

Ni基超合金微細析出構造における
転位の分子動力学解析

平成 14 年 2 月

神戸大学大学院自然科学研究科
機械工学専攻

内藤正登

**Molecular Dynamics Study on Dislocation in γ/γ'
Microstructure of Ni-based Superalloy**

February 2002

**Division of Mechanical Engineering,
Graduate School of Science and Technology,
Kobe University, Kobe, Japan**

Masato NAITO

Summary

Dislocation behavior in the γ/γ' microstructure of Ni-based superalloy, *e.g.*, nucleation of misfit dislocation at the γ/γ' interface, dislocation pinning by γ' precipitates and nucleation of superdislocation in precipitates, play important roles in characterizing the mechanical properties of superalloys. The scale of the microstructure is less than sub-micrometer and the width of γ channel, where dislocations glide, is reduced to $0.05\mu\text{m}$ in some superalloys, so that atomic study is indispensable for understanding the phenomena. In the present study, several molecular dynamics simulations are conducted on the dislocation behavior in the idealized γ/γ' microstructure in which cuboidal Ni_3Al precipitates are arranged in the pure Ni matrix. Tensile simulations of the [001] direction are implemented with a periodic cell that has eight cubic precipitates in order to investigate the nucleation site of dislocation in the idealized microstructure with no defect other than the γ/γ' interfaces. The results reveal a new mechanism on dislocation nucleation as follows: (1) a closed loop of a partial dislocation nucleates at an apex of γ' precipitate and propagates in the γ channel toward adjacent precipitate; (2) the loop branches two partials bridging two adjacent γ' precipitates when it reaches the interface; (3) the two partials glide in the opposite direction to each other to extend the stacking fault between them under the resolved shear stress caused by tension; and (4) dislocation pinning takes place at the edge of cuboidal precipitate since the dislocation terminal, gliding on the intersection between the slip plane and the γ/γ' interface, has no way to proceed further. Then, the behavior of edge dislocations, nucleated from a free surface and proceeding in the γ matrix toward γ' precipitates under shear force, are simulated and observed in detail. Dislocations are pinned by the γ' precipitates and bowed-out in the γ channel, then they begin to penetrate into the precipitate from the edge when they are piled up. The local stress for the nucleation of the "superpartial" dislocation is evaluated to be about 3GPa. It is also suggested that a dislocation line splits into a superpartial in the γ' precipitate and an unstable loop of partial dislocation in the γ channel at the edge of γ' precipitates, when the edge is sharpen in the atomic scale.

要約

Ni 基単結晶超合金の機械的特性には、結晶内部に無数に存在する γ/γ' 界面および界面会合部での微視的変形挙動、特に転位の挙動が重要な役割を果たしていると考えられる。転位が主として運動する γ チャンネルの幅は $0.05\mu\text{m}$ 程度のものもあり、原子レベルの検討が必要なスケールとなっている。また、 γ' 相を貫通する超転位など、Ni 基超合金に特有なメカニズムを明らかにするためには、 γ/γ' 界面の原子構造を陽に考えた検討が必要である。本研究では、結晶内部の γ/γ' 界面近傍での転位のメカニズムに関して新たな知見を得ることを目的として、界面会合部や周囲の γ' 相の影響などに着目した種々の大規模分子動力学シミュレーションを行った。まず、 γ/γ' 界面における転位発生機構を、特に格子状 γ' 相のエッジや頂点などの界面会合部に着目して、周囲に γ' 相が存在する状態で検討した。その結果、 γ' 相頂点近傍の原子配置が乱れた部分を起点としてループ状の部分転位が発生し、 γ チャンネル内を伝ばする様子が明らかになった。この部分転位のループは隣接する γ' 相に達すると、2つの γ' 相間にかかる2つの部分転位に分岐し、積層欠陥が拡大する方向にそれぞれ移動した。また、部分転位が γ/γ' 界面会合部に到達すると、進行方向に沿った γ/γ' 界面がないためピンニングされることが明らかになった。次に、 γ' 相による転位のピンニングや γ/γ' 界面における超転位生成など、結晶内部を運動する転位が γ' 相によって阻止されるメカニズムについて、特に界面および界面会合部の挙動に着目して検討した。その結果、転位が γ' 相によってピンニングされ γ チャンネル内で大きく湾曲するとともに、転位が頂点部から γ' 相内へ進入することが明らかになった。また、立方体 γ' 相のエッジ部を原子レベルでシャープな形状とした場合、エッジ部でピンニングされた転位が、 γ/γ' 界面上に端点を有する部分転位対と、 γ チャンネル内で閉じた部分転位ループに分岐する可能性があることが示唆された。

目次

第1章 緒論	1
第2章 解析手法	4
2.1 原子埋め込み法ポテンシャル	4
2.2 分子動力学法	6
2.2.1 基礎方程式	6
2.2.2 領域分割による高速化	7
2.2.3 分子動力学計算の並列化	8
第3章 界面会合部での転位の発生および運動の分子動力学シミュレーション	10
3.1 緒言	10
3.2 シミュレーション方法	10
3.3 シミュレーション結果および考察	12
3.3.1 内部応力と γ/γ' 界面の安定性	12
3.3.2 界面会合部での転位発生	17
3.4 結言	21
第4章 微細析出相により阻止される刃状転位の分子動力学シミュレーション	23
4.1 緒言	23
4.2 シミュレーション方法	24
4.3 シミュレーション結果および考察	27
4.3.1 実スケールの γ チャンネルにおける転位の湾曲	27
4.3.2 1 オーダー小さい γ/γ' 構造中の転位の挙動	32
4.3.3 鋭利な γ' 相エッジ部における転位の分岐挙動	34
4.4 結言	36

ii 目次

第5章 結論	37
参考文献	39
関連発表論文・講演論文	42
謝辞	44

第1章

緒論

高温用構造材料として広く用いられている Ni 基単結晶超合金は、fcc 構造の Ni マトリックス (γ 相) 中に、金属間化合物である Ni_3Al (γ' 相) が $0.5\mu\text{m}$ 程度の大きさで格子状に微細析出し、高体積率で含有する 2 相整合組織である (図 1.1) . 高温での破壊の起点となる結晶粒界を制御した Ni 基単結晶超合金の機械的特性には、サブミクロンオーダーの γ/γ' 構造に起因する微視的変形挙動が重要な役割を果たしていると考えられる . このため、 γ/γ' 構造の違いが Ni 基超合金の材料物性に及ぼす影響を実験的に検討した研究は数多く、 γ' 相の大きさや形状の違いによる降伏応力依存性の変化⁽¹⁾ や、強度に及ぼす格子ミスフィットならびに熱膨張係数の差の影響^{(2), (3)} などが報告されている . また、このような従来の実験的検討に加えて、マイクロメカニクス理論に基づい

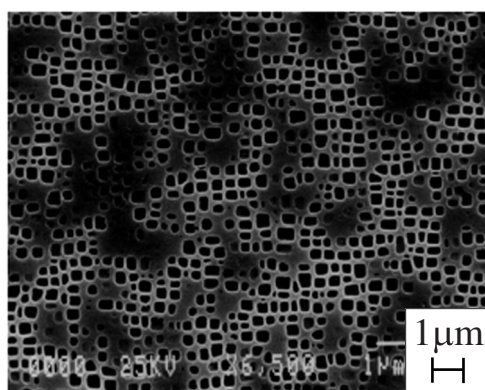


Fig.1.1 Typical morphology of the microstructure of Ni-based superalloy.
The γ' precipitates appear in black while the γ channels are white.

2 第1章 緒論

た有限要素解析^{(4), (5)}や, 界面近傍の転位蓄積に関する有限要素解析⁽⁶⁾など界面近傍の微視的挙動に着目した解析的アプローチもなされている. 一方, 界面が微小になるにつれて, 界面の原子構造など原子レベルの物性が無視できなくなると考えられるが, 連続体近似に基づく解析ではその影響を考慮することはできない. 特に, 界面近傍の転位に関しては, 格子ミスフィットによる転位発生や γ' 相を貫通する超転位生成など, 原子構造に強く依存したメカニズムが考えられる. そこで, Ni 基超合金の微視的変形機構の解明の基礎として, γ/γ' 界面近傍の転位の発生および運動のメカニズムを原子レベルから検討する必要がある.

顕微鏡技術の飛躍的な発展に伴い, γ' 相近傍の転位の TEM (Transmission Electron Microscope) 観察など⁽⁷⁾, ナノスケールでの現象の実験観察が可能になりつつある. しかしながら, 観察条件や前処理加工などの制限から, 結晶内部で生じる変形挙動を観察するのは依然として困難である. 他方, 観察困難な原子レベルの変形・破壊現象を動的・連続的に観察する手法として分子動力学法が挙げられる. 分子動力学法は対象とする系の全原子の運動を時間とともに追跡する手法であり, 近年の計算機性能の向上および並列計算機の普及を背景に, 多数の原子の集団的挙動が追跡可能となり, 直接扱える系の空間的スケールは μm に達しつつある^{(8), (9), (10)}. このため, 原子レベルから変形・破壊現象の解明を目指す研究分野では, 個々の局所現象を抽出しモデル化した解析 (例. 単一の転位) から, $\text{nm}\sim\mu\text{m}$ のスケールで生じる複雑な現象 (例. 多数の転位の集団的挙動) の直接観察へと移行しており, 分子動力学法はナノ~マイクロスケールにおける変形・破壊現象に関して新たな知見を得る方法としてその地位を確立しつつある.

