



# ミシガン大学留学報告

分子動力学法による焼結助剤-マトリックス界面領域の機械的特性シミュレーション

陣場 優貴

東北大学 工学研究科 量子エネルギー工学専攻 笠田研究室 D2

# 本日の内容

- 派遣先研究室の概要
- 研究活動・成果の概要
- 留学生活について

# 派遣先研究室の概要

教授：Dr. Fei Gao

所属：Nuclear Engineering & Radiological Science, University of Michigan

メンバー：ポスドク1名、博士学生2名、短期留学生1名

主な研究対象

## 原子力材料の計算機シミュレーション

(イオン-固体相互作用、照射損傷、検出器材料、ナノ結晶物性、Liイオン電池、材料のマルチスケールモデリング法の開発など)

### Publications

1. Gao N, ZW Yao, GH Lu, HQ Deng and F Gao, "Mechanisms for <100> Interstitial Dislocation Loops to Diffuse in BCC iron", *Nat Commun.*, 12 (2021) 1.
2. Shi LL et al., "Reaction heterogeneity in practical high-energy lithium-sulfur pouch cells", *Energy & Environmental Science* 13 (2020) 3620.
3. Wang K, H Wan, PF Yan, X Chen, JJ Fu, ZX Liu, HQ Deng, F Gao, ML Sui, "[Dopant Segregation Boosting High-Voltage Cyclability of Layered Cathode for Sodium Ion Batteries](#)", *Advanced Materials* 31 (2019) 1904816.
4. Peng Q, F Meng, YH Yang, HQ Deng, CY Lu, LM Wang, S De and F Gao, "Shockwave Generates <100> Dislocation Loops in bcc Iron", *Nat. Commun.* 9 (2018) 4880.
5. Bang JY, YY Sun, F Gao, SB Zhang, "Carrier multiplication-induced structural change during ultrafast carrier relaxation and non-thermal phase transition in semiconductors", *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 117: 126402.
6. Lu CY, LL Niu, NJ Chen, K Jin, TN Yang, PY Xiu, YW Zhang, F Gao, HB Bei, S Shi, MR He, IM Robertson, WJ Weber, and LM Wang, "Enhancing Radiation Tolerance by Controlling Defect Mobility and Migration Pathways in Multicomponent Single Phase Alloys", *Nat. Commun.* 7 (2016) 13564.

集合写真

The University of Michigan HP  
Dr. Fei Gao 紹介記事より引用  
<https://ners.engin.umich.edu/people/gao-fei/>

# 派遣先研究室の概要

教授：Dr. Fei Gao

所属：Nuclear Engineering & Radiological Science, University of Michigan

メンバー：ポスドク1名、博士学生2名、短期留学生1名

主な研究対象

原子力材料の計算機シミュレーション

(イオン-固体相互作用、照射損傷、検出器材料、ナノ結晶物性、Liイオン電池、材料のマルチスケールモデリング法の開発など)

計算手法

量子力学計算，ab-initio分子動力学，時間依存密度汎関数理論，強結合近似，分子力学計算，分子動力学計算，モンテカルロアニーリングシミュレーション、自己無撞着加速分子動力学 など

ある大学院生曰く “If you want to learn **computational material science**, you got the right person. Dr. Gao is **legendary**.”

集合写真

# 本日の内容

- 派遣先研究室の概要
- 研究活動・成果の概要
- 留学生活について

研究題目：分子動力学法による焼結助剤-マトリックス界面領域の機械的特性シミュレーション  
(LAMMPS)



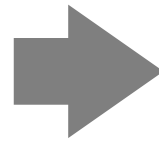
# ホウ化物の焼結における課題

- 第4族遷移金属ホウ化物は、高温特性から様々な技術への応用が期待されている。

TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, & HfB<sub>2</sub>の材料特性<sup>[1]</sup>.

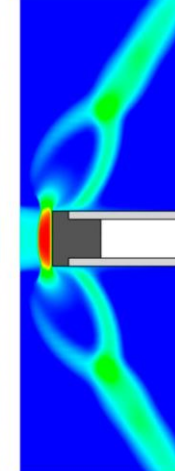
融点	>3000 °C
硬さ	>20 GPa
熱伝導率	>60 W/m·K
密度	4.5-11.2 g/cm <sup>3</sup>
etc	

[1] B.R. Golla, et al., Prog Mater Sci 111 (2020) 100651.



期待される応用

- 極超音速機の翼前縁部材<sup>[2-3]</sup>
- 再使用型ロケットの熱防護システム<sup>[4-6]</sup> etc



Arc-jet testing of ZrB<sub>2</sub>-based CMC for a reusable rocket<sup>[4]</sup>.

[2] M.M. Opeka, et al., J Mater Sci 39 (2004) 5887-5904.  
 [3] W.G. Fahrenholtz, et al., Scr Mater 129 (2017) 94-99.  
 [4] R. Savino, et al., Advances in Applied Ceramics 117 (2018) s9-s18.  
 [5] A. Nisar, et al., Ceram Int 48 (2022) 8852-8881.  
 [6] L. Silvestroni, et al., J Eur Ceram Soc 38 (2018) 2467-2476.

- 緻密化プロセスにおいて厳しい条件を要する。

一般的なホウ化物の焼結条件

温度	>1800 °C
圧力	>30 MPa

☒ 焼結法が限定される。

- Hot Press
- Spark plasma sintering

→ 形状に制限

☒ 結晶粒の粗大化

- 母相
- 複合材における強化材 (e.g., fiber & whisker)

→ 機械的特性の劣化

応用の拡大には、緻密化プロセスの低温化が不可欠

# TiBによるTiB<sub>2</sub>結合強化の可能性

- 焼結助剤の添加による焼結温度低下の試み

Composition	Sintering condition	Density [%]
TiB <sub>2</sub> -5, 10, 20 wt.% Co <sup>[7]</sup>	Pressureless, 1550°C, 60 min	67.9 - 97.6
TiB <sub>2</sub> -5 wt.% (Fe-Ni-Ti-Al) <sup>[8]</sup>	SPS, 1500°C, 50 MPa, 5 min	97
TiB <sub>2</sub> -2.5 wt.% Ti <sup>[9]</sup>	SPS, 1650°C, 50 MPa, 5 min	99.1

[7] D. Ağaogullari et al., J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 1949–1956. [8] C. Yang, et al., Materials (Basel). 7 (2014) 7105–7117. [9] Z.H. Zhang et al., Scr. Mater. 66 (2012) 167–170.

