

令和 2 年 7 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18998

研究課題名(和文) 第一原理に基づく画期的定量モデリングによる析出分散強化型耐熱超合金の理論設計

研究課題名(英文) Theoretical design of superalloys by a quantitative modelling based on first principles calculations

研究代表者

佐原 亮二 (SAHARA, RYOJI)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：30323075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、航空機のエンジン部材等に使用される耐熱合金について、その基本となる二元系合金を例に取り、実用温度領域における相整合析出物分散による強化機構の定量理論予測可能なモデルを、電子論に基づき構築することである。そのため、ナノスケールの第一原理計算の結果をよりマクロなモデルへ連結するための手法である独自開発の「ポテンシャル繰り込み」の手続きにより、第一原理を格子モデルにマッピングする研究を進めた。さらに、第一原理計算で得られた基底状態の結果を基に、エントロピーの寄与のある近似の範囲内で理論的に評価し、自由エネルギーの定量評価を進めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義  
微細組織の制御や平衡状態の記述が、合金設計の基本となるが、それに必要なシミュレーション手法であるTTP図やフェーズフィールド法など、古典的な描像に基づく連続体モデルに対する一般的な問題として、計算に必要なパラメータの正当化、実験との定量的な議論や特性予測の困難さが挙げられる。本研究により、これらの問題点を本格的に解決し、整合析出物分散による耐熱超合金強化機構の、世界最高水準の精度を有する理論定量予測モデル構築を目指す。

研究成果の概要(英文)： In the present study, the thermodynamic properties of binary alloys for high temperature are evaluated. In order to obtain quantitatively accurate results, the results of first-principles calculations are mapped onto the fcc lattice using the renormalization technique, which can overcome some shortcomings of lattice-gas models such as neglecting vibrational entropy as well as local distortion. The fundamental idea of the scheme is making a new (renormalized) potential function for discretized space without changing the value of the partition function for continuous space. We show that the renormalized potential gives quantitative thermodynamic properties by using the scheme in Ni-based alloys.

While, the phase stability of bcc and hcp binary titanium alloys Ti-X (X = Mo, Nb, Al, and Zr) are also theoretically evaluated using first-principles calculations and a Debye model. The results are compared with the conventional CALPHAD data.

研究分野：計算材料科学

キーワード：第一原理計算 耐熱合金 自由エネルギー計算 繰り込み

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

本研究の目的は、航空機のジェットエンジンなどで幅広く使用される耐熱合金に的を絞り、実用温度領域における整合析出物分散による強化機構の定量理論予測可能なモデルを、電子論に基づき構築することである。そのため、第一原理計算の繰り込み操作による粗視化(スケール変換)の手続きを経て、よりマクロなモデルまでをシームレスに繋ぐ新規階層モデルを開発する。

TTP 図やフェーズフィールド法など、古典的な描像に基づく連続体モデルに対する一般的な問題として、計算に必要なパラメーターの正当化、実験との定量的な議論や特性予測の困難さが挙げられる。本研究により、これらの問題点を抜本的に解決し、整合析出物分散による耐熱超合金強化機構の、世界最高水準の精度を有する理論定量予測モデル構築を目指す。

### 2. 研究の目的

拡散型相転移を示す系の熱平衡状態を記述するのに適しているモデルとして、モンテカルロ法(MC)やクラスター変分法(CVM)などで使用する格子モデルが挙げられる。しかし、従来型の格子モデルは、有限温度での相安定性の議論に必要な格子振動の効果を非調和項まで取り入れる事が困難であり、相転移温度が実験値に比べて極めて高く評価される等の不都合が生じ、実験と定量比較しうる計算状態図作成が困難である。本研究の目的は、このような問題点を解決するため、第一原理計算の結果を格子モデルに適切にマッピングし、これを格子モデルの多体相互作用とすることで、定量的な計算状態図を作成することである。

### 3. 研究の方法

本研究で多体相互作用を得る際のポイントは、連続空間での分配関数と等しい分配関数を持つ離散系の多体相互作用(繰り込みポテンシャル)を見出すことである。得られた相互作用(繰り込みポテンシャル)を用いてMCシミュレーションを行い、相転移温度あるいは濃度を定量的に評価する。