分子動力学法による Ni 基超合金に関する検討には, 合金組成設計時の弾性特性評価⁽¹¹⁾や, Ni_3Al 合金の超転位の構造解析⁽¹²⁾などがある. また, 特に界面強度を扱ったものとして相原ら⁽¹³⁾による検討がある. ここでは, Ni 単結晶と Ni_3Al 単結晶を (100) 面で単純に接合した場合と, 界面近傍で Al 濃度を γ' 相から γ 相へ連続的に変化させ傾斜構造をもたせた場合の Ni/ Ni_3Al 界面の構造安定性や弾性特性などを検討している. さらに, γ/γ' 界面に垂直な方向に引張負荷を行い, 界面を突き抜ける転位の発生についても報告している. ただし, Ni, Ni_3Al 単結晶を接合したクラスターでの解析であ

るため、結晶内部の γ/γ' 界面近傍の転位を検討したものではない。 γ' 相が格子状に析出した結晶内部における γ/γ' 界面近傍の転位の挙動を明らかにするためには、単一の γ/γ' 界面だけでなく、複数の界面会合部や周囲の γ' 析出相の存在による拘束などの影響を考慮した検討が必要であると考えられる。

本研究では、結晶内部の γ/γ' 界面近傍での転位のメカニズムに関して新たな知見を得ることを目的として、界面会合部や周囲の γ' 相の影響などに着目した種々の大規模分子動力学シミュレーションを行う。まず、 γ/γ' 界面における転位発生機構を、特に格子状 γ' 相のエッジや頂点などの界面会合部に着目して、周囲に γ' 相が存在する状態で検討する。次に、 γ' 相による転位のピンニングや γ/γ' 界面における超転位生成など、結晶内部を運動する転位が γ' 相によって阻止されるメカニズムについて、特に界面および界面会合部の挙動に着目して検討する。

以下、各章の概略を示す。第2章では解析手法について述べる。はじめに、本研究で原子間相互作用の評価に用いた原子埋め込み法ポテンシャルの概要と、NiとAlの2原子系への適用方法について説明する。つづいて、分子動力学法の基礎方程式を示し、大規模分子動力学計算の手法である領域分割による高速化および並列化について説明する。第3章では、複数の立方体 γ' 相を含有するセルが周期的に並んだ理想的なバルク γ/γ' 構造に引張ひずみを与えるシミュレーションを行い、 γ/γ' 界面からの転位発生を、特に、立方体 γ' 相のエッジや頂点などの界面会合部に着目して検討する。また、内部応力の違いが γ/γ' 界面の安定性に及ぼす影響についても言及する。第4章では格子状 γ/γ' 構造のすべり面上の平板領域をモデル化したシミュレーションを行い、せん断力により γ 相内を進行し γ' 析出相によってピンニングされる刃状転位の挙動を明らかにする。 γ チャンネルの幅が $0.04\mu\text{m}$ とほぼ実材料のスケールのシミュレーションを始めとして、1オーダー小さい γ/γ' 構造および立方体 γ' 相のエッジ部を原子レベルで鋭利な形状とした場合などについて検討する。最後に、第5章で本研究の総括を述べる。

第2章

解析手法

本章では、本研究で用いた原子間ポテンシャルと大規模並列化分子動力学法について概説する。まず、原子間相互作用の評価に用いた原子埋め込み法ポテンシャルの概要と、NiとAlの2原子系への適用方法について説明する。つづいて、分子動力学法の基礎方程式を示し、大規模分子動力学計算の手法である領域分割による高速化および並列化について説明する。

2.1 原子埋め込み法ポテンシャル

原子に作用する力は系のエネルギーをポテンシャルとして決定される。したがって、原子シミュレーションでは系のポテンシャルエネルギーの評価が重要となる。量子力学に基づき、電子や原子核のハミルトニアンから系のポテンシャルエネルギーを精密に求め、原子の運動を追跡する第一原理分子動力学法も試みられているが、計算量が極めて膨大になるため、変形・破壊のような多数の原子の動的挙動への直接的な適用は困難である。そこで、原子間相互作用を簡略評価する原子間ポテンシャルが通常用いられる。

原子埋め込み法 (Embedded Atom Method; EAM)^{(14),(15)} は、Daw, Baskesらによって提案された原子間ポテンシャルであり、金属中の多体効果を良好に再現することから広く用いられている。EAMでは密度汎関数理論に基づき、まず金属材料における系のポテンシャルエネルギー E_{tot} は原子を価電子雲中に埋め込むエネルギーと原子間の

2 体間相互作用の和で与えられるとする．さらに，埋め込みエネルギーは埋め込む位置の電子密度にのみ依存すると仮定することによって，系全体のエネルギーは次式のように表わされる．

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha}^N F_{\alpha}(\bar{\rho}_{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \phi_{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta}) \quad (2.1)$$

ここで， $\bar{\rho}_{\alpha}$ は原子 α の位置における電子密度， $F_{\alpha}(\bar{\rho}_{\alpha})$ は電子密度 $\bar{\rho}_{\alpha}$ の位置に原子を埋め込むエネルギー， $\phi_{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta})$ は距離 $r^{\alpha\beta}$ 離れた原子 α と β のクーロン相互作用である．また， $\bar{\rho}_{\alpha}$ は周囲の原子 β からの寄与 $\rho_{\beta}(r^{\alpha\beta})$ の重ね合わせで与えられると仮定し

$$\bar{\rho}_{\alpha} = \sum_{\beta(\neq\alpha)}^{\text{neighbor}} \rho_{\beta}(r^{\alpha\beta}) \quad (2.2)$$

で評価する．

Ni と Al の 2 原子系への適用を考える場合， $F_{\text{Ni}}(\bar{\rho})$ ， $F_{\text{Al}}(\bar{\rho})$ ， ρ_{Ni} ， ρ_{Al} ， $\phi_{\text{NiNi}}(r)$ ， $\phi_{\text{AlAl}}(r)$ ， $\phi_{\text{NiAl}}(r)$ の関数形が必要となるが，

$$\tilde{\phi}_{\text{NiNi}}(r) = \phi_{\text{NiNi}}(r) - 2g_{\text{Ni}}\rho_{\text{Ni}}(r) \quad (2.3)$$

$$\tilde{F}_{\text{Ni}}(\bar{\rho}) = F_{\text{Ni}}(\bar{\rho}) + g_{\text{Ni}}\bar{\rho}_{\text{Ni}} \quad (2.4)$$

なるパラメーター g_{Ni} (または g_{Al}) を導入して関数形の変換を行っても Ni，Al それぞれ純金属系におけるエネルギーは変わらない．さらに

$$\tilde{\rho}_{\text{Al}}(r) = S_{\text{Al}}\rho_{\text{Al}}(r) \quad (2.5)$$

$$\tilde{F}_{\text{Al}}(\bar{\rho}) = F_{\text{Al}}(\bar{\rho}/S_{\text{Al}}) \quad (2.6)$$

のように Al の価電子密度をスケールリングするパラメーター S_{Al} を導入して Ni 単原子系の電子密度の範囲に合わせる変換を施しても不変である．したがって，Ni，Al それぞれ単原子系で $F_{\text{Ni}}(\bar{\rho})$ ， $F_{\text{Al}}(\bar{\rho})$ ， ρ_{Ni} ， ρ_{Al} ， $\phi_{\text{NiNi}}(r)$ ， $\phi_{\text{AlAl}}(r)$ を決定した後に，Ni-Al 合金系のエネルギーに対し $\phi_{\text{NiAl}}(r)$ ， g_{Ni} ， g_{Al} ， S_{Al} を最適化することにより，Ni，Al それぞれ純金属系ならびに Ni-Al 合金系のエネルギーを正確に表すポテンシャル関数が決

定できる。Voterら^{(16),(17)}はNi, Al, Ni₃Alそれぞれ単結晶に対して昇華エネルギー, 空孔形成エネルギー, 弾性定数, 格子定数等へのフィッティングを行い, $\rho(r)$, $\phi(r)$ について以下の関数形を提案している,

$$\rho(r) = S r^6 (e^{-\beta r} + 2^9 e^{-2\beta r}) \quad (2.7)$$

$$\phi(r) = D \{1 - \exp[-\alpha(r - R)]\} - D - 2g\rho(r) \quad (2.8)$$

式中のパラメーターの値は表 2.1, 2.2 に示した。 $F_{\text{Ni}}(\bar{\rho})$, $F_{\text{Al}}(\bar{\rho})$ は原論文と同様に Rose らの凝集エネルギー関数⁽¹⁸⁾を用いて数値的に求め, 3 次のスプライン関数によりフィッティングした。フィッティング範囲は $0.0 \leq \bar{\rho} \leq 1.0$ で, スプラインノードの間隔は $\Delta\bar{\rho} = 0.01$ とした。

Table 2.1 Potential parameters for $\rho(r)$.

	$\beta (\text{\AA}^{-1})$	S
Ni	3.6408	1.0000
Al	3.3232	0.6172

Table 2.2 Potential parameters for $\phi(r)$.

	$D (\text{eV})$	$\alpha (\text{\AA}^{-1})$	$R (\text{\AA})$	$g (\text{eV } \text{\AA}^3)$
Ni-Ni	1.5535	1.7728	2.2053	6.5145
Al-Al	3.7760	1.4859	2.1176	-0.2205
Ni-Al	3.0322	1.6277	2.0896	0

2.2 分子動力学法

2.2.1 基礎方程式

分子動力学法 (Molecular Dynamics; MD) は, 系を構成する個々の原子についてニュートンの運動方程式

$$m^\alpha \frac{d^2 \mathbf{r}^\alpha}{dt^2} = \mathbf{F}^\alpha \quad (2.9)$$

を作成し，これを数値積分することによって全原子の運動を追跡する手法である．ここで t は時間， \mathbf{r}^α ， m^α はそれぞれ原子 α の位置ベクトル及び質量である．原子 α に作用する力 \mathbf{F}^α は系のポテンシャルエネルギー E_{tot} の原子位置に対する一階微分として次式より求められる．

$$\mathbf{F}^\alpha = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \quad (2.10)$$

2.2.2 領域分割による高速化

式(2.1)からわかるように， N 個の原子からなる系では， E_{tot} の評価に $N \times (N - 1)$ 回の原子対の計算が必要となる．一方，実際の結晶中では近接原子による遮蔽 (screening) 効果により第二近接距離程度より離れた原子はほとんど作用を及ぼさないことが知られている．このため，分子動力学計算では相互作用打ち切り (カットオフ) 半径 r_c を導入し (図 2.1)，その半径内の原子からの寄与のみを考慮する．しかしながら，相互作用する原子対の検索に $N \times (N - 1)$ 回の試行を要し，系が大きくなるにつれ計算負荷が飛躍的に増加する．これを避けるために r_c よりひとまわり大きい半径 r_{fc} (図 2.1) 内の原子をメモリーに記憶し， r_{fc} 内での原子対の探索とすることによりオーダー N の計算に近づける方法 (粒子登録法⁽¹⁹⁾) がこれまでよく用いられてきた．しかしながら，粒子登録法では r_{fc} 半径より外の原子が r_c 内に達すると力の評価が適切でなくなるので，一定のステップ毎に登録粒子の更新 ($N \times (N - 1)$ 回の探査) を行わなければならない．

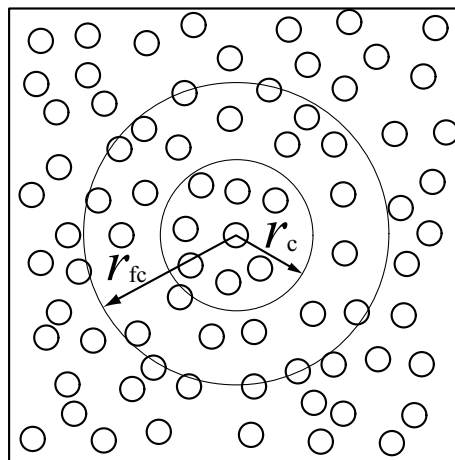


Fig.2.1 Schematic of bookkeeping method.