低融点助剤は通常、高温特性を著しく劣化させる。

Ti助剤の場合、高融点なTiBを反応生成する為、高温特性の改善が期待できる一方、焼結温度が比較的高い。

- 機械的合金化 Ti-B 共晶合金助剤 (our previous work<sup>[10]</sup>)

[10] Y. Jimba, S. Kondo, H. Yu, H. Wang, Y. Okuno, R. Kasada, Ceram. Int. 47 (2021) 21660–21667.

Z.H. Zhang et al.  
“TiBによりTiB<sub>2</sub>粒子の結合が強化された。”<sup>[9]</sup>

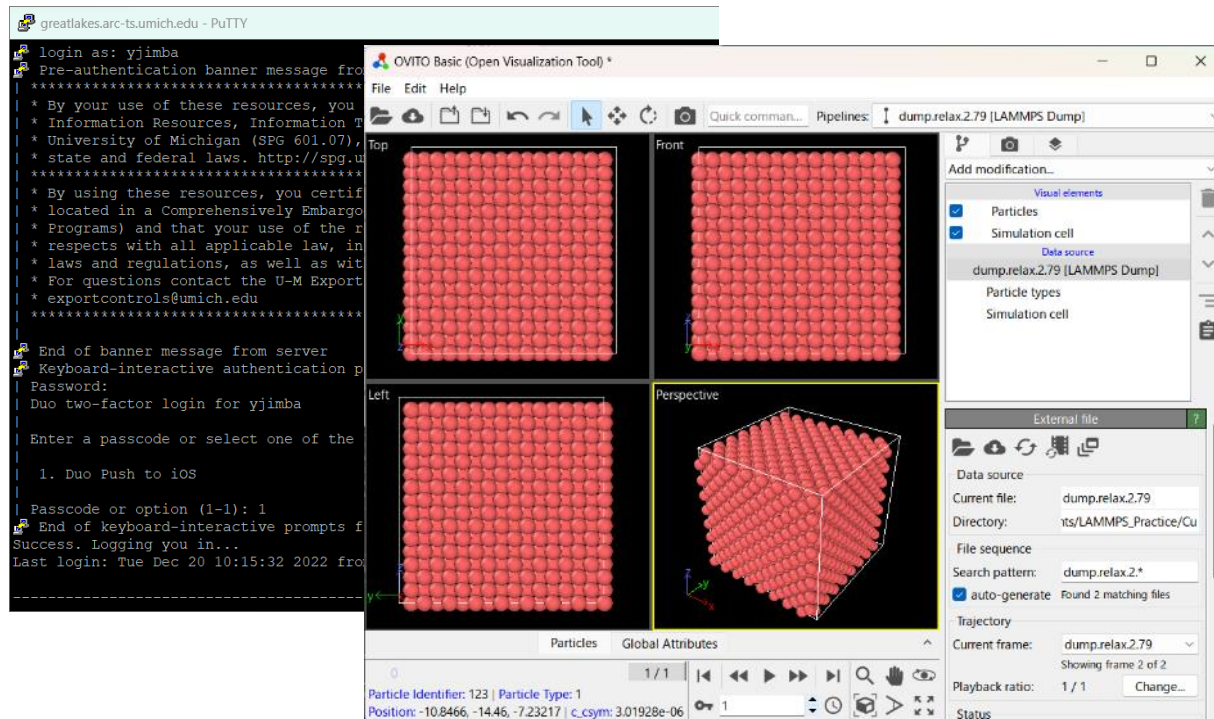
メカニズムは不明

# 研究の目的

計算材料学と超微小試験技術を組み合わせることで、TiBによるTiB<sub>2</sub>粒子の結合強化メカニズムを明らかにする。

Professor Gao's Group, US

Professor Kasada's Group, Japan



分子動力学法による原子レベルシミュレーション  
(Angstrom ~ submicron scale)



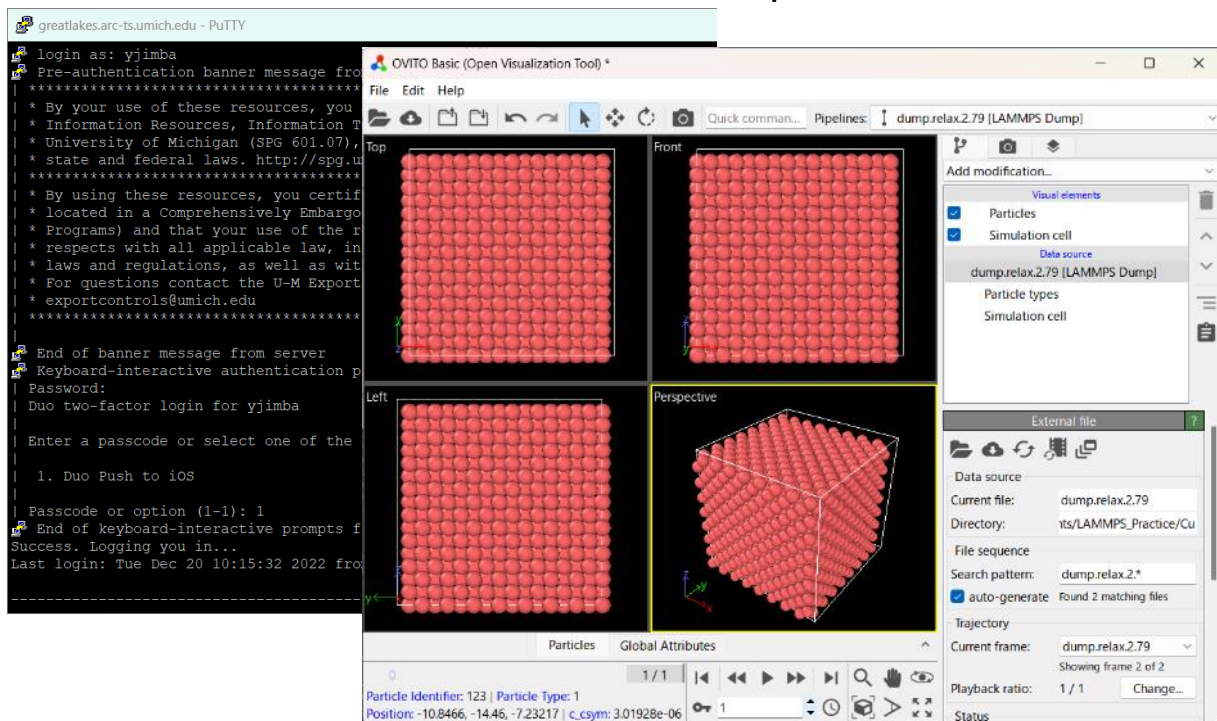
FIBおよびナノインデントによる超微小試験  
(micrometer scale)



# 研究の目的

計算材料学と超微小試験技術を組み合わせることで、TiBによるTiB<sub>2</sub>粒子の結合強化メカニズムを明らかにする。

Professor Gao's Group, US



分子動力学法による原子レベルシミュレーション  
(Angstrom ~ submicron scale)

## スコープ

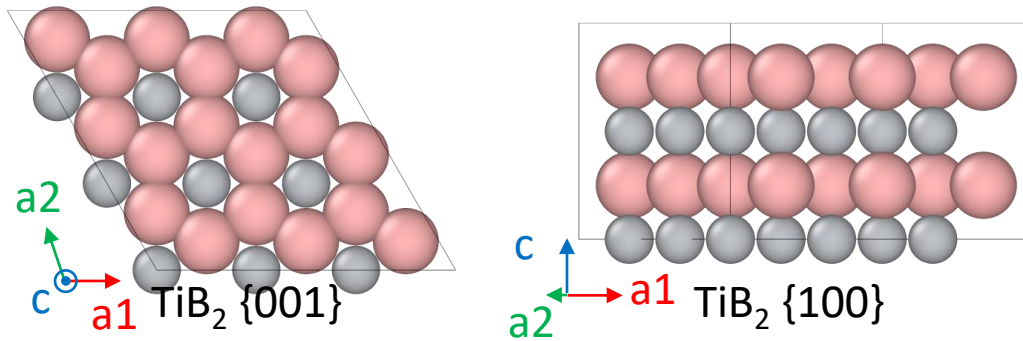
1. TiB-TiB<sub>2</sub>界面の機械的特性のシミュレーション技術を習得する。  
e.g., LAMMPS commands, boundary conditions, scales, etc.
2. 破壊挙動をシミュレートし、亀裂が発生・伝播する領域を明らかにする。  
e.g., the interior of TiB or TiB<sub>2</sub> crystal, interface, etc.
3. 実験結果と比較する。(今後の展開)

# 実験方法

## 1. 単結晶材料の機械的強度特性

### Models

TiB<sub>2</sub> (Hexagonal)



### Conditions

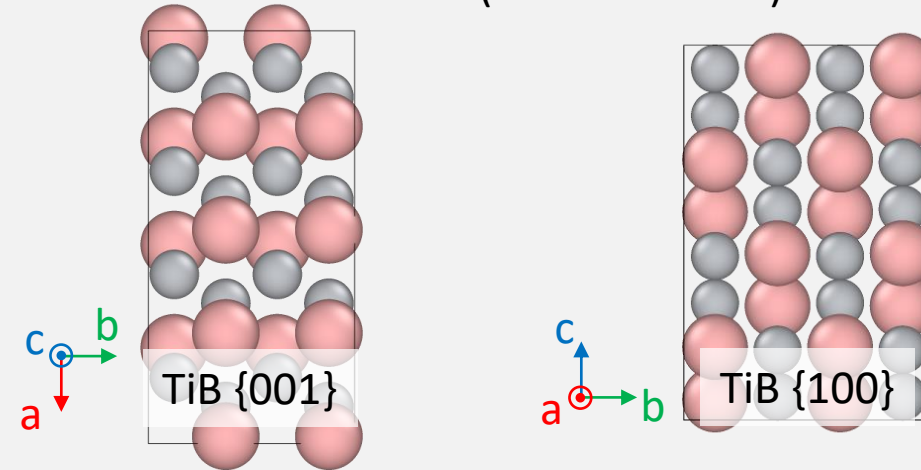
**Code:** LAMMPS code

**Interatomic Potential:** the second nearest-neighbor modified embedded atom method (S. Attarian et al. Comput. Mater. Sci. 2022)

**Temperature:** 300 K (NPT ensemble)

## 2. 界面モデルの機械的強度特性

TiB (Orthorhombic)