### 4. 研究成果

本研究で注目しているFCC格子を有するNiAl二元系合金について、繰り込みの手順の整備がおこなった。つまり、純金属(純Ni, 純Al)、Ni<sub>3</sub>Al, NiAl, NiAl<sub>3</sub>という5つの相について、第一原理計算により繰り込みポテンシャルテーブルの作成をおこなった。2x2x2個のセル(32個の原子を含む)から構成されるスーパーセルを導入し、その中心位置にある原子について、格子点を中心としてその周囲を1000点近いグリッドに分割し、原子位置を変えながら第一原理計算をおこなった。得られた結果を用いて部分状態和に関する積分をおこなうことで、繰り込みの効果の温度依存性を求めた。その際、空間の対称性に基づいて、既約領域を求めるプログラムを作成し、膨大な量の計算を減らすことをおこなった。

次に、この繰り込みポテンシャルを用いて、モンテカルロシミュレーション(MC)をおこなった。その際、今回は例として、実用上興味深い高Ni濃度側において、1300KにおけるMCを検討した。この濃度領域においては、 $\gamma'$ 単相領域 $\sim \gamma/\gamma'$ 二相共存領域の相転移、および $\gamma/\gamma'$ 二相共存領域 $\sim \gamma$ 単相領域の相転移が実験的に観察されている。はじめに1コアで動作するMCコードを作成し、動作確認をおこなった。概ね実験値を定量的に再現することが確認された。

本プログラムコードを並列化処理できるように修正をおこなった。これにより、(ある程度高温側においては)熱平衡状態が実現されるほどの長時間シミュレーションをおこなう事が可能となった。

さらにチタン合金についても、その耐熱合金の基本となる二元系合金(Ti-X, X=Mo, Nb, Al, Sn)について、第一原理計算を基にした自由エネルギーを理論的に評価した。その際、固溶体のランダム原子配置をSQS(special quasirandom structure)モデルの範囲で近似した。本モデルのポイントは、あるスーパーセルの範囲内で固溶体の相関関数を可能な限り再現することである。有限温度の効果の評価する際、混合エントロピーの項はBragg-Williams近似により評価した。さらに格子振動の自由エネルギーについてはデバイモデルに則り評価した。その際、弾性特性を評価し、ポアソン比をデバイ温度に換算し、その結果からデバイ自由エネルギーを評価するという手順を踏んだ。得られた結果を実験と比較し、さらに従来型のCALPHAD法での結果と比較し、その妥当性の検討を行った。得られた結果から、X=Mo, Nbは $\beta$ 相(bcc相)安定化元素、Alは $\alpha$ 相(hcp相)安定化元素、Nbは中性元素である事が、理論的にも明らかになった。例として、次ページに、生成自由エネルギーの添加元素組成依存性を示す。

本研究内容はすでに論文投稿済みである("Evaluating the phase stability of binary titanium alloy Ti-X (X = Mo, Nb, Al, and Zr) using first-principles calculations and a Debye model", W. Zhou, M. Souissi, T. Abe, R. Sahara. H.-L. Sit, and K. Tsuchiya, under review.)。

