

機関番号：14501
 研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2009 ~ 2010
 課題番号：21760078
 研究課題名 (和文) 第一原理格子不安定データベースの構築とMC法による合金設計シミュレータの開発
 研究課題名 (英文) Development of Ab-Initio Local Lattice Instability Databases and MC Simulator for Alloy Design
 研究代表者
 屋代 如月 (YASHIRO KISARAGI)
 神戸大学・工学研究科・准教授
 研究者番号：50311775

研究成果の概要 (和文) : 第一原理計算による格子不安定性解析により, Fe マトリックスに Y, O, Ti, Al を添加した系の, 安定添加サイト・自由エネルギーの大小, 酸素の溶解熱, そして力学特性として弾性係数の行列式の正值性 (格子安定性) を評価した. モンテカルロシミュレーションでは, 酸化イットリウムや酸化チタンを平均化粒子として近似したシミュレータを用いて, 原子空孔や結晶粒界などの複雑な条件下での析出形態について検討した.

研究成果の概要 (英文) : Stable site, free energy, heat solution and the positiveness of elastic coefficients or lattice stability are discussed for Y, O, Ti and Al in bcc Fe-matrix by ab-initio lattice instability analyses. We also developed Monte Carlo simulator with simple potential function that represent the "mean" atoms for YO and TiO₂, and demonstrated the morphology under complicated phenomena such as vacancies and grain boundaries.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：材料設計・プロセス・物性・評価

1. 研究開始当初の背景

格子不安定とは 1950 年頃に格子力学で導入された概念で, 無負荷・絶対零度において結晶格子が安定に存在するための基準は Born の安定基準として知られる. その後, 計算機の登場により, 複雑な現象の解明が期待され始めた 1970 年代には, 外力下の結晶の安定限界 (理想強度) を格子不安定性に基づいて議論する研究が活発になされた. 当時は単純な原子間ポテンシャルの計算でも数原子が限度であり, 現在の第一原理計算に非常によく似た状況にあった. 少ない原子数 (単位格

子など) の系でも, 周期境界条件を適用して引張時の応力-ひずみ曲線を静力学解析で求めることは可能だが, 他方向の変形自由度を考えた場合に現れる, より低いエネルギー経路への変形分岐を考慮することができない. これは, 原子数を多少増やしただけでは変わらない. そこで, 1970 年代の解析では, 格子不安定性に基づいて変形分岐点を求め, Vein 変態など他の結晶構造への相変態開始などを議論したのである.

計算機能力が向上した現在, 第一原理計算は, 試行錯誤的な実験を行うことなしに, 新

しい材料の設計開発を可能とする手法として注目されている。しかしながら、計算量が膨大となり扱える原子数が限られるため、混合熱等の熱力学的アプローチによる評価が多く、強度などの「メカニカルな」物性値予測に直接結びつけた研究は限られている。我々は、第一原理計算による格子不安定解析を、材料の強度予測に最も重要な指針と考え、様々な元素に対して格子不安定データベースを構築することを提案している。第一原理計算では、先述のように原子数が限られるため、理想完全結晶の格子不安定条件のみ導出可能であるが、平成14年度日本機械学会奨励賞(研究)、および、同年度日本材料学会学術奨励賞の受賞対象となった研究「転位の発生および運動時の局所格子不安定性に関する分子動力学的研究」により、非常に多くの原子を有する実際の系における転位発生など、局所変形に対しても理想結晶の格子不安定条件が有力な指標となることを明らかにしている。また、その結果をふまえ、電子デバイスにおける半導体/金属界面を想定して行った「[001]方向単軸引張を受けるSiおよびAl単結晶の第一原理分子動力学法による格子不安定解析」(研究業績21)は、連続体近似が適用できない微小デバイスにおいて、電流リークをもたらし転位発生条件に重要な知見を与えるものとして、日本材料学会平成16年度論文賞を受賞した。これらを背景として、界面転位の発生など、力学的な視点から析出強化超合金の整合界面の原子構造設計を行うために格子不安定データベース構築を進めてきた。平成17~18年度の「第一原理格子不安定解析に基づく2相整合耐熱超合金の界面原子構造設計」、平成19~20年度の「第一原理格子不安定解析による析出強化超合金の界面原子構造設計データベース構築」と、連続して科学研究費補助金若手研究(B)に採択されたことで、第一原理計算による格子不安定データベースの構築は、fcc, bccそしてhcpと、様々な金属・非金属元素について着実に進んできた。