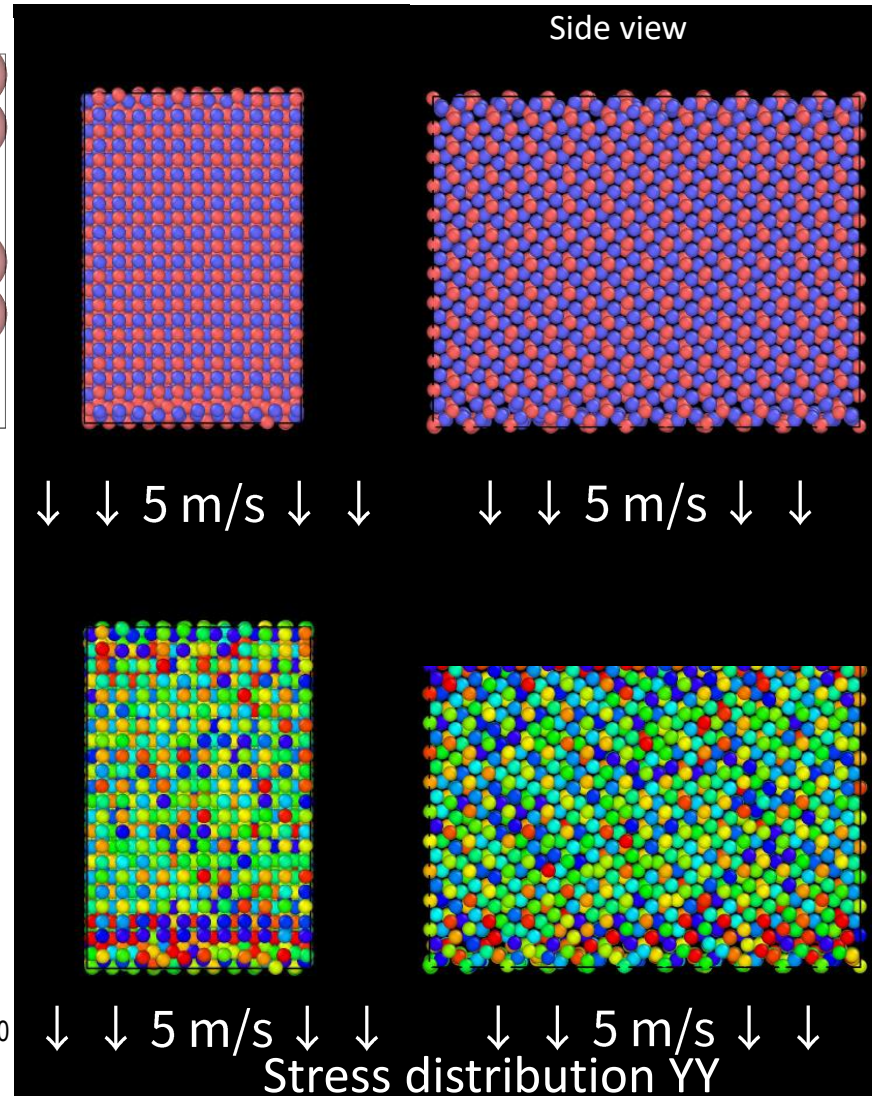
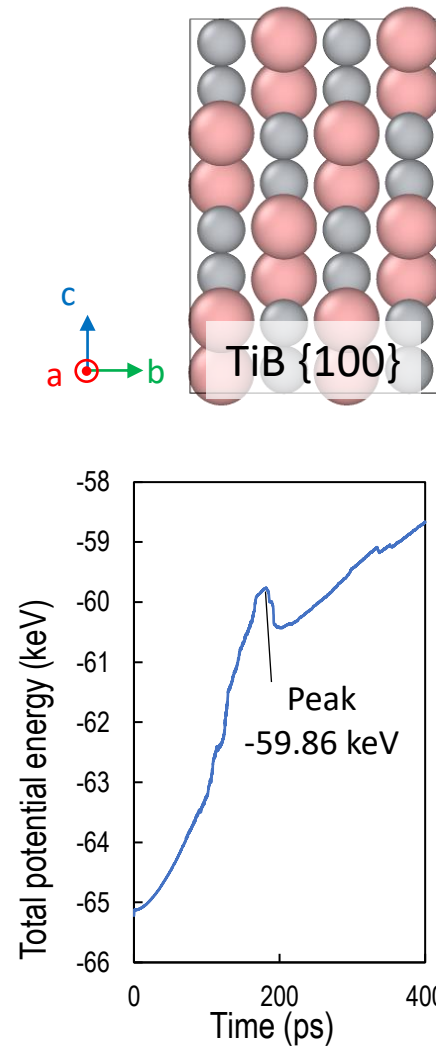
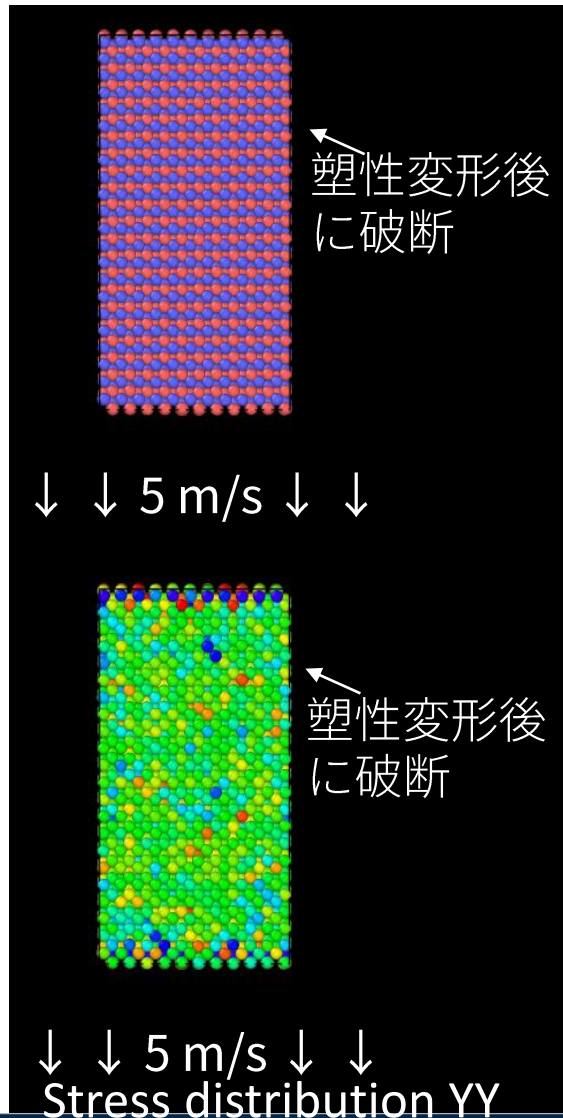
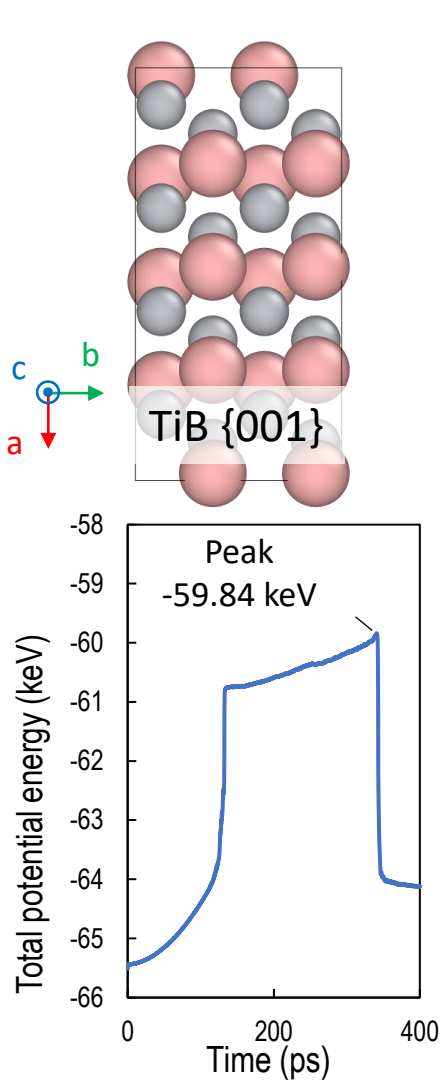


**Stress type:** shear/tensile

**Loading:** constant speed of 5 m/s in Y or X direction

# TiB単結晶の破壊挙動の異方性

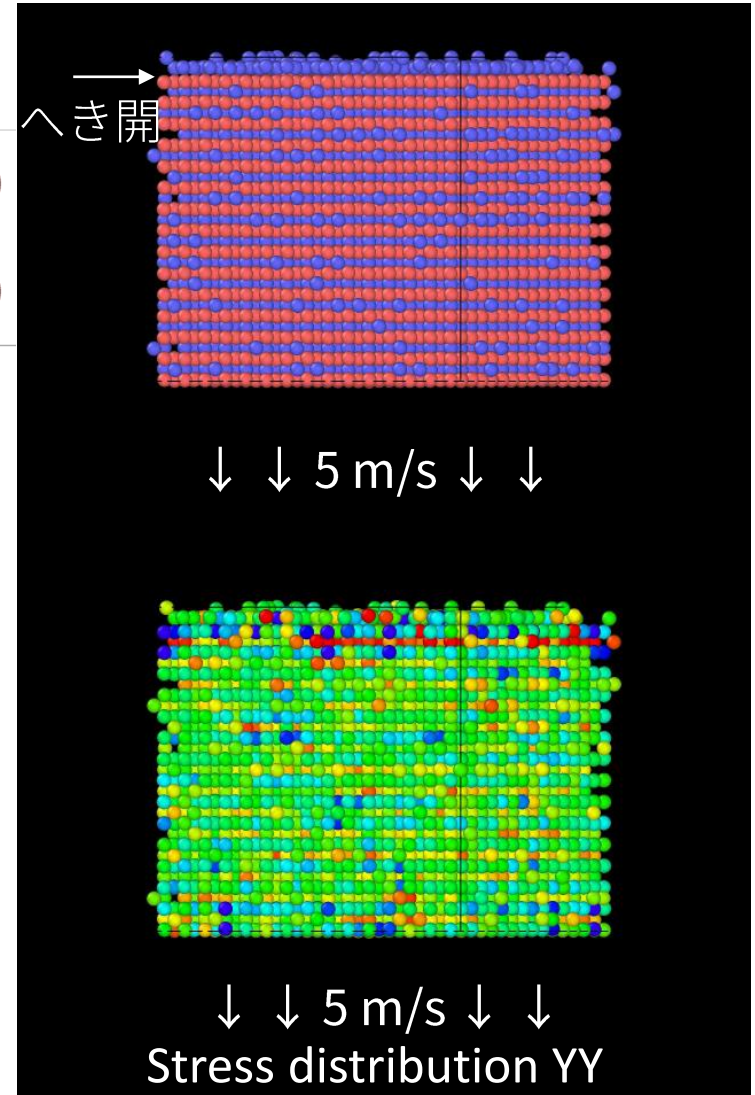
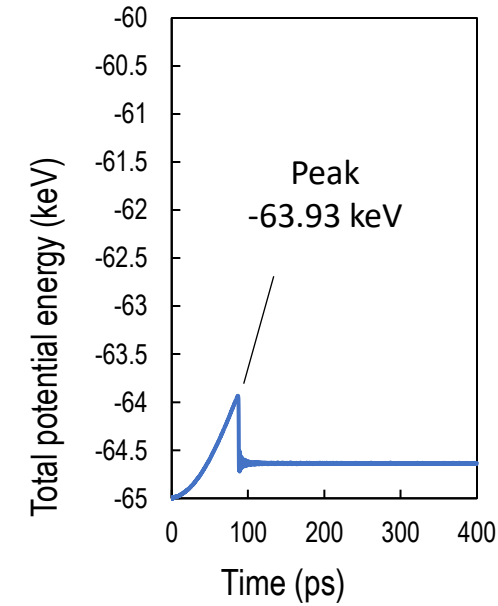
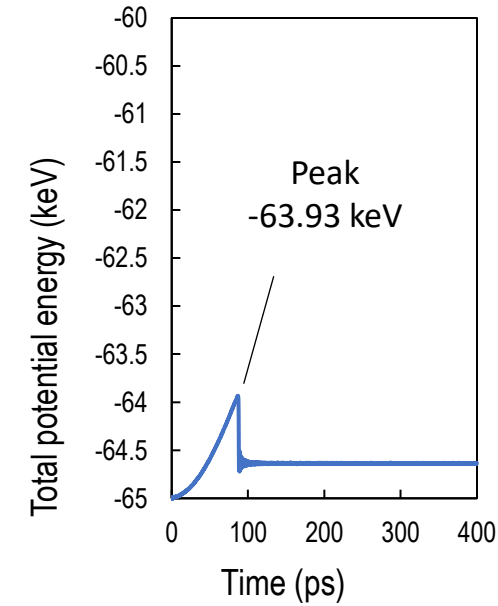
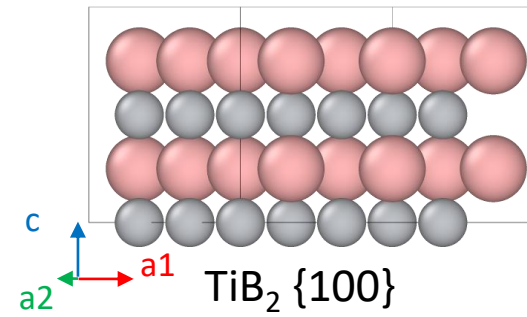
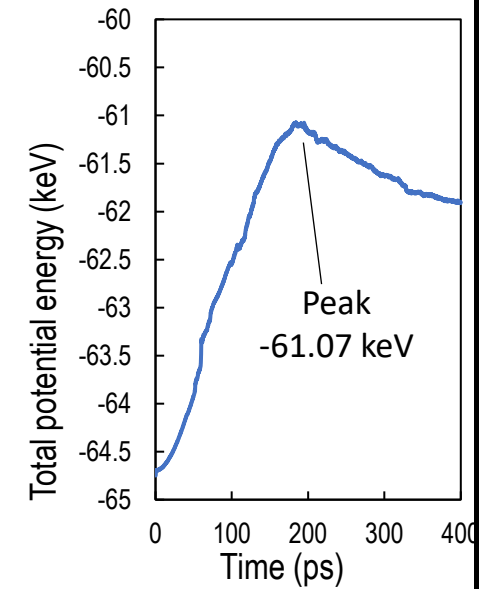
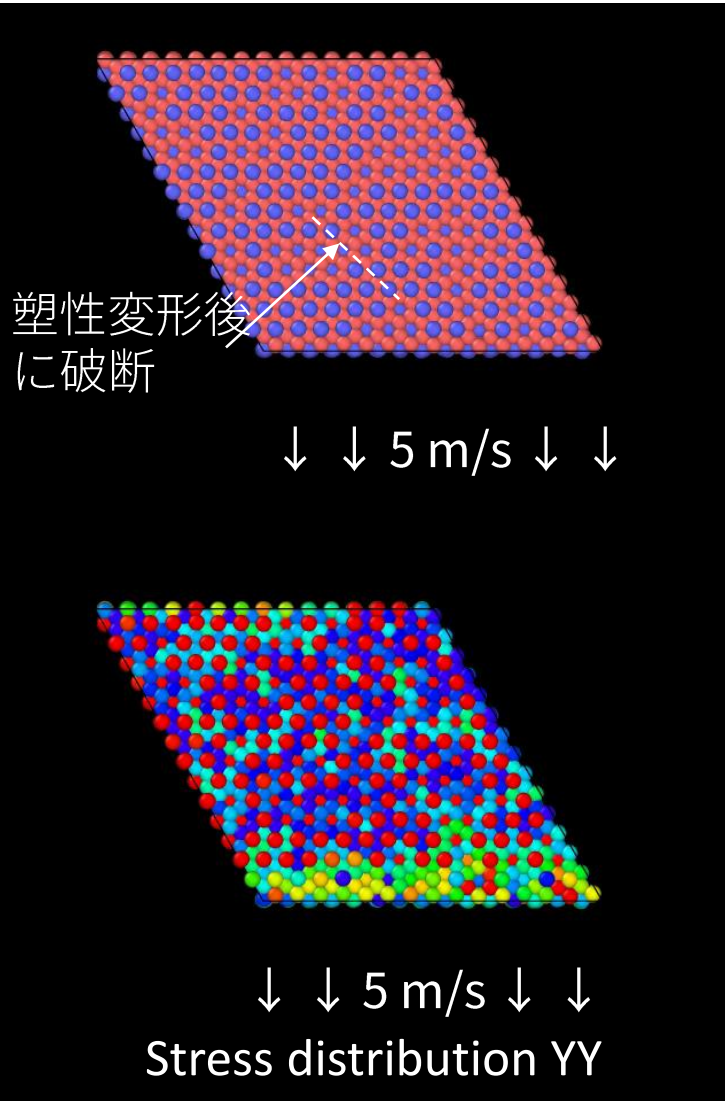
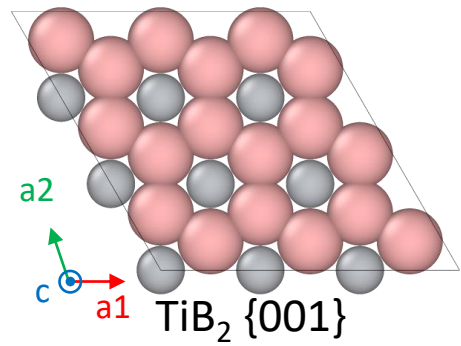
引張り