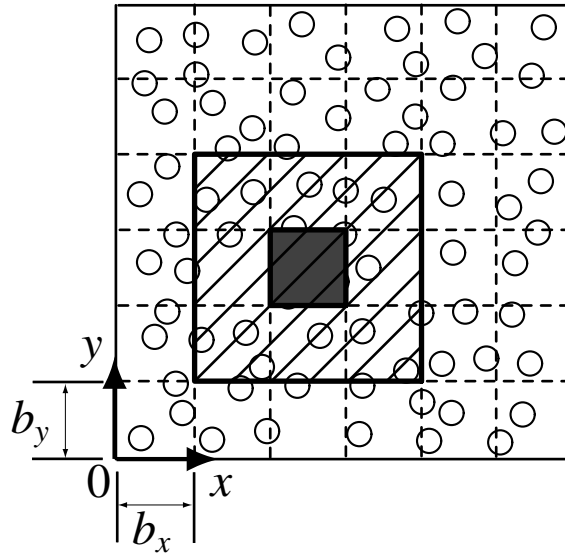


Fig.2.2 Schematic of domain decomposition.

このため、系がある程度の規模以上に大きくなると、粒子登録による高速化は登録更新の負荷により打ち消される。

領域分割法では、図 2.2 に模式的に示すように、まずシミュレートする系をカットオフ距離程度の格子状に分割する。ある原子に作用する力を評価する際には、その原子が属する領域 (図の着色部分) と隣接領域内 (図の斜線部分) の原子からカットオフ距離内の原子を探索する。原子が属する領域は、位置座標を領域ブロックの辺長 b_x, b_y で除した際の整数により判断できるので、領域分割そのものの計算負荷は小さい。領域分割法は、粒子登録法において登録更新の負荷が大きくなるような大規模な系の高速化に適している。

2.2.3 分子動力学計算の並列化

系をさらに大規模化する場合、分子動力学計算の並列化が有効な手法となる。シミュレーションセルを使用する PU (Processing Unit) 数の領域に分割し、各 PU は割り当てられた領域内に存在する原子についてのみ計算を行う。このとき、(1) 領域境界付近の原子に対する隣接領域の原子の寄与、(2) 領域間を移動する原子の存在、を考慮しなければならない。したがって、分子動力学計算のステップ毎に境界近傍の原子情報を各 PU 間で交換しなければならない。このプロセスは先の領域分割法を組み合わせる

ことによりスムーズに行われる．まず，図 2.3 に模式的に示すように PU の数の領域に分割する．この分割は先の領域分割と同様にして原子の座標から容易に行われる．さらに各 PU 内での分子動力学計算の高速化のために，カットオフ距離程度の小さな領域に分割する．各 PU には，割り当てられた領域を囲む小領域 (右図の着色部分) の原子座標情報も与えて領域内 (右図の白色部分) の原子に作用する力を計算する．

本研究では，第 4 章の各シミュレーションにおいて 4PU を用いた分子動力学計算を行った．なお，並列計算におけるメッセージパッシングアプリケーションは MPI (Message Passing Interface)⁽²⁰⁾ を用いた．

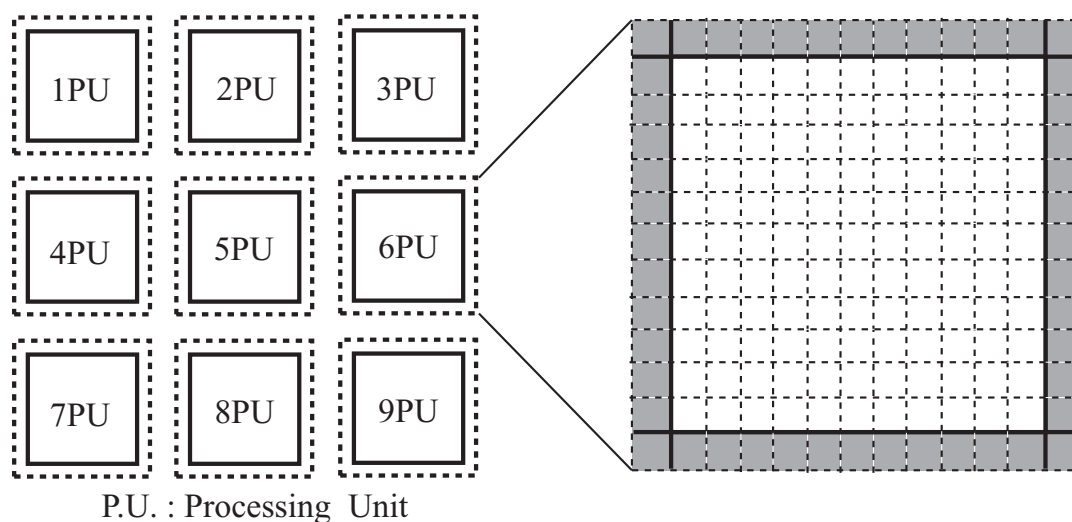


Fig.2.3 Schematic showing domain decomposition method.

第3章

界面会合部での転位の発生および運動の分子動力学シミュレーション

3.1 緒言

γ/γ' 界面の格子ミスフィットによる転位発生を考える場合、単一の γ/γ' 界面よりも、立方体 γ' 相のエッジや頂点部分などの界面が複数会合した部分が重要になると考えられる。実際、幾何学的に必要な転位 (Geometrically Necessary Dislocation; GND) を考慮した有限要素解析などにおいても、エッジ部分近傍の転位密度が高くなることが示されている。

本章では、原子数 100 万を越える系の大規模分子動力学法により、8 つの立方体 γ' 相を 3 次元的に含有する Ni 基超合金単結晶の引張シミュレーションを行い、格子状 γ' 相のエッジや頂点等の界面会合部における転位発生について、周囲の γ' 相の影響下で検討を行う。また、初期の構造緩和を圧縮応力および応力が零の 2 つの境界条件下で行い、内部応力の違いが γ/γ' 界面の安定性に及ぼす影響について検討する。

3.2 シミュレーション方法

$63 \times 63 \times 63$ 個の fcc 単位格子からなる Ni 単結晶立方体 (原子数 1,000,188) に対し、一部を Al 原子に置換し $L1_2$ 構造とすることにより、8 つの立方体 γ' 相を γ マトリック

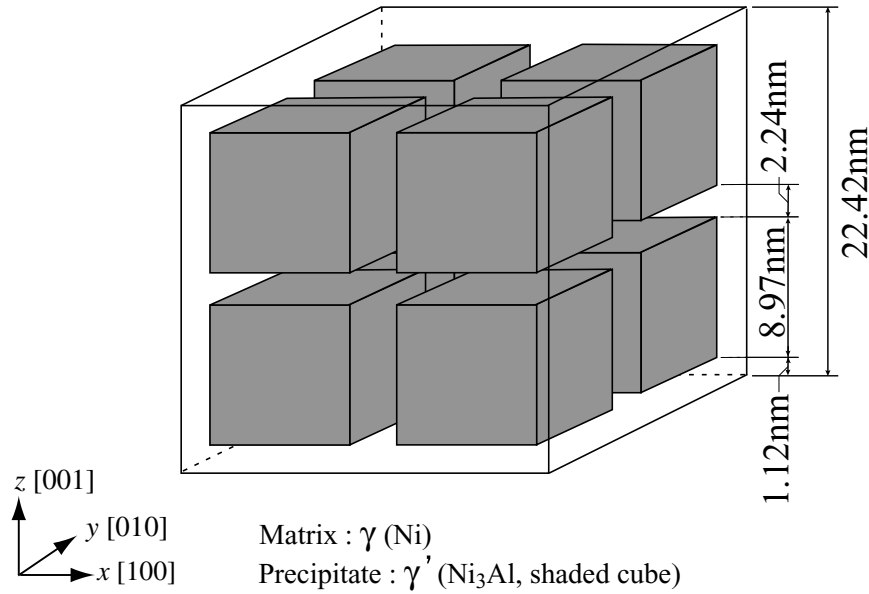


Fig.3.1 Dimension of simulation cell.

ス中に含有する単結晶セルを作成した (模式図 3.1) . 通常 , γ 相にも Al 原子が固溶し , また第三元素の存在も γ/γ' 構造に重要な要素であると考えられるが , 基礎的検討としてここではモデルを大幅に単純化している . 1 つの γ' 相は $25 \times 25 \times 25$ 格子分の立方体であり , 体積含有率は 51.2% となる . 初期配置作成時の格子長さは温度 300K における Ni と Ni_3Al 単結晶の格子定数 3.5575\AA と $3.5590\text{\AA}^{(21)}$ を相加平均した 3.5583\AA を用いた . したがって , 初期配置は γ , γ' 相およびその界面の格子長さに差は与えておらず , 格子ミスフィット $\delta = (a_{\gamma'} - a_{\gamma})/a_{\gamma}$ は 0 , γ/γ' 界面は整合界面である . 以上の条件で作成した単結晶セルに全方向周期境界条件を適用し , 8000fs の初期緩和計算を行った . このとき ,

(I) 初期格子長さにおけるセル形状に固定

(II) 垂直応力が零になるようにセル辺長を制御

の 2 種類の境界条件を用いることにより , 内部応力状態の違いが γ/γ' 界面の安定性に及ぼす影響について検討した . 温度は 1223K とし , 速度スケール法により制御した .

その後 , セル形状固定の境界条件 (I) に対し , z 軸 ([001]) 方向に引張りずみを漸増させるシミュレーションを行った . 初期セル辺長をひずみの基準とし , $\Delta\varepsilon_{zz} = 1.0 \times 10^{-5}/\text{fs}$

の割合でひずみを増加させた．横方向のひずみは $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0$ に拘束した．

完全3次元解析であることと，複数の γ' 相を含む結晶としたことから対象とした γ/γ' 構造は現在の実材料に比べると1オーダー以上小さい．単一の γ' 相に平面ひずみを仮定した擬似3次元解析を行うことにより実スケールの γ/γ' 構造をモデル化することも可能であるが，(1) γ' 相頂点近傍の転位の挙動と周囲の γ' 相の影響に関する検討の第一歩として，また，(2) γ' 相が一層微細化された将来の Ni 基超合金への適用，の2つの観点から本モデルを採用した．

3.3 シミュレーション結果および考察

3.3.1 内部応力と γ/γ' 界面の安定性

セル形状固定の境界条件 (I) の緩和過程における平均応力 σ_m の時間変化を図 3.2 に示す．応力は，ひずみ摂動に対する内部エネルギーの1次変化量として導出される次式を用いて評価した⁽²²⁾．

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \left[- \sum_{\alpha} m v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta (\neq \alpha)} \{ F'_{\alpha} \rho'_{\beta} (r^{\alpha\beta}) + F'_{\beta} \rho'_{\alpha} (r^{\alpha\beta}) + \frac{1}{2} \phi' (r^{\alpha\beta}) \} \frac{r_i^{\alpha} r_j^{\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right] \quad (3.1)$$

ここで， V はセル体積， v_i^{α} は原子 α の速度ベクトルの i 方向成分， $r_i^{\alpha\beta}$ は原子 α から β への位置ベクトル $r^{\alpha\beta}$ の i 方向成分である． F_{α} ， F_{β} はそれぞれ $F(\bar{\rho}_{\alpha})$ ， $F(\bar{\rho}_{\beta})$ を略記したものであり， $'$ は導関数を表す．なお，欠陥を有する場合の原子集合体の体積の厳密な評価には議論の余地があるが，連続体における応力の定義と対応するようにセル体積 V を用いた．緩和初期 ($t < 1000\text{fs}$) において， γ ， γ' とともに同一格子長さとした初期配置から内部ひずみの再配分が生じ応力が著しく変化するが，その後振動しながら収束し約 5.98 GPa の圧縮応力で平衡状態となった．なお，式 (3.1) の右辺第一項 (原子の運動エネルギー項) の寄与は平衡状態で約 0.75 GPa である．また Ni, Ni₃Al それぞれ単結晶では，格子定数 3.5575 Å と 3.5590 Å における応力は +7.26 GPa と -5.70 GPa である．

緩和過程における結晶内部の原子配置の変化を図 3.3 に示す．図中左に模式的に示し

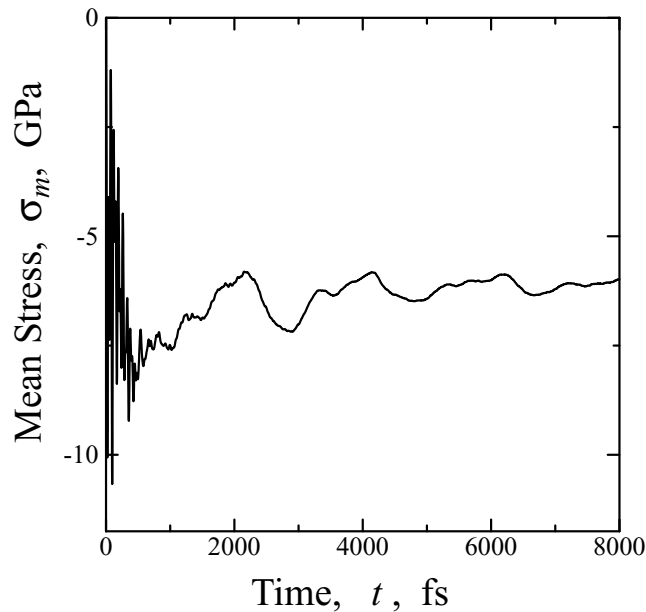


Fig.3.2 Change in mean stress in the relaxation process with fixed boundary condition (I).

たように、1つの γ' 相の側面での断面Aと中央での断面Bについて示しており、Ni原子を薄墨色で、Al原子を黒で着色している。内部ひずみの再配分により γ/γ' 界面近傍の格子不整合が大きくなり、 $t=1000\text{fs}$ の図(a)断面Aにおいて界面の原子配置に乱れを生じているのが認められる。 $t=3000\text{fs}$ の図(b)では界面の乱れを起点として γ チャンネル内部に積層欠陥が認められ(図中矢印)、格子不整合による部分転位が発生していることが示唆される。しかしながら、その後は γ/γ' 界面の整合が保たれる方向に緩和が進行し、 $t=8000\text{fs}$ の図(c)に実線で囲ったように γ' 析出相の表層近く(γ/γ' 界面近傍)にのみ格子欠陥が残留した状態で安定となった。 γ チャンネル内の積層欠陥は消滅し、 γ/γ' 界面はほぼ整合界面となっている。他の γ' 相近傍の様相も同様であった。なお、界面近傍を除く γ 、 γ' の緩和後の格子ミスフィットは0.014であった。

垂直応力が零となるようにセル辺長を制御した境界条件(II)の緩和過程における体積ひずみ ε_v の時間変化を図3.4に、平均応力 σ_m の時間変化を図3.5に示す。ひずみは格子長さ 3.5583\AA での初期セル辺長を基準とする工学ひずみである。なお、 $t=0\text{fs}$ の初期状態において、応力が零近傍となるように $\varepsilon_v=0.03$ の体積ひずみをあらかじめ負

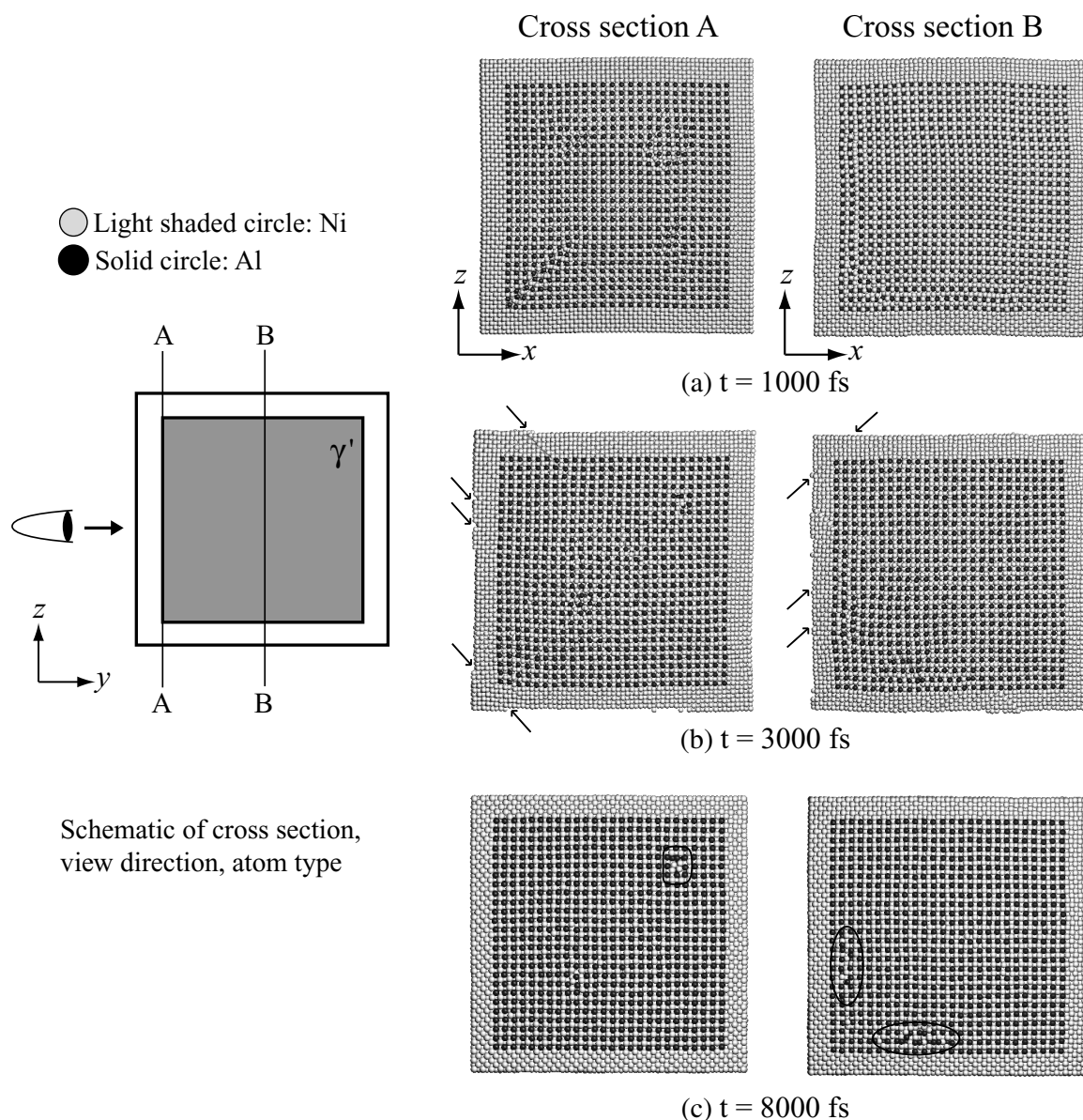


Fig.3.3 Snapshots of atoms in the relaxation process with fixed boundary condition (I).