2. 研究の目的

周期表上では未だ解析が済んでいない元素も多く、特にMn, Fe, Co等の鉄鋼材料に重要な元素の解析は急を要するが、合金設計への次なるステップとして、2元系以上の合金組成における格子不安定解析に拡張する。既に、耐熱超合金を想定した解析ではNi, Ni₃Alそれぞれ単相への、Cr, W, Moなどの第三元素添加による格子安定性の変化などを議論しているが、その際に問題となるのは添加元素の導入サイトの特定である。計算時間の問題から、第一原理により評価したフェルマン-ファイマン力に基づいて、原子が安定なサイトに自ら到達するのを期待することはで

きない。酸化物分散強化鋼(ODS鋼)における酸化物Y₂O₃の分散形態でも同様の問題を抱えており、合金設計における共通の課題と考える。そこで、原子間ポテンシャルを用いて、添加元素の安定サイトを検索するモンテカルロシミュレーションコードを開発する。2体間ポテンシャルによりNi基超合金の合金組成を予測する試みは既になされているが、Y, O原子等の添加においては電荷の移動を考慮しなければならない。近年では汎用分子動力学コードにおいても電荷移動を扱えるものも出ているが、原子シミュレーションの経験の少ない企業研究者が、合金設計に自由に使えるものではない。また、決定論的手法である分子動力学法では、エネルギーバリアを短時間では越えることができず、エネルギー曲面の極小値(ローカルミニマム)にトラップされて添加サイトを正しく見出すことができないことが多い。そこで本課題では、確率論的手法で熱平衡状態を探索するモンテカルロ(MC)法により、格子不安定データベースの合金設計への応用に不可欠な、添加元素の安定サイトを検索する。複数の候補サイトを特定した後、これまでと同様に弾性剛性係数の正值性に基づく格子不安定解析を行い、エネルギーの大小だけでなく、力学的安定性の観点からも合金設計を行う。このように、原子間ポテンシャルを用いたモンテカルロシミュレーションと、第一原理格子不安定解析を同時に行っていくことで、合金系における格子安定性が、単元系におけるその線形則で成立するのかどうか、格子安定性に対する電子論的理解が深まるものと期待される。また、先述の通り、第一原理格子不安定データベースを完成すべく、周期表に従って単元系の格子不安定解析もショットガンのように展開していく。

3. 研究の方法

釣り合い状態にある系の安定性は内部エネルギーの二次導関数の正值性により評価される。上または下に凸の2次曲線をイメージすると理解が容易である。エネルギーの2次導関数が負の場合、不安定平衡であり、わずかな摂動で系は非平衡状態に移行する。ところが、第一原理計算のように小数の原子に周期性を適用した系では、原子が自由に動くことができないため、引張下で不安定となってもその構造を保ったまま応力は増加し続け、その応力-ひずみピークは実材料の強度と矛盾する。したがって、応力-ひずみのピークを理想強度とするのではなく、内部エネルギーの2次導関数の正值性が失われる点を強度評価の基準として議論しなければならない。ここで、N個の原子を有する系では3Nの自由度があるため、内部エネルギーの二次微係数行列(ヘッシアン)は3N×3Nとなり、

原子数が多くなると評価不能となる．そこで本研究では，Wang, Yip ら (Phys. Rev. Lett., Vol. 71, pp. 4182(1993)) の提案した弾性剛性係数マトリックスの正值性による格子不安定解析を行う．第一原理計算により，種々の変形下にある結晶に微小ひずみ摂動を与え，各応力成分の変化より弾性剛性係数マトリックスを評価する．ここで，例えば1軸引張下で格子不安定となる臨界ひずみは，横方向応力0とした場合と，横方向収縮を拘束した場合で著しく異なり，不安定変形モード(非正值性をもたらした弾性剛性係数成分)も異なったものとなる．本研究では種々の変形下の不安定クライテリアマップを作成すべく，横方向収縮/拘束下の単軸引張・圧縮，体積膨張・収縮，せん断，ねじり等各種変形下の格子不安定性を評価する．第一原理計算は，既に購入済みのVienna Ab-initio Simulation Package (VASP)により実施する．

MCシミュレーションでは，現時点では金属結合，共有結合そしてイオン結合すべてを良好に再現できる「オールマイティ」なポテンシャル関数は存在しない．局所構造を考慮したポテンシャル関数を作成しようと多くの研究者が精力的に研究を進めているが，極めて複雑な関数形を用いても，やはり使用可能範囲が限定されるポテンシャルが多い．企業レベルでは，難解なポテンシャル関数で精度を求めるよりもむしろ単純なポテンシャルで多数の原子種を扱えるシミュレータを欲している．そこで本課題では，YOやTiO₂の酸化物のY, O, Tiを区別せず，平均化した酸化物粒子として2体間ポテンシャルで扱うことを提案している．酸化物としての物性は，第一原理計算にフィッティングすることで保証される．この近似により，MCシミュレーションでは粒界や原子空孔を含むときのODS鋼中の酸化物の析出形態(下図)や，転位と析出物の相互作用のMDシミュレータなどを開発し，統合的な合金設計シミュレータの開発を目指す．