# TiB<sub>2</sub>単結晶の破壊挙動の異方性

引張り

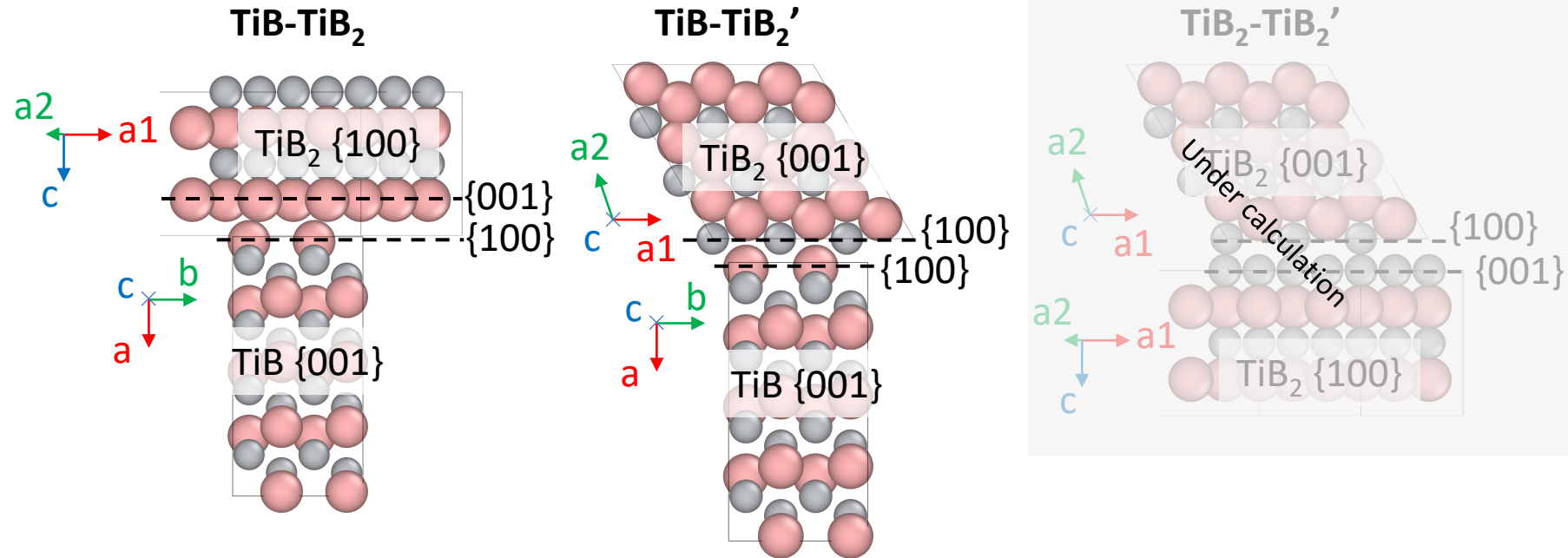


# 実験方法

1. 単結晶材料の機械的強度特性

2. 界面モデルの機械的強度特性

## Interfacial models



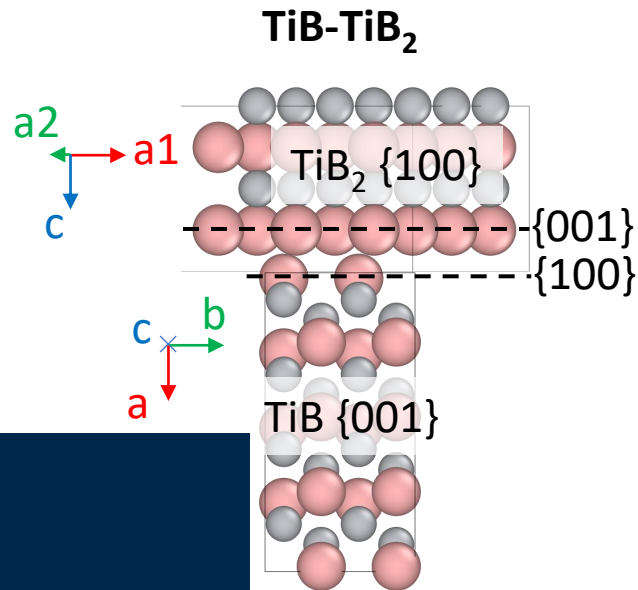


# モデル作成と計算条件

## 1. 単結晶材料の機械的強度特性

## 2. 界面モデルの機械的強度特性

### Interfacial models



### 各相の初期サイズ

TiB<sub>2</sub> X, Y, Z  
Unit cells: XXX, YYY, ZZZ  
Dimension (Å): XXX.X, YYY.Y, ZZZ.Z

TiB X, Y, Z  
Unit cells: XXX, YYY, ZZZ  
Dimension (Å): XXX.X, YYY.Y, ZZZ.Z

### Conditions

**Code:** LAMMPS code

**Interatomic Potential:** the second nearest-neighbor modified embedded atom method (S. Attarian et al. Comput. Mater. Sci. 2022)

**Temperature:** 300 K (NPT ensemble)

**Stress type:** shear/tensile

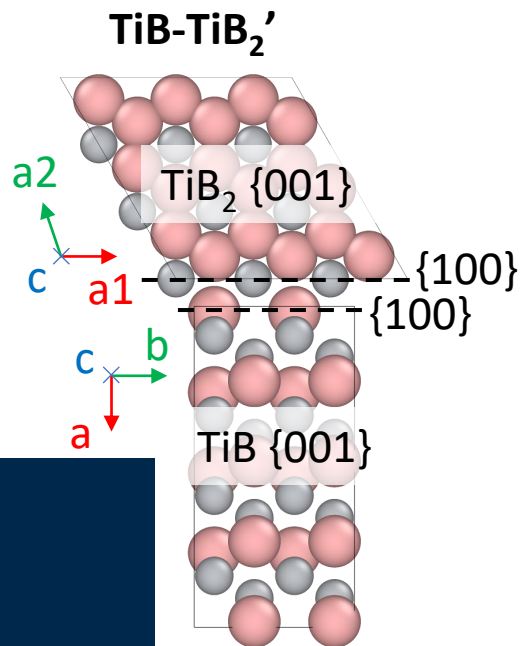
**Loading:** constant speed of 5 m/s in Y or X direction

# モデル作成と計算条件

## 1. 単結晶材料の機械的強度特性

## 2. 界面モデルの機械的強度特性

### Interfacial models



### 各相の初期サイズ

TiB<sub>2</sub> X, Y, Z  
Unit cells: XXX, YYY, ZZZ  
Dimension (Å): XXX.X, YYY.Y, ZZZ.Z

TiB X, Y, Z  
Unit cells: XXX, YYY, ZZZ  
Dimension (Å): XXX.X, YYY.Y, ZZZ.Z

### Conditions

**Code:** LAMMPS code

**Interatomic Potential:** the second nearest-neighbor modified embedded atom method (S. Attarian et al. Comput. Mater. Sci. 2022)

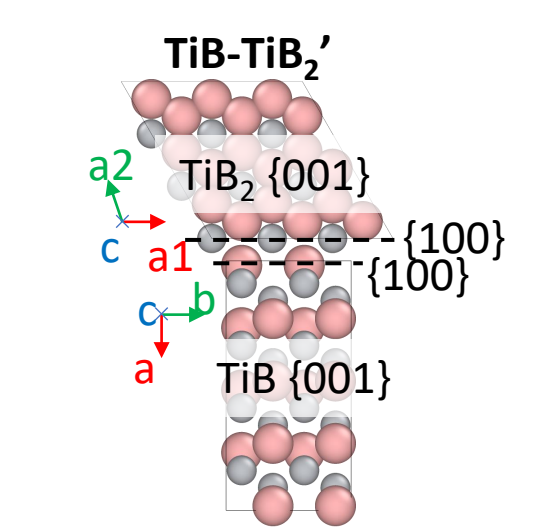
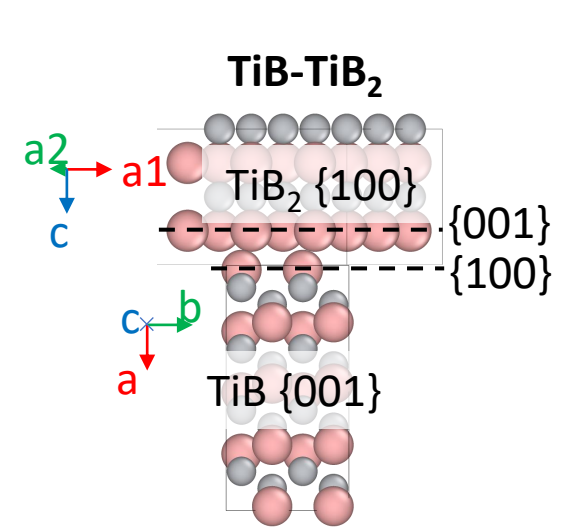
**Temperature:** 300 K (NPT ensemble)

**Stress type:** shear/tensile

**Loading:** constant speed of 5 m/s in Y or X direction

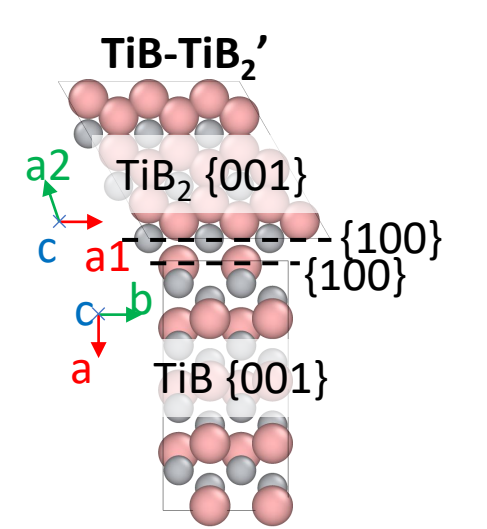
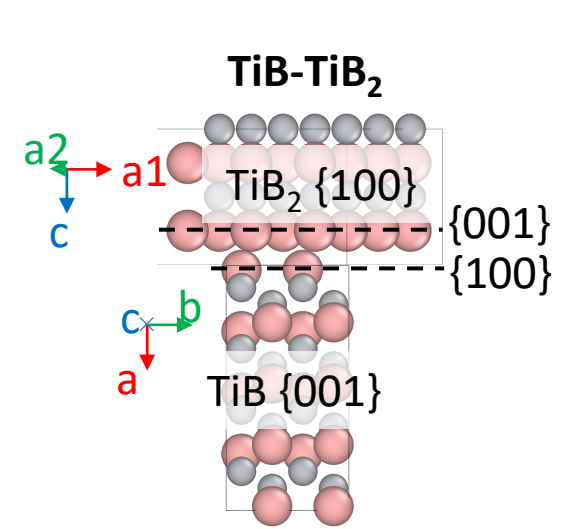
# TiB-TiB<sub>2</sub>界面での破壊挙動の異方性