荷している．緩和初期の内部ひずみの再配分時に結晶はさらに膨張し，約 0.09 の体積ひずみで $\sigma_m=0$ の境界条件下の平衡状態となった．緩和過程における結晶内部の原子配置の変化を図 3.6 に示す．圧縮応力下の原子配置の変化 (3.3) に比べて， γ/γ' 界面の原子配置が著しく乱れ (図 3.6(a), (b) 断面 A)，平衡状態に達した後も乱れは解消せず， γ/γ' 界面の整合性は失われた (図 3.6(c) 断面 A)．また，図 3.6(c) に矢印で示したよう

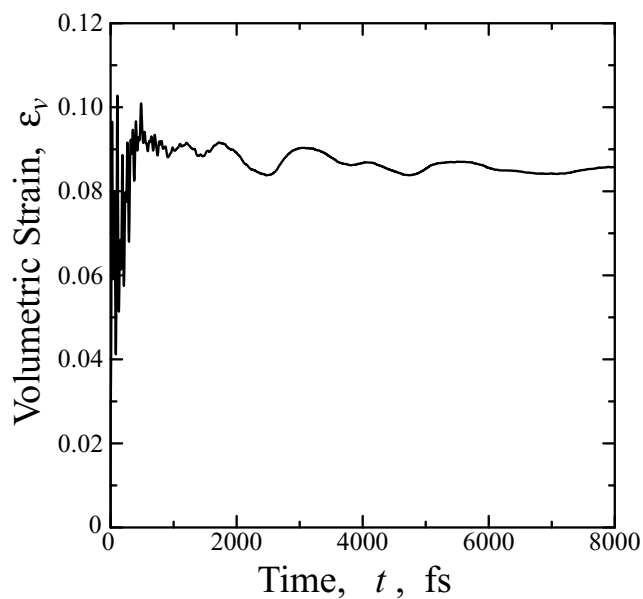


Fig.3.4 Change in volumetric strain in the relaxation process with stress free condition (II).

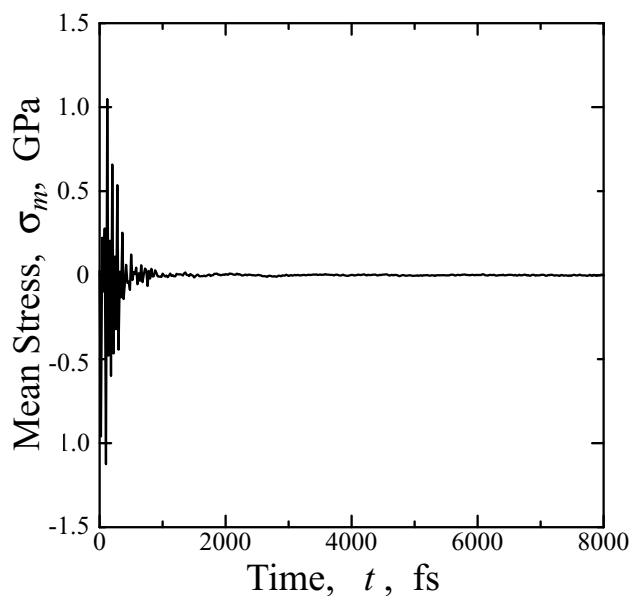


Fig.3.5 Change in mean stress in the relaxation process with stress free condition (II).

に、界面より γ 相内に伝ばした積層欠陥が多数残留した。界面近傍を除く γ, γ' の格子ミスフィットは 0.037 となった。

以上の結果より、本解析で扱った γ/γ' 構造においては、内部応力が圧縮状態にある

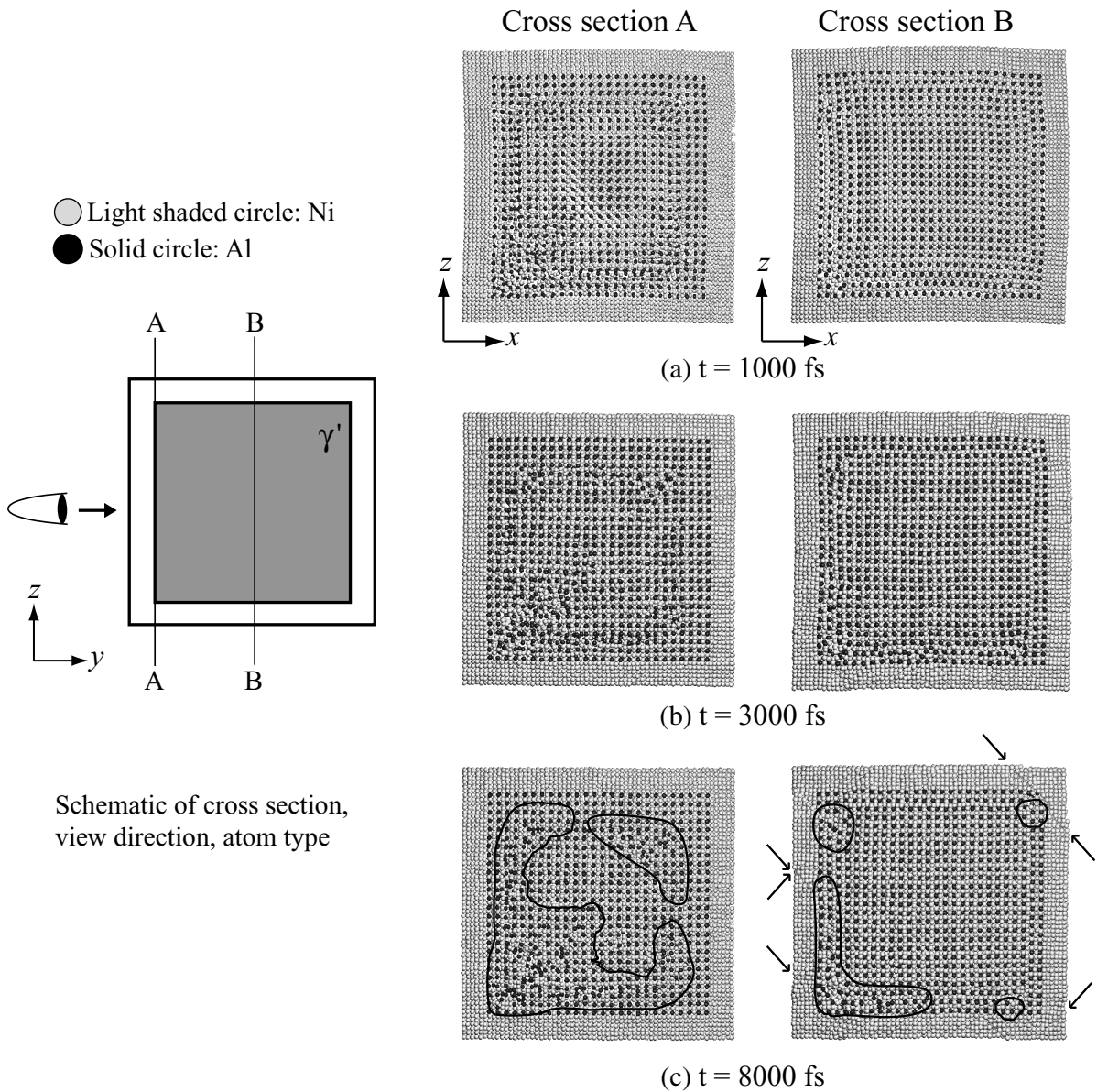


Fig.3.6 Snapshots of atoms in the relaxation process with stress free condition (II).

方が γ/γ' 界面の整合性が保たれることが示された。ただし、シミュレーションのスケールが実材料の γ/γ' 界面構造より 1 オーダー以上小さいため、今後より大規模な系のシミュレーションによる検討を要する課題である。以降では、引張負荷時の転位の発生および運動の素過程に焦点をあてることとし、 γ/γ' 界面の整合性が保たれ、かつ γ チャンネル内に転位が存在しない境界条件 (I) の平衡状態から引張負荷を行った結果について検討する。

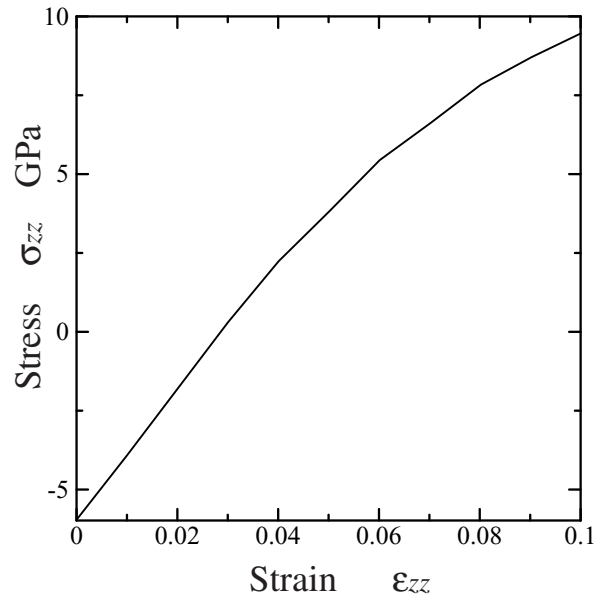


Fig.3.7 Relationship between stress and strain.