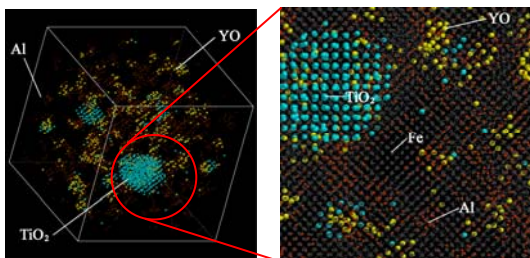


図1 鉄母相中の酸化物分散

4. 研究成果

第一原理計算による格子不安定性評価では，原子炉燃料被覆管材として期待されるODS鋼への適用を想定して，FeマトリックスにY, O, Ti, Alの様々な組み合わせおよび添加サイト

での計算を行い，自由エネルギーの大小，酸素の溶解熱，そして力学特性として弾性係数の行列式の正值性(格子安定性)を明らかにした．さらにこれらの酸化物添加を添加した系について第一原理計算による引張シミュレーションを行い，Fe単体に比べて酸化イットリウムを添加した系の弾性限界が上昇し，Ti, Alを加えた系ではさらに上昇することが格子不安定解析から明らかになった．モンテカルロシミュレーションについては，酸化イットリウムや酸化チタンを平均化粒子として近似し，その原子間ポテンシャルを第一原理計算の自由エネルギー曲線にフィッティングすることで，Fe, YO, TiO₂, Alを様々な割合で混合したときの，様々な温度下での析出構造を明らかにすることが可能となった．酸化イットリウムは基本的に大きなクラスターを形成せず，数原子で均等に分布するが酸化チタンは比較的大きなクラスターを形成する．しかし酸化イットリウムの割合が増えるとクラスター化が阻止されクラスターが小さくなることなどが明らかになった．また，原子空孔や結晶粒界などの複雑な条件下での析出形態について検討した結果，ほとんどすべての原子空孔はY₂O₃原子によってトラップされること，結晶粒界の原子密度が粗な部分にはTiO₂原子が凝集することなどの有益な知見が得られた．

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

- ① K. Yashiro and M. Fujihara, Fluctuation Increase in Atomic Stability before Unstable Stress Drop: Molecular Dynamics and Local Lattice Instability Analysis on Silicon, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 査読有, 投稿中.
- ② K. Yashiro, T. Mutsukado, M. Tanaka, A. Yamaguchi, K. Koga, T. Segi and T. Okuda, Molecular Dynamics simulations on Interaction between Dislocation and Y₂O₃ Nanocluster in Fe, Proc. Complas 2011, 査読無, 投稿中
- ③ 屋代如月・藤原正大, Tersoffポテンシャルによるシリコンの局所格子不安定性解析, 材料, 査読有, 2011, 掲載予定.
- ④ 西村正臣・屋代如月・荒井政大, Niアモルファス中における安定性スイッチングの局所格子不安定性解析, 材料, 査読有, Vol. 59, No. 8, 2011, pp. 631-636.
- ⑤ R. D. Ramdan, T. Takaki, K. Yashiro and Y. Tomita, The Effects of Structure Orientation on the Growth of Fe₂B Boride by Multi-Phase-Field Simulation, Materials Transactions, 査読有, Vol. 51, No. 1, 2010, pp. 62-67.

- ⑥ K. Yashiro, F. Jie, M. Naito and S. Ueno, Molecular Dynamics Simulation of Polyethylene under Cyclic Loading: Effect of Loading Condition and Chain Length, International Journal of Mechanical Sciences, 査読有, Vol. 52, 2010, pp. 136-145.

〔学会発表〕 (計 17 件)

- ① 日本材料学会第 15 回分子動力学シンポジウム, 札幌コンベンションセンター, 2010. 5. 21 (3 件)
② 日本機械学会第 23 回計算力学講演会, 北見工大, 2010. 9. 23 (5 件)
③ 日本機械学会関西支部卒業研究発表会, 京都工芸繊維大学, 2011. 3. 18 (3 件)
④ 日本材料学会第 16 回分子動力学シンポジウム, 大阪大学, 2011. 5. 23 (6 件)

〔図書〕 (計 0 件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://mm4.scitec.kobe-u.ac.jp/>

論文データベース

<http://mm4.scitec.kobe-u.ac.jp/SMLDB/sml1jp.php>

学術講演データベース

<http://mm4.scitec.kobe-u.ac.jp/SMLDB/sml1pp.php>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

屋代 如月 (YASHIRO KISARAGI)
神戸大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 50311775

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし