインデンテーション中の pop-in 発生荷重の確率分布の計算 (Step 3)

Step 2 にて得られた活性化エネルギー $E(P)$ を基に、反応速度に関するアレニウスの式とそれにより導かれる確率密度関数から pop-in 発生荷重の温度・押し込み速度依存性を予測する。遷移状態理論より $P = 0 \text{ N}$ の無負荷状態を初期状態とし、一定温度 T 、一定押し込み速度 \dot{P} のもとで荷重が P となったときに pop-in が生じる確率密度 $p(P)$ と、累積確率 $Q(P)$ は次式で表される。

$$p(P) = \frac{k(P) \exp \left\{ -\dot{P}^{-1} \int_0^P k(P') dP' \right\}}{\dot{P}^{-1} \int_0^{P_c} k(P) \exp \left\{ -\dot{P}^{-1} \int_0^P k(P') dP' \right\} dP} \quad (3)$$

$$Q(P) = \int_0^P p(P') dP' \quad (4)$$

ここで $k(P)$ は荷重 P での転位核生成頻度であり、次式で表される。

$$k(P) = \sum_i^N k_0(\mathbf{R}_i) \exp \left\{ \frac{-G(P, \mathbf{R}_i)}{k_B T} \right\} \quad (5)$$

$$G(P, \mathbf{R}_i) = E(P, \mathbf{R}_i) \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \quad (6)$$

ここで \mathbf{R}_i は核生成が起こりうるサイト (核生成サイト) i の位置、 N はモデル中の核生成サイトの数、 k_0 は核生成サイト i での頻度因子、 $G(P, \mathbf{R}_i)$ は荷重 P 、位置 \mathbf{R}_i における転位核生成の活性化自由エネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T_m は材料の融点である。 k_0 は $1.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 、 T_m は 923 K ⁷⁾

とした。また本研究では、最大のせん断応力の発生箇所から転位核生成が生じると仮定しているため、これに基づいて転位核生成頻度 $k(P)$ を次式のように近似した。

$$k(P) \approx N_{\text{eq}} k_0 (\mathbf{R}_{\text{MRSS}}(P)) \exp \left\{ \frac{-G(P, \mathbf{R}_{\text{MRSS}}(P))}{k_B T} \right\} \quad (7)$$

N_{eq} はナノインデンテーション解析におけるモデルと圧子の配置における等価なすべり系の数(本解析では $N_{\text{eq}} = 3$)、 $\mathbf{R}_{\text{MRSS}}(P)$ は荷重 P において最大のせん断応力が生じる位置を示す。以上の式(3)~(7)を用いて、異なる押し込み速度 \dot{P} 、温度 T での pop-in 荷重の確率分布を求めることで、pop-in 発生荷重の温度・押し込み速度依存性の予測を実施した。

3. 解析結果

前節に記載した各解析項目の結果を以下に記す。

3.1 ナノインデンテーション MD 解析 (Step 1 結果)

横軸を圧子の押し込み変位、縦軸を押し込み荷重としてプロットした荷重-変位線図を図3に示す。なお、本解析は荷重制御ではなく変位制御であるため、pop-in 現象は線図上では変位バーストの代わりに、急激な荷重低下として観測される。図3(a)の底面押し込み、(b)の柱面押し込みにおいてそれぞれ圧子を1.23 nm, 0.38 nm 押し込んだ段階で荷重低下が見られ、pop-in の発生が確認された。底面押し込みに比べ、柱面押し込みの方が pop-in 発生荷