3.3.2 界面会合部での転位発生

図3.7に引張応力-ひずみ関係を示す． $\epsilon_{zz}=0.05$ までは結晶内部には大きな変化は見られず，初期平衡状態の圧縮応力状態から引張側に弾性的に変形している．一方，ひずみ0.05以降は応力-ひずみ曲線の勾配が減少し，結晶内部では部分転位の発生が認められた．

最初に部分転位の発生が認められた γ/γ' 界面近傍の原子配置の変化を図3.8に示す．図中上に模式的に示したように，2つの立方体 γ' 相頂点(γ/γ' 界面三重会合部)近傍の原子配置を $[010]$ 方向に3格子分ずつ断面をとって示している． $\epsilon_{zz}=0.06$ では， γ' 相の頂点より3格子分内側の断面(b)において右の γ/γ' 界面から γ 相内へ引張軸と 45° の角度をなす結晶のずれが認められ(図中矢印)，積層欠陥が生じはじめていることがわかる．この積層欠陥は，初期緩和計算時に生成した γ' 相頂点近傍の格子欠陥を起点としている． $\epsilon_{zz}=0.07$ では，断面(b)の積層欠陥は明瞭になり左の γ/γ' 界面に達している．しかし， γ/γ' 界面を超えて γ' 相内に連続するずれは認められない．また，断面(a)，(c)上で同一すべり面($(1\bar{1}1)$ 面)に対応する部分にも積層欠陥が現れている．詳細に観察すると，断面(c)上では積層欠陥の起点は右の γ/γ' 界面であるのに対し，断

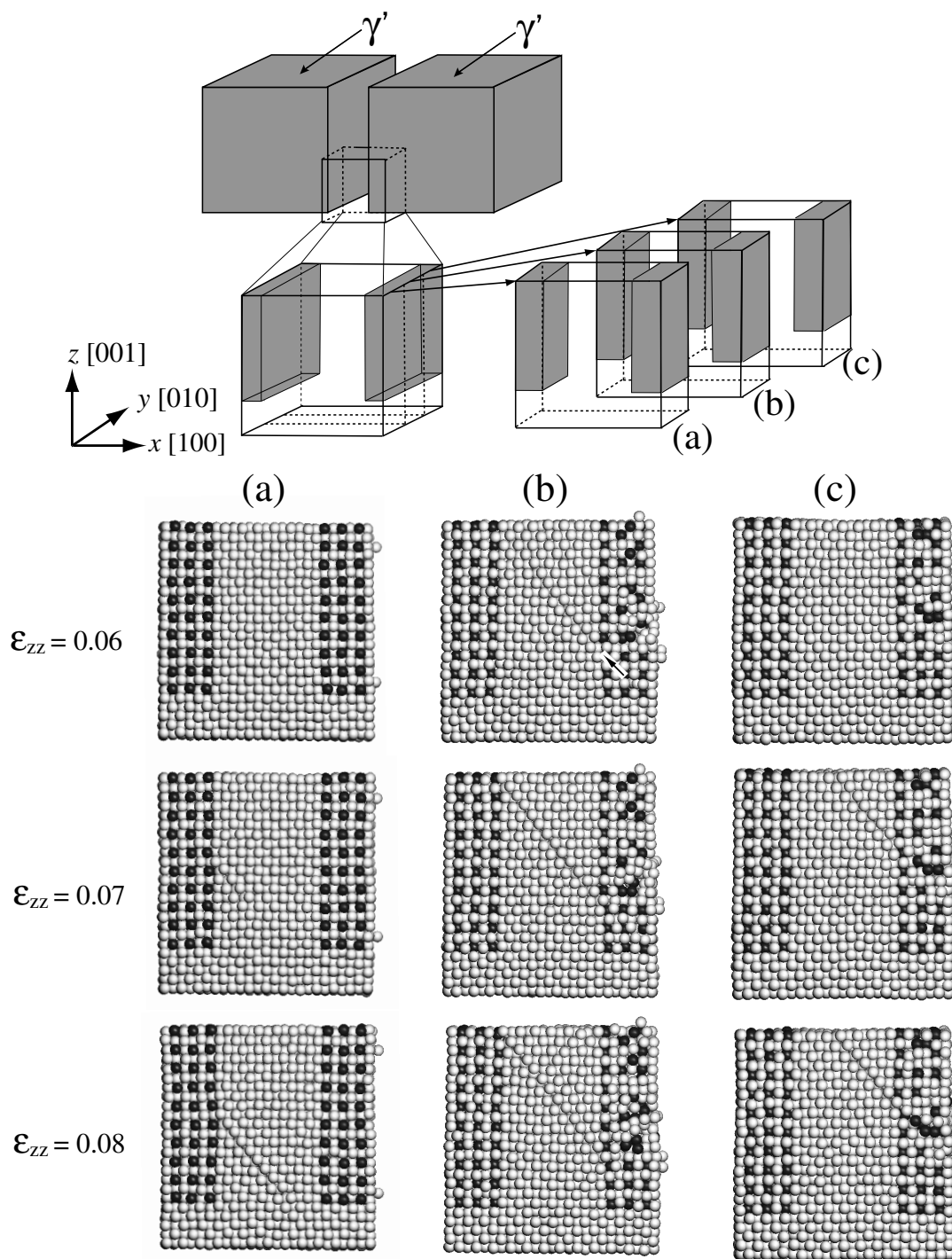


Fig.3.8 Snapshots of atoms near the apices of two adjacent cuboidal γ' precipitates.

面 (a) 上では積層欠陥は左の γ/γ' 界面を起点として 45° 右下へ伝ばしている．その様子は $\epsilon_{zz}=0.08$ の図でより明瞭に捉えられる．

図 3.8 の積層欠陥をもたらした部分転位の運動を詳細に検討するため、積層欠陥を生じたすべり面の上下 2 原子層を抽出し、その変化をすべり面法線方向から観察したものを図 3.9 に示す。図中上に模式的に示したように、下の原子面に対して上の原子が初期の fcc サイトから隣接するサイトに移動し、積層欠陥となった部分を Ni 原子 (薄墨色) と Al 原子 (黒色) の中間色で着色して表示している。ただし、初期の fcc サイトと比較しているため、初期緩和計算で発生した γ' 相内の格子欠陥部分も着色されている。積層欠陥が生じはじめた $\varepsilon=0.054$ の図 3.9(a) では、積層欠陥は右の γ/γ' 界面を起点として γ チャンネル内に広がっている。すなわち、右の γ/γ' 界面に始点・終点を有し、積層欠陥を囲む単一の部分転位のループが発生している。なお、この部分転位のループは γ/γ' 界面近傍の格子欠陥を起点としている。さらに引張ひずみを増加させると、すべり面上の分解せん断応力が増加し、この部分転位のループを拡大させる。ループの先端が隣接する γ/γ' 界面に到達すると (同 (b))、 γ チャンネルを挟んで向かい合う γ/γ' 界面にそれぞれ始点、終点を持つ 2 つの部分転位となる。この 2 つの部分転位は互いに異符号であり、引張ひずみによる分解せん断応力を受けて積層欠陥が拡大する方向にそれぞれ移動する (同 (c))。このとき、 γ' 相内では隣接サイトへの原子移動は生じておらず、部分転位の始点・終点は γ/γ' 界面上を移動していることがわかる。 $\varepsilon=0.060$ 以降も積層欠陥が拡大するようにこれらの部分転位は界面に沿って運動するが、左の γ/γ' 界面を下方向に移動している部分転位の端点は、立方体 γ' のエッジ部分に到達すると進行方向の γ/γ' 界面がなくなり、運動が阻止されて部分転位のピンニングが生じる (同 (d))。上記の一連の部分転位の発生・運動のメカニズムを図 3.10 にまとめて模式的に示した。なお、図 3.9(d) では右の γ' 相内にも隣接サイトへの原子移動が認められるが、 γ' 相頂点の格子欠陥部分の限られた領域であり、 γ' 相を貫通する超転位とは異なる。 γ' 相を貫通する超転位の生成メカニズムについては次章で検討する。

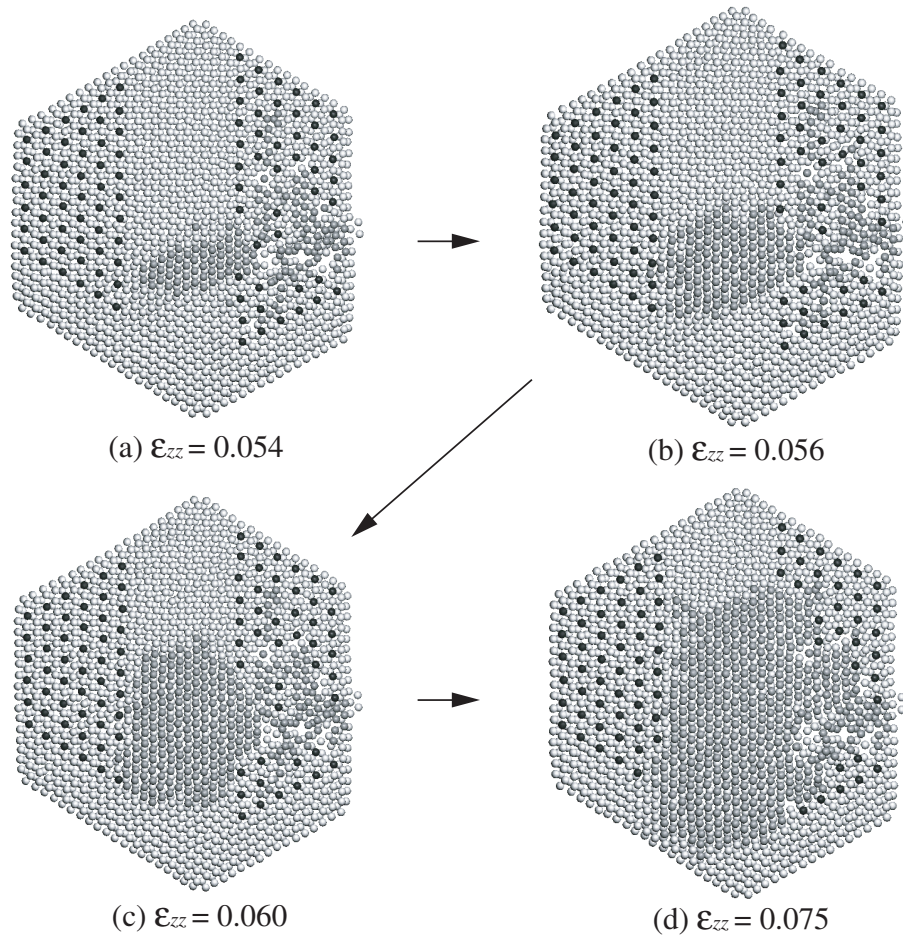
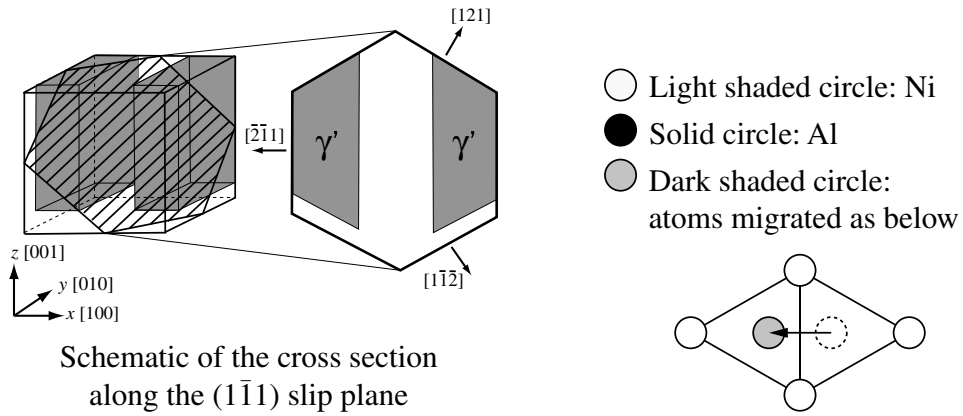


Fig.3.9 Migration of atoms on the $(1\bar{1}1)$ slip plane where a stacking faults nucleated.

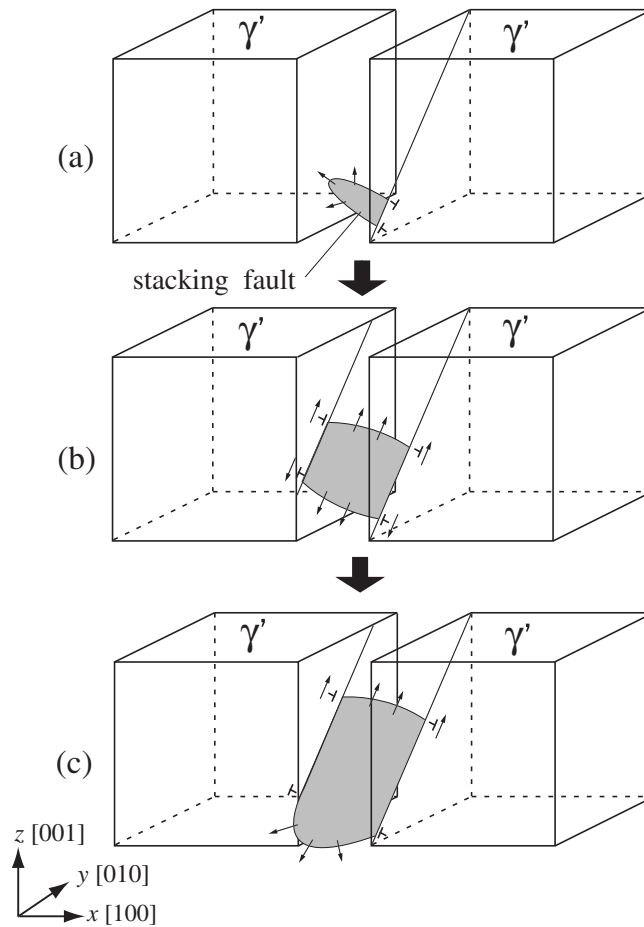


Fig.3.10 Schematic of nucleation and motion of partial dislocations at γ/γ' interfaces.

3.4 結言

Ni 基超合金の γ/γ' 界面における転位のメカニズムを原子レベルから解明する試みの第一歩として、大規模分子動力学法により立方体 γ' 相を含有する結晶の引張シミュレーションを行い、界面会合部での転位の発生および運動に着目した検討を行った。得られた結果を以下に示す。

A. 整合界面とした γ/γ' 界面構造を、(I) Ni, Ni₃Al の体積比と格子長さから定まる圧縮応力に保持、(II) 垂直応力を零に制御、の 2 つの境界条件下で構造緩和させ界面の安定性について検討した。その結果、圧縮応力下の (I) では γ/γ' 界面の整合性が保た

れたのに対し，垂直応力を零に制御した (II) では原子配置が大きく乱れ，界面の整合性が失われた．

B．界面の整合性が保たれた (I) に対し，[001] 方向に一定ひずみ速度で引張ひずみを漸増させたところ， $\varepsilon_{zz} > 0.05$ で部分転位が発生し応力-ひずみ曲線の勾配が減少した．最初に発生した γ' 相頂点近傍の部分転位の詳細な観察結果から，以下のメカニズムが明らかとなった．

(1) γ' 相頂点近傍の原子配置が乱れた部分を起点としてループ状の部分転位が発生し， γ チャンネル内を伝ばする (図 3.10(a)) ．

(2) 部分転位のループが隣接する γ' 相に達すると， γ チャンネルを挟んで向かい合う γ/γ' 界面にそれぞれ始点，終点を持つ 2 つの部分転位に分岐する．この 2 つの部分転位は互いに異符号であり，引張による分解せん断応力の増加によって積層欠陥が拡大する方向にそれぞれ移動する (図 3.10(b)) ．

(3) 部分転位が γ/γ' 界面会合部に到達すると，進行方向に沿った γ/γ' 界面がないためピンニングされる (図 3.10(c)) ．

第4章

微細析出相により阻止される刃状転位の分子動力学シミュレーション

4.1 緒言

前章では、Ni マトリックス中に 8 つの立方体 Ni_3Al 析出相を有するセルに、全方向周期境界条件下で $[001]$ 方向に引張を行うシミュレーションを行い、 γ/γ' 界面からの転位発生を、特に立方体 γ' 相のエッジや頂点などの界面会合部に着目して検討した。その結果、 γ' 相頂点部分から発生した部分転位ループが隣接する γ' 相に到達し、2 つの γ' 相間にかかる 2 つの部分転位に分岐することなどを明らかにした。しかしながら、周期境界下の引張シミュレーションでは、 γ' 相による転位のピンニングや γ' 相を貫通する超転位生成など、発生した転位が γ/γ' 界面によって阻止され堆積するようなメカニズムについては、周期境界による非物理的な変形挙動が先に現れてしまうため検討することができなかった。

本章では、 γ/γ' 構造内部のすべり面に沿った平板状領域をモデル化したシミュレーションを行い、せん断力を受けて γ 相内を進行する刃状転位が γ' 析出相によってピンニングされる際の γ/γ' 界面における挙動を詳細に観察した。刃状転位のシミュレーションを行った。 γ チャンネルの幅が $0.04\mu\text{m}$ とほぼ実材料のスケールのシミュレーションだけでなく、1 オーダー小さい γ/γ' 構造、および、立方体 γ' 相のエッジ部を原子レベルで鋭利な形状とした場合などについて検討した。

4.2 シミュレーション方法

図 4.1 に示した 3 つのモデルに対して解析を行った。いずれも、純 Ni マトリックス中に立方体形状の純 Ni₃Al 析出相が格子状に配置された理想的な γ/γ' 構造を想定し、そのすべり面に沿った平板状の部分を解析対象としている。また、前章と同様、モデルの単純化を行い、 γ 相への Al の固溶や第三元素の効果はここでは考慮していない。

Model I 実際の γ チャンネルの幅に近い 41.20nm の間隔で隣り合う 2 つの立方体 γ' 相を想定し、その頂点近傍の平板状領域を解析対象とするモデルである (図 4.1(a))。ここで、解析対象とした 2 つの γ' 相頂点が同一すべり面上にのるように、右の γ' 相に対して左の γ' 相を $[100]$, $[001]$ 方向に 20.60nm ずつシフトさせている。これにより、シミュレーションにおいて転位が発生する端面と 2 つの γ' 相までの距離を等しくしている。平板状セルの大きさは厚さ 4.30nm、せん断方向 ($[0\bar{1}1]$, x 方向) 長さ 60.01nm、横方向 ($[2\bar{1}\bar{1}]$, y 方向) 長さ 72.11nm であり、1,671,467 個の原子を有する。 γ' 相のエッジ部は 4.41nm の丸みを有するものとした。いずれの方向にも周期境界を適用できないため、すべてのセル端面では、法線方向の原子運動を拘束し平面内に制限する境界条件を用いた。

Model II 立方体 γ' 相の一辺の長さが 57.50nm、 γ チャンネルの幅が 14.38nm と、実材料と比べ 1 オーダー小さい γ/γ' 構造とし、せん断方向に対して横方向に周期境界条件が適用可能な平板状領域を解析対象とするモデルである (図 4.1(b))。セルの大きさは厚さ 2.39nm、せん断方向 ($[\bar{1}\bar{1}2]$, x 方向) 長さ 88.04nm、横方向 ($[1\bar{1}0]$, y 方向) 長さ 101.65nm であり、1,920,000 個の原子を有する。 γ' 相のエッジ部の丸みは $R=7.09$ nm とした。周期境界が適用できない厚さ方向と x 方向には、原子運動を平面内に制限する境界条件を用いた。

Model III 対象とする γ/γ' 構造のスケール、シミュレーションセルの大きさ、境界条件およびせん断方向などは全て Model II と同じであるが、立方体 γ' 相のエッジおよび頂点を原子レベルで鋭利なものとした (図 4.1(c))。