せん断

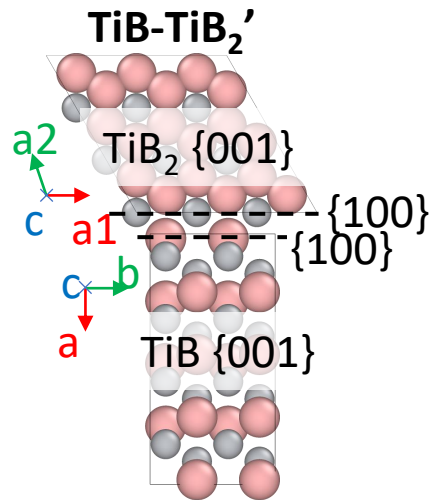
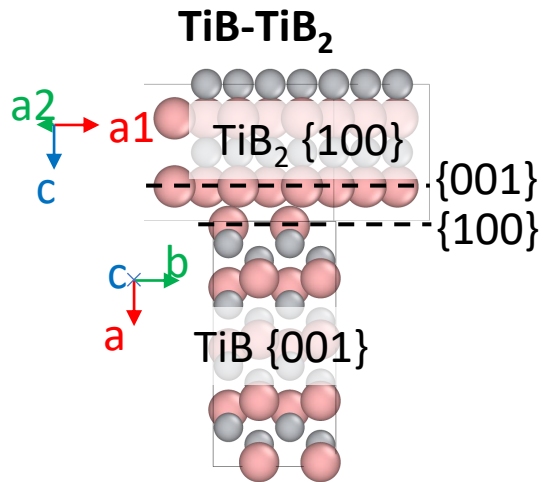


# TiB-TiB<sub>2</sub>界面での破壊挙動の異方性

引張り



# 両モデルともに界面で破断



界面強度の結晶方位依存性は認められたが、  
どちらのモデルも界面で破断した。

界面強度 < TiB or TiB<sub>2</sub>粒内強度



従って、TiBはTiB<sub>2</sub>粒子を”接着”するわけではなく、他の機構により粒界強度に影響している可能性がある。

(TiBウィスカーがTiB<sub>2</sub>粒内に食い込むことによる機械的なロッキングなど?)



# 本日の内容

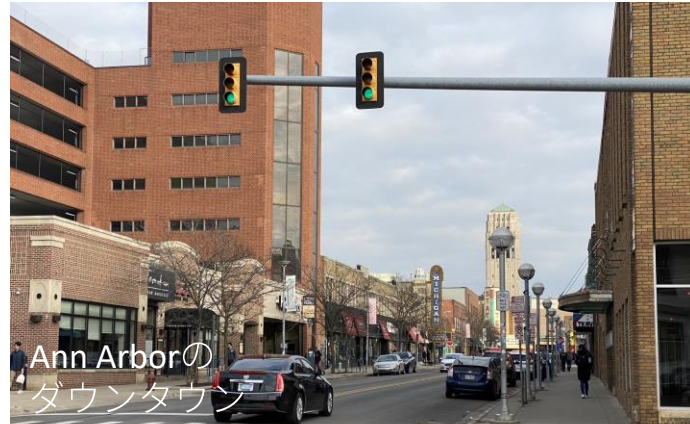
- 派遣先研究室の概要
- 研究活動・成果の概要
- 留学生活について

# 留学生活について

Ann Arbor市内は学生無料のバスが多く走っており、車なしでもあまり不便はなかった。円安・物価高の影響もあり観光などはあまりできなかったが、それでも日本とは全く異なる景色を目の当たりにし、とても良い刺激となった。



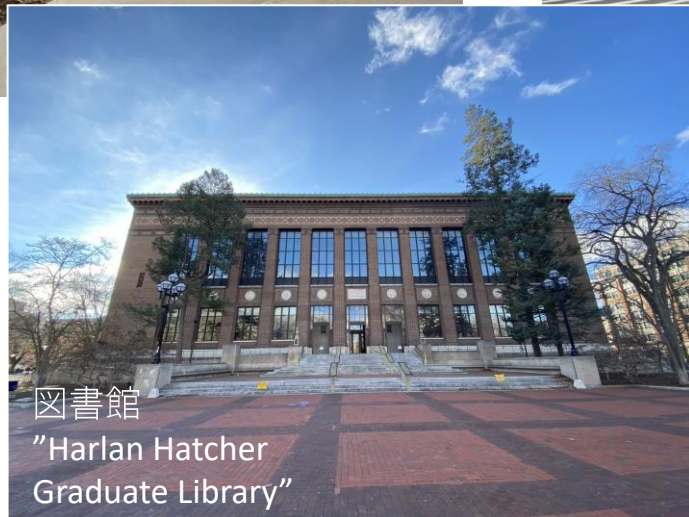
研究棟  
"Michigan Memorial  
Phoenix  
Project"



Ann Arborの  
ダウンタウン



研究室ミーティングで  
提供されたランチ



図書館  
"Harlan Hatcher  
Graduate Library"



大学バス（無料）



留学中に参加した国際会議  
ICACC2023の会場（フロリダ）



# まとめに代えて

- ✓ 本留学でスーパーコンピュータやLAMMPSコードの取り扱いを一から学び、二相界面の分子動力学計算ができるようになった。
- ✓ ホウ化物単結晶の強度の異方性が再現できていることを確認し、界面の強度特性も結晶方位依存性があることが分かった。作成した2つのモデルでは、破壊は相界面で生じた。
- ✓ 今後、変形速度やモデルサイズ等を変えて再計算することで、計算精度の向上を図るほか、超微小試験により界面強度を実験的に測定し、計算結果との比較を行いたい。

Photo "Michigan Union"