

平成 21 年 5 月 27 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19760069  
 研究課題名（和文） 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  
 研究課題名（英文） Ab-initio Lattice Instability Analysis for Atomic Database of Interfacial Designing in Precipitation Strengthening Superalloys  
 研究代表者  
 屋代如月（Kisaragi Yashiro）  
 神戸大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号 50311775

研究成果の概要：第一原理計算による格子不安定解析を、平成 19 年度はX族元素（Ni, Pd, Pt）ならびにXI族元素（Cu, Ag, Au），平成 20 年度はIV族（Ti, Zr, Hf），VI族（Cr, Mo, W）について行い、[001]方向短軸引張・圧縮，静水圧引張・圧縮など様々な変形モードにおける不安定ひずみを算出した。これまで解析した元素を含めて，格子不安定となるひずみにおける臨界応力  $\sigma_{33}$  を，無負荷平衡状態での弾性係数  $C_{33}$  で無次元化して整理すると，臨界ひずみ  $\varepsilon_{33}$  に対して  $\sigma_{33}/C_{33}$  が一直線上に分布することが分かった。この直線の傾きは[001]単軸引張では 0.379，単軸圧縮では 0.637 であった。静水圧引張解析の場合，同じように格子不安定となるときの平均応力  $\sigma_m$  を引張前の体積弾性率  $B_0$  で無次元化すると，体積ひずみ  $\varepsilon_v$  に対して  $\sigma_m/B_0$  が直線となり，その傾きは 0.389 であった。この直線関係の物理的意味はまだ定かではないが，合金強度評価のめやすとなる可能性がある。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	0	1,900,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	390,000	3,590,000

## 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：析出強化超合金，整合界面，格子不安定解析，第一原理計算，データベース，レアメタル

## 1. 研究開始当初の背景

第一原理計算は，経験的な情報（実験データ）を必要とせず，原子種と原子核配置から原子間に働く力を精密に評価する「究極の」計算手法である。分子動力学シミュレーションのように原子間ポテンシャルの選択に苦労することなく，あらゆる組み合わせの元素の解析が可能であるため，試行錯誤的な実験によらない，新しい合金設計の柱になることが期待されている。実際，溶解熱の計算による合

金予測など，熱力学的なアプローチでは成功を収めている。しかしながら，計算量が膨大となるため扱える原子数が極めて少なく，引張強度など機械的特性の予測が難しい。最近では第一原理計算による引張シミュレーションなども盛んに行われているが，原子数が限られるため，小数の原子（たかだか数十個）を含むセルに周期境界をかけて「バルク」とした解析がほとんどである。原子が自由に動くことができないため，得られる応力ひず

み曲線は、変形経路を仮定した「静力学解析」のものとなる。一方、変形方向以外の自由度を考えた場合、実際にはよりエネルギーが低い経路が存在する。その分岐点を効率的に求めるのが格子不安定解析である。半導体の主要元素であるSiとAlについて第一原理計算による格子不安定解析を行い、ピーク応力より不安定分岐点が弾性限界として重要であることを報告した論文（屋代他，材料，Vol. 52, 2003年）は、その工学的・工業的有用性が認められ、平成16年度日本材料学会論文賞を受賞している。その後、耐熱超合金の界面設計を視野に入れ、周期表に従って様々な元素の格子不安定マップを作成するプロジェクトを提案し、平成17~18年度の科学研究費補助金若手研究(B)として採択された。この2年間では、 $\gamma/\gamma'$ 界面強度評価の基礎として、単軸引張・圧縮、静水圧引張・圧縮、せん断などの種々の変形条件下におけるNi, Ni<sub>3</sub>Alそれぞれ単結晶の安定限界をまず明らかにした。また、Cr, W, Bの第三元素添加による格子ミスフィットの変化ならびにミスフィットを最小とする組み合わせ、Ni/Ni<sub>3</sub>Al界面の第一原理引張シミュレーションならびに格子不安定性評価を行い、 $\gamma/\gamma'$ 界面設計に有益な種々の成果を得てきた。

## 2. 研究の目的

合金中における添加元素の割合を考えたとき、極めて小数の原子しか扱えない第一原理計算では、添加元素が極めて高濃度の解析しかできないため、初めからNi, Ni<sub>3</sub>Al格子に元素を添加した解析を行うのは得策でない。添加元素の、単元系における格子安定性を明らかにした後、Ni, Ni<sub>3</sub>Alの母相に混合したときの格子安定性の変化を調べることで、力学特性への寄与を明らかにすることができる。このような考えに基づき、これまで行って来た単結晶に対する第一原理格子不安定解析を、周期表に基づいてショットガンのように展開する。本研究期間では、第VIII族を中心とする遷移金属について第一原理格子不安定解析を行う。次世代超合金開発にむけて、Pt, Ir, Re等の白金族金属の合金化が盛んに試みられているので、これに電子論的バックグラウンドを与えるべくこれらの元素、Ru, Rh, Pd, Re, IrそしてPtについて、単軸引張・圧縮、静水圧引張・圧縮など種々の変形条件下で単結晶としての安定限界を明らかにすることを目的とする。

## 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。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、

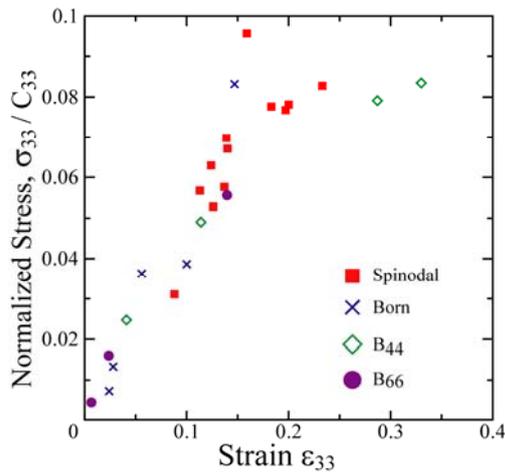
原子数が多くなると評価不能となる。そこで本研究では、Wang, Yipら(Phys. Rev. Lett., Vol.71, pp.4182(1993))の提案した弾性剛性係数マトリクスの正值性による格子不安定解析を行う。第一原理計算により、種々の変形下にある結晶に微小ひずみ摂動を与え、各応力成分の変化より弾性剛性係数マトリクスを評価する。ここで、例えば1軸引張下で格子不安定となる臨界ひずみは、横方向応力0とした場合と、横方向収縮を拘束した場合で著しく異なり、不安定変形モード(非正值性をもたらした弾性剛性係数成分)も異なったものとなる。本研究では種々の変形下の不安定クライテリアマップを作成すべ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

## 4. 研究成果

平成19年度はX族元素(Ni, Pd, Pt), XI族元素(Cu, Ag, Au), 平成20年度はIV族(Ti, Zr, Hf), VI族(Cr, Mo, W)を対象として解析を行った。これまでの成果を含め、格子不安定条件を第一原理計算により求めた元素を、周期表から抜粋して着色し図1に示す。

図1 解析済みの元素

fcc, bccそしてhcp構造ごとに格子不安定となるひずみや不安定モード(Born不安定, Spinodal不安定など)を比較したが、統一した傾向はなく不安定となるひずみ・応力もまちまちである。ところが、変形前の初期剛性(単軸引張・圧縮では $\epsilon=0$ における弾性係数 $C_{33}$ , 静水圧引張では $\epsilon=0$ における体積弾性係数 $B_0$ )で不安定となる際の臨界応力を無次元化して整理すると、図2(単軸引張)に例を示すように、様々な元素の格子不安定ひずみ-臨界応力が直線上に分布する。その傾きは[001]単軸引張では0.379, 単軸圧縮では0.637と算出された。静水圧引張では0.389であり、単軸引張と静水圧引張によって得られた傾きの値は非常に近い。このことは、他の結晶方位に対する引張でも、同じ基準で格子不安定ひずみを予測できる可能性を示している。



(a) [001] uniaxial tension

図2 単軸引張における格子不安定ひずみ

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① 西村正臣, 屋代如月, 富田佳宏, NiとAlの不安定原子の違い, 材料, 58 巻, 76-81 (2009), 査読有
- ② 屋代如月, 西村正臣, 富田佳宏, 単元系アモルファスにおける不安定原子の役割, 材料, 57 巻, 755-760 (2008), 査読有
- ③ 屋代如月, 西村正臣, 富田佳宏, 単軸引張下のナノ多結晶およびアモルファス金属の不安定挙動: 局所格子不安定解析, 材料, 57 巻, 112-118 (2008), 査読有
- ④ 屋代如月, J.R.Pangestu, 富田佳宏, Ni/Ni<sub>3</sub>Al界面ミスフィット転位の構造および運動: 分子動力学による検討, 材料, Vol.56, 439-444 (2007), 査読有
- ⑤ J.R.P. Djuansjah, K.Yashiro, Y.Tomita, Computational study on misfit dislocation in Ni-based superalloys by quasicontinuum method, Materials Transactions, Vol.49, 2507-2514 (2008) 査読有
- ⑥ K.Yashiro, M.Nishimura, M.Higuchi and Y.Tomita, Local Lattice Instability Analysis on Nano-polycrystalline and Amorphous Metals: Role of Unstable Atoms under Tension, Compression and Shear, Proc. of ICHMM-2008, J. Fan and H. Chen edited, DEStech Publications, Inc.pp.308-311 (2008), 査読無
- ⑦ K.Yashiro, M.Konishi and Y.Tomita, Discrete Dislocation Dynamics Study

on Interaction between Prismatic Dislocation Loop and Interfacial Network Dislocations, Computational Materials Science, Vol.43, 481-488 (2008), 査読有

- ⑧ K.Yashiro, M.Nishimura and Y.Tomita, Local Lattice Instability Analysis on Nano-polycrystalline and Amorphous Metals: Deformation Limit of Weak Area, Proc. of Third Asian-Pacific Congress on Computational Mechanics (CD-ROM), MS31-5-1, 1-9 (2007), 査読無
- ⑨ M.Nishimura, K.Yashiro and Y.Tomita, Local Lattice Instability Analysis on Deformation Localization in Amorphous Metal Sheet under Tension, Proc. of Third Asian-Pacific Congress on Computational Mechanics (CD-ROM), MS31-5-4, 1-8 (2007), 査読無
- ⑩ J.R.P.Djuansjah, K.Yashiro, Y.Tomita, Quasicontinuum simulations on misfit dislocation at the  $\gamma/\gamma'$  interface in Ni-based superalloys, Proc. of Third Asian-Pacific Congress on Computational Mechanics (CD-ROM), MS31-3-1, 1-10 (2007), 査読無
- ⑪ K.Yashiro, Y.Suzuki, J.R.P.pangestu and Y.Tomita, Molecular Dynamics Study on Characteristics of Misfit Dislocations in Ni-Based Superalloys, Key Engineering Materials Vols. 345-346, pp 951-954 (2007), 査読無

[学会発表] (計 18 件)

- ① 山本智, 横川望, 屋代如月, 富田佳宏, 鉄・イットリウム酸化物合金の第一原理格子不安定性解析, 日本機械学会第 21 回計算力学講演会 (2008. 11. 1 ~ 3) 琉球大学
- ② 横川望, 山本智, 屋代如月, 富田佳宏, [001]単軸引張および圧縮下の格子不安定マップ: 第一原理格子不安定解析, M&M2008 材料力学カンファレンス (2008. 9. 16~18) 立命館大学
- ③ 山本智, 横川望, 屋代如月, 富田佳宏, 第一原理計算による Fe 中のイットリウム酸化物の格子不安定性解析, M&M2008 材料力学カンファレンス (2008. 9. 16~18) 立命館大学
- ④ 久馬雅彦, 屋代如月, 富田佳宏, 正 20 面体短距離秩序クラスターの中心原子の安定性変化: 第一原理格子不安定解析, 日本機械学会第 20 回計算力学講演会 (2007. 11. 26~28) 同志社大学
- ⑤ 横川望, 久馬雅彦, 屋代如月, 富田佳宏,

[001]単軸引張を受ける遷移金属の第一原理格子不安定解析, M&M2007 材料力学カンファレンス(2007.10.24~26)  
東京大学 他 13 件

6. 研究組織

(1)研究代表者

屋代 如月(Kisaragi Yashiro)  
神戸大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 50311775

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

○研究協力者

西村 正臣(Masaomi Nishimura)  
信州大学・工学部・助教