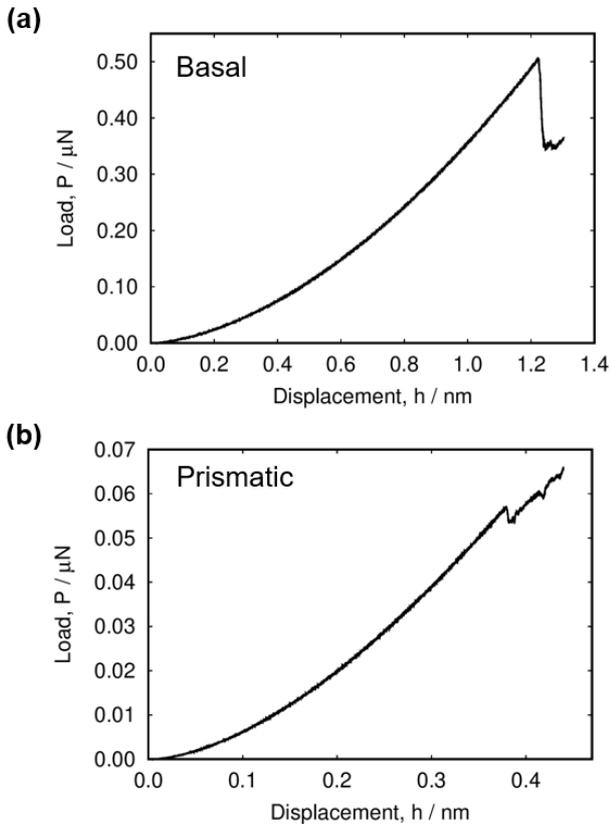


図3 押し込み荷重-変位線図

(a) 底面押し込み (b) 柱面押し込み

重が低く、また発生規模(荷重低下量)も小さくなっている。底面押し込み、柱面押し込みそれぞれの pop-in 発生前後の圧子直下の描像を図4に示す。この図は原子を配位数によって色分けし、その結果に基づいて表面と欠陥部分のみを表示したものである。底面押し込み、柱面押し込みそれぞれ1.23 nm, 0.40 nmの時点で転位ループの生成が見られ、図3の荷重-変位線図と対応していることを確認した。また両押し込み条件ともに転位ループは底面上に生成されていることが確認でき、したがってこれらの転位は底面すべりによるものであると考えられる。この pop-in の発生時点より前の数段階において、圧子直下の原子の中ですべり系に対する最大の分解せん断応力成分を有する原子応力テンソルを記録した。

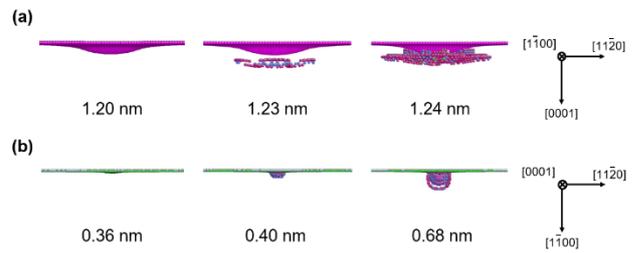


図4 Pop-in 発生前後の圧子直下の描像 (表面および欠陥部分のみ表示)

(a) 底面押し込み (b) 柱面押し込み

3.2 転位核生成の活性化エネルギー (Step 2 結果)

Step 1 のナノインデンテーション MD 解析より得られた原子応力テンソルを基に、NEB 法に基づくナノインデンテーション中の転位核生成の最小エネルギー経路解析を実施した。横軸を押し込み荷重 P 、縦軸を E として、転位核生成の活性化エネルギーの荷重依存性を底面押し込み、柱面押し込みともにプロットしたものを図5に示す。曲線は式(2)によるフィッティングカーブである。いずれの押し込み条件でも、荷重 P が高くなるにつれ、活性化エネルギー E が減少する傾向を確認した。柱面押し込みにおけるナノインデンテーション解析における pop-in 荷重 P_c の値は底

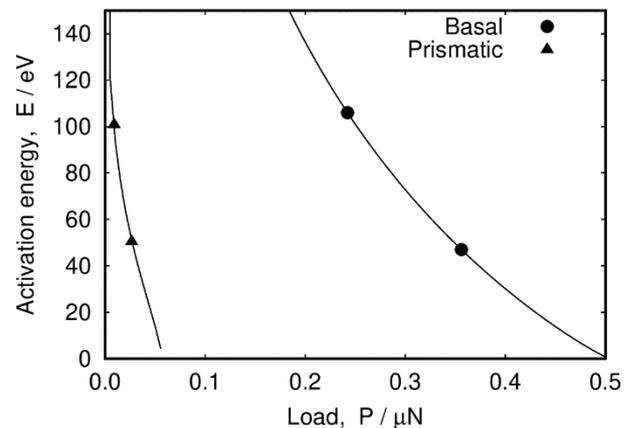


図5 転位核生成の活性化エネルギー

面押し込みでの P_c の1/10であるため、柱面押し込みの荷重-活性化エネルギー曲線の勾配が非常に大きくなっていることがわかる。

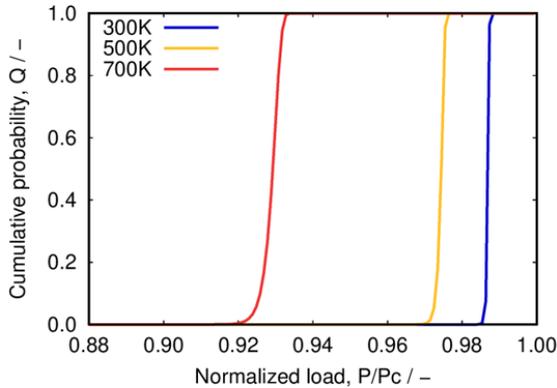
3.3 Pop-in 発生荷重の温度・押し込み速度依存性の予測結果 (Step 3 結果)

Pop-in 発生荷重の温度依存性の予測結果として、押し込み速度 50 $\mu\text{N/s}$ での温度 300, 500, 700 K の累積確率分布を図 6 に、押し込み速度依存性の予測結果として、温度 300 K での押し込み速度 50, 500, 5000 $\mu\text{N/s}$ の累積確率分布を図 7 に示す。なお、横軸の押し込み荷重 P は臨界荷重 P_c で規格化したもので表示している。

温度依存性に関しては図 6 より、両押し込み条件ともに温度の上昇に伴って pop-in 発生荷重は低くなり、温度 300 K では臨界荷重 P_c 付近にて急激に立ち上がる一方で、700 K では比較的緩やかに立ち上がる傾向が見られた。底面押し込みと柱面押し込みとは温度依存性に大きな差は見られないが、温度依存性の尺度として、各温度において pop-in 発生の累積確率 Q の値が 0.5 となる荷重 $P_{0.5}(T)$ を考え、例えば 700 K と 300 K におけるその値の差を P_c で除した値

$$\frac{P_{0.5}(300) - P_{0.5}(700)}{P_c} \quad (8)$$

(a) Basal, 50 $\mu\text{N/s}$



(b) Prismatic, 50 $\mu\text{N/s}$

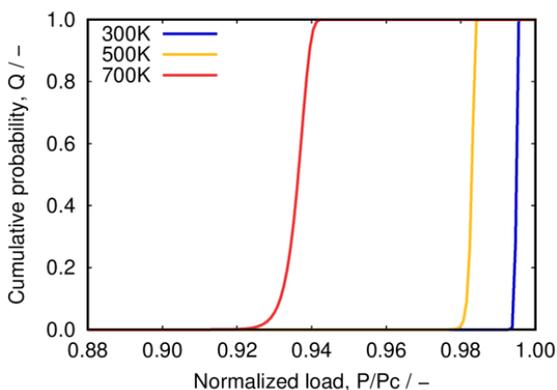
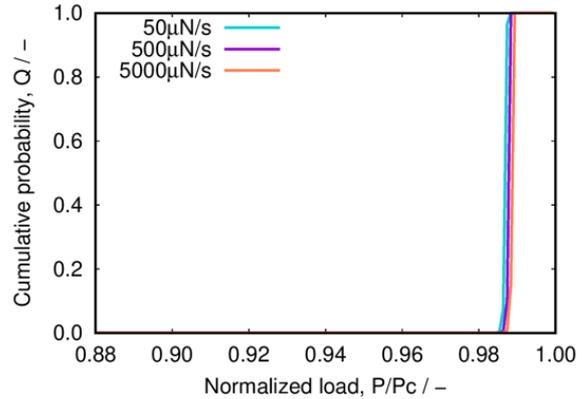


図 6 Pop-in 発生荷重の温度依存性 (押し込み速度 50 $\mu\text{N/s}$)

(a) 底面押し込み (b) 柱面押し込み

(a) Basal, 300 K



(b) Prismatic, 300 K

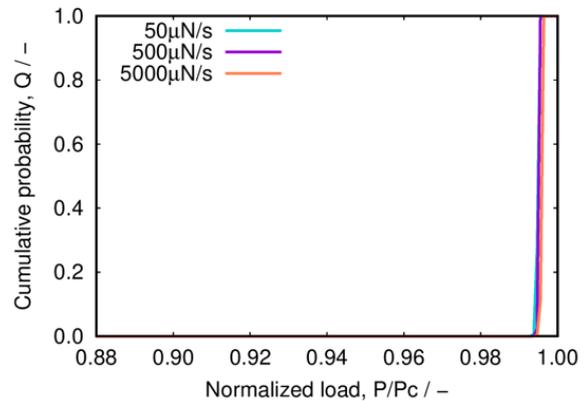


図 7 Pop-in 発生荷重の押し込み速度依存性 (温度 300 K)

(a) 底面押し込み (b) 柱面押し込み

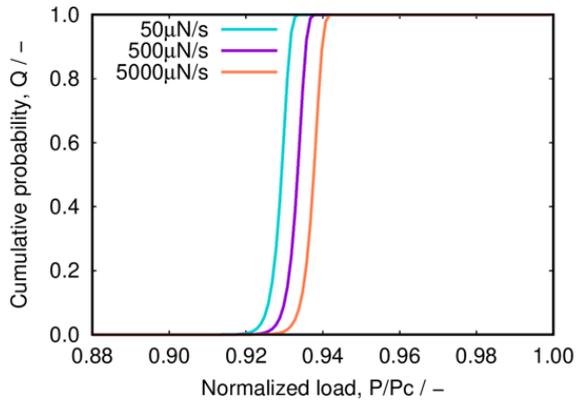
を見積もったところ、底面押し込みは 0.060、柱面押し込みは 0.025 となり、柱面押し込みの方が温度依存性が小さいと考えられる。これは柱面押し込みの方が荷重-活性化エネルギー曲線 (図 5 参照) の勾配が急であることから、熱的運動によって活性化エネルギーを越えることができる範囲が狭いためだと考えられる。

押し込み速度依存性に関しては図 7 より、温度 300 K の場合では両押し込み条件ともに押し込み速度依存性はきわめて小さい傾向が見られた。そこで温度を 700 K とし、押し込み速度 50, 500, 5000 $\mu\text{N/s}$ の累積確率分布を算出したものを図 8 に示す。温度 300 K の場合と比較すると、700 K の場合では押し込み速度依存性が大きくなり、押し込み速度が遅くなるほど発生荷重が低くなる傾向が見られ、柱面押し込みの場合では底面押し込みの場合よりもわずかに押し込み速度依存性が大きくなった。

以上の結果より、底面押し込み、柱面押し込みともに pop-in 発生荷重は温度が高くなるほど、また押し込み速度が遅くなるほど低くなる傾向が見られた。本研究では pop-in において活動するすべり系として底面すべりのみを対象としたが、今後は柱面すべり、錐面すべりにおける活性化エネルギーを算出し、各すべり系の pop-in への寄

与の度合いを比較することで、より詳細な議論が可能となると考える。

(a) Basal, 700 K



(b) Prismatic, 700 K

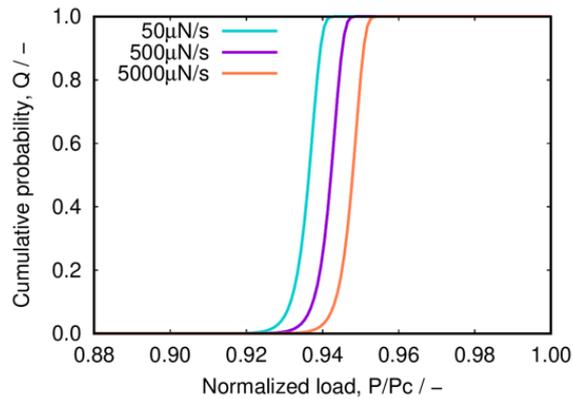


図 8 Pop-in 発生荷重の押し込み速度依存性 (温度 700 K)

(a) 底面押し込み (b) 柱面押し込み

4. まとめ

本研究では六方稠密 (HCP) 構造を有するマグネシウム (Mg) の塑性変形機構の理解の深化のため、底面と柱面へ

のナノインデンテーション MD 解析を実施して圧子直下に生じる原子応力状態を取得し、それに基づいて転位の核生成に起因する第一 pop-in の発生荷重の温度・押し込み速度依存性の予測を実施した。予測した pop-in 荷重の温度・押し込み速度依存性は底面押し込み、柱面押し込みともに温度が高くなるほど、また押し込み速度が遅くなるほど低くなった。押し込み速度依存性は室温下 (300 K) では極めて小さかったが、700 K では比較的大きく見られるようになった。柱面押し込みは底面押し込みよりも pop-in 発生荷重が小さくなり、荷重-活性化エネルギー関係の勾配が大きく、温度依存性が小さいことが明らかとなった。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、公益財団法人 天田財団により 2021 年度奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2021038-C2 の支援を受けました。ここに付記し、財団および関係各位に心より深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 日本塑性加工学会：マグネシウム加工技術, (2004), 16.
- 2) 沼倉宏：まてりあ, Vol. 37, (1998), 117-124.
- 3) Y. Sato, S. Shinzato, T. Ohmura, T. Hatano, S. Ogata: Nat. Commun., Vol. 11, (2020), 4177.
- 4) A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S. J. Plimpton: Comp. Phys. Comm., Vol. 271, (2022), 108171.
- 5) Z. Wu, M. F. Francis, W. A. Curtin: Model. Simul. Mater. Sci. Eng., Vol. 23, (2015), 015004.
- 6) G. Henkelman, H. Jónsson: J. Chem. Phys., Vol. 113, (2000), 9978-9985.
- 7) 小島陽：表面技術, Vol. 44, (1993), 866-873.