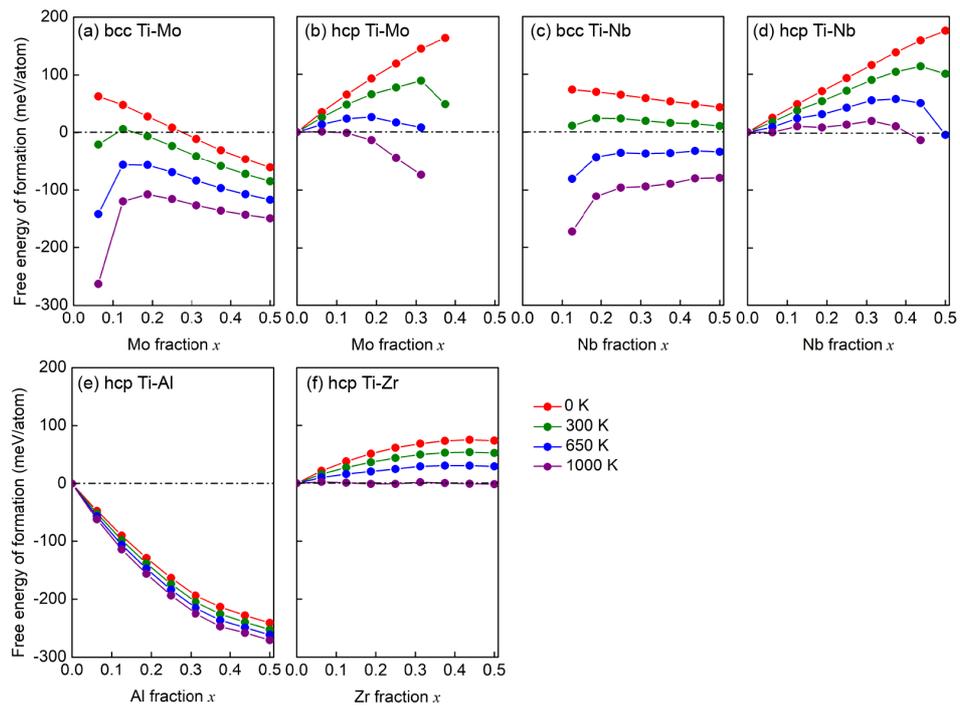


図 生成自由エネルギーの添加元素組成依存性。(a) bcc Ti-Mo, (b) hcp Ti-Mo, (c) bcc Ti-Nb, (d) hcp Ti-Nb, (e) hcp Ti-Al, and (f) hcp Ti-Zr alloys。温度は 0, 300, 650, 1000 K の場合。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 R. Sahara, S. K. Bhattacharya, K. Ueda, T. Narushima, T. Osada, S. Bhattacharyya, and K. Ohno
2. 発表標題 Design of High Temperature Materials by First Principles Based Thermodynamic Calculations
3. 学会等名 The 16th Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys(TOFA2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Sahara, T. Osada, S. Bhattacharyya, and Kaoru Ohno
2. 発表標題 Thermodynamic properties in Ni based alloys using a first principles renormalized potential
3. 学会等名 TMS2019, 148th Annual Meeting & Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐原亮二、長田俊郎、S. Bhattacharrya、大野かおる
2. 発表標題 第一原理繰り込みポテンシャルを用いたNiAl系合金の熱力学的諸特性
3. 学会等名 ポスト「京」重点課題(7)サブ課題E「高信頼性構造材料」H29年度第一回研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryoji Sahara, Toshio Osada, Swastibrata Bhattacharyya, and Kaoru Ohno
2. 発表標題 Thermodynamic properties in NiAl system by a first-principles renormalized potential
3. 学会等名 14th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures (Creep2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐原亮二、長田俊郎、S. Bhattacharrya、大野かおる
2. 発表標題 第一原理繰り込みポテンシャルを用いたNiAl系合金の熱力学的諸特性評価
3. 学会等名 第2回CDMSI(ポスト「京」重点課題(7))研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐原亮二、長田俊郎、S. Bhattacharrya、大野かおる
2. 発表標題 第一原理繰り込みポテンシャルを用いたNiAl系合金の状態図計算
3. 学会等名 日本金属学会秋期大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryoji Sahara, Toshio Osada, Swastibrata Bhattacharyya, and Kaoru Ohno
2. 発表標題 Thermodynamic properties in Ni-Al system using a face-centered-cubic lattice model with a first-principles renormalized potential
3. 学会等名 第3回CDMSI(ポスト「京」重点課題(7))シンポジウム(国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryoji Sahara, Toshio Osada, Swastibrata Bhattacharyya, and Kaoru Ohno
2. 発表標題 Thermodynamic properties in Ni-Al system using a face-centered-cubic lattice model with a first-principles renormalized potential
3. 学会等名 12th Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization(国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	大野 かおる  (OHNO Kaoru)  (40185343)	横浜国立大学・大学院工学研究院・教授   (12701)	
研究分担者	長田 俊郎  (OSADA Toshio)  (50596343)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・ 主幹研究員   (82108)	
研究分担者	戸田 佳明  (TODA Yoshiaki)  (60343878)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・ 主幹研究員   (82108)	