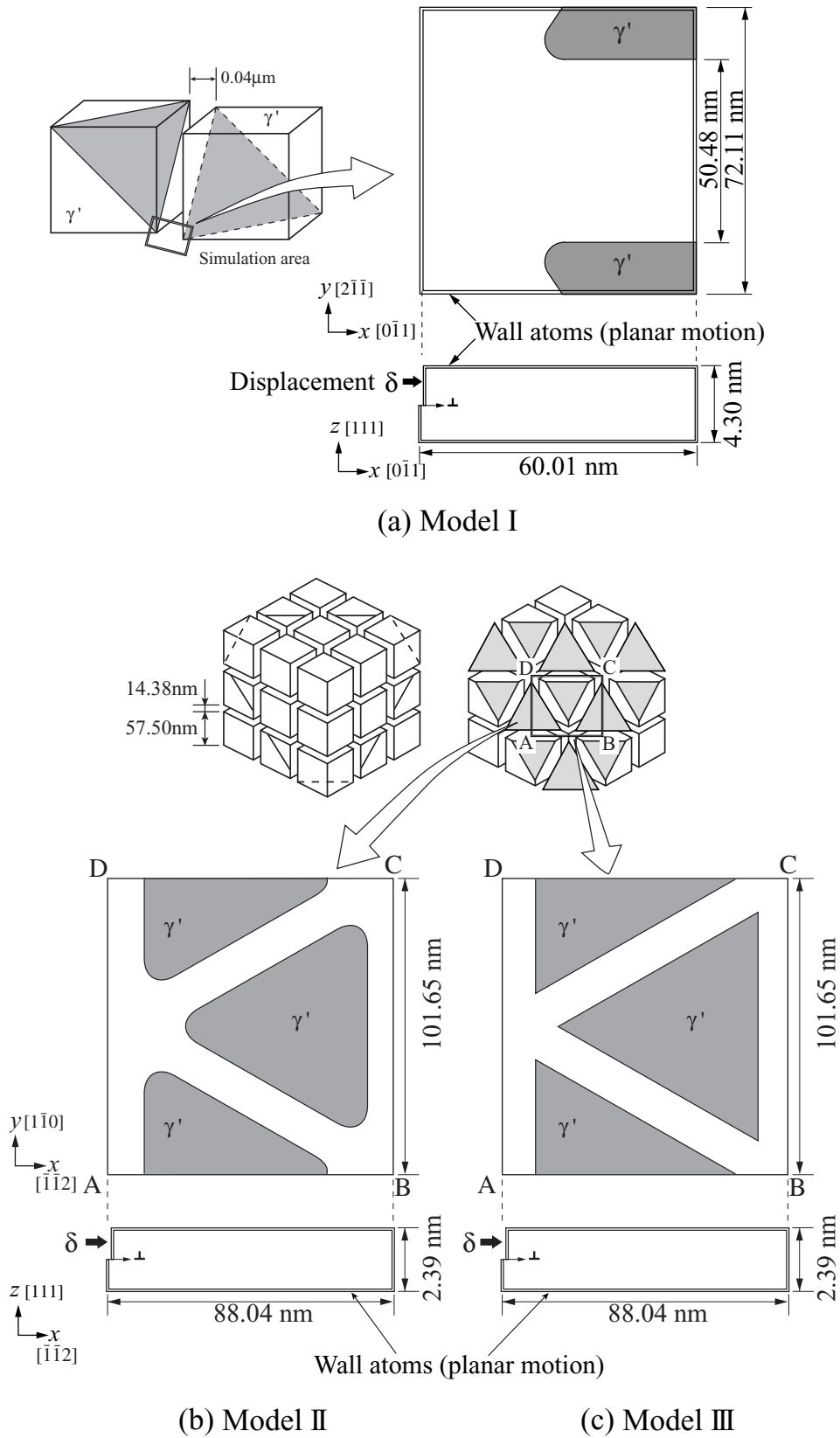


Fig.4.1 Simulation models.

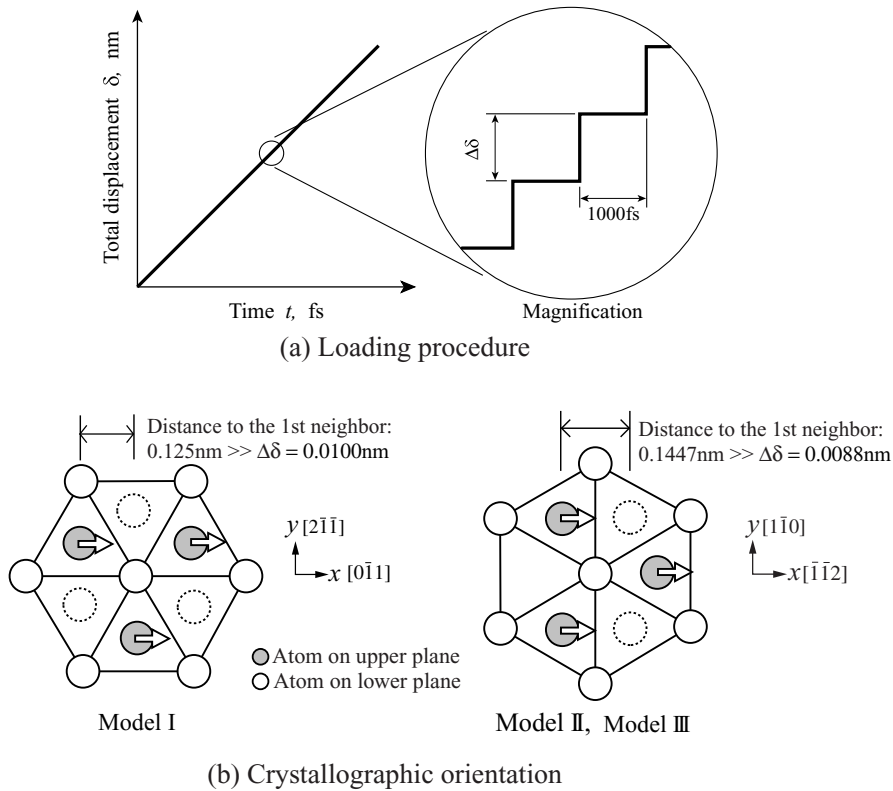


Fig.4.2 Schematics of loading procedure and crystallographic orientation.

いずれのモデルも，初期配置作成時には γ と γ' ，および，その界面の格子長さには差を与えず，Ni と Ni₃Al の格子定数 3.5200Å と 3.5670Å を相加平均した値 3.5435Å を用いた．したがって， γ/γ' 界面は格子ミスフィット $\delta = (a_{\gamma'} - a_{\gamma})/a_{\gamma}$ が 0 の整合界面である．まず，5000fs の初期緩和計算を行い， γ と γ' の間の内部ひずみを再配分させた．その後， $x=0$ の端面において，厚さ中心から上半分に微小変位 $\Delta\delta$ を与え 1000fs の緩和計算を行った．この微小変位増加/1000fs の緩和計算のステップを繰り返して端面変位を増加させた (模式図 4.2(a))．ここで，微小変位増分 $\Delta\delta$ の大きさは，せん断方向が $[0\bar{1}1]$ である Model I では 0.0100nm，せん断方向が $[\bar{1}\bar{1}2]$ である Model II および Model III では 0.0088nm とした．いずれも，図 4.2(b) に模式的に示したように，すべり面上の原子の隣接サイトまでの距離 (部分転位のバーガスベクトルの大きさ) と比べ十分小さい．この変位増加により端面から結晶内部に刃状転位を発生させ，すべり面上を運動し γ/γ' 界面に接近する転位挙動をシミュレートした．温度は速度スケールングにより 300K に制御した．

4.3 シミュレーション結果および考察

4.3.1 実スケールの γ チャンネルにおける転位の湾曲

Model I のシミュレーションにおける，変位 δ に対するポテンシャルエネルギー E_a の変化を図4.3に示す．ここで，ポテンシャルエネルギーは系全体の値を原子1個当りに換算したものである．初期平衡状態において γ チャンネルは格子が引張状態にあるため，端面変位を加えることによりセルの上半分の γ チャンネル内部の引張応力が緩和される．このため，ポテンシャルエネルギーは初期の変位増加により減少し，約0.04nmで極小となる．その後，せん断による弾性ひずみエネルギーの増大が支配的となりポテンシャルエネルギーは増加する．変位約0.09nmで $x=0$ の結晶格子が弾性限界に達し，非弾性変形(部分転位)が端面より発生し始めるとひずみエネルギーが解放されポテンシャルエネルギーが減少する．端面変位が部分転位のバーガスベクトルの大きさ，約0.15nmとなったときにポテンシャルエネルギーは極小となる．以降は同様に，端面変位増加 / 部分転位発生によってポテンシャルエネルギーは増加および減

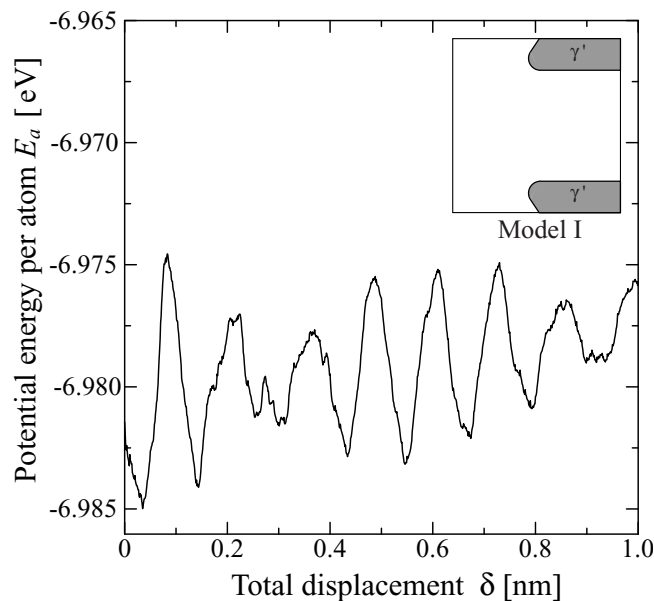


Fig.4.3 Relationship between applied displacement and potential energy (Model I).

少を繰り返した。Model II, Model III のシミュレーションについても同様の傾向が認められた。なお，本解析では $x=0$ の端面にのみ変位を与えており，系全体としてのせん断応力の変化は小さいため割愛しているが，基本的にはポテンシャルエネルギーの変化と対応して増加・減少を繰り返した。

Model I の $\delta \leq 0.22$ において観察された，1 本目の部分転位 (leading partial) および 2 本目の部分転位 (trailing partial) 発生時の中央すべり面上の原子配置の変化を図 4.4 に示す。図は，左上に模式的に示したように， $x=0$ の端面近傍の γ チャンネルの一部を拡大して示したものであり，下のすべり面に対する原子の相対的な位置関係から積層欠陥となった部分を判別し，濃く着色して表している。最初のエネルギーピークの $\delta=0.09$ において，端面より積層欠陥となる原子移動が開始する (図 4.4(b) 矢印)。ここで，端面全体に渡り同時に原子移動が開始するのではなく，局所的に開始していることに注意されたい。ポテンシャルエネルギーの減少とともに，端面から積層欠陥となった領域が広がる (図 4.4(c), (d))。変位が leading partial のバーガースベクトル分 (約 0.15nm) 以上になると，端面格子は再度弾性変形を開始しポテンシャルエネルギーが上昇する。なお， $\delta=0.18\text{nm}$ の図で $x=0$ の端面が白く見えるのは下面の原子層が見えているためであり，この時点では trailing partial はまだ発生していない。変位約 0.21 において 2 番目のエネルギーピークに達した後，元の fcc サイトと等価な位置関係となる原子移動が開始する。その結果，leading partial と trailing partial に挟まれた積層欠陥が 1 本の拡張転位として結晶内部を進行した (図 4.4(e))。拡張転位は微視的には大きくうねっているが，巨視的には一本の直線として運動している。 γ/γ' チャンネルを進行するこの拡張転位の幅は約 4.0nm ，バーガースベクトルの大きさ b で換算すると約 $16b$ である。なお，横方向の端面では原子運動を平面内に制限しているため，完全転位による $[0\bar{1}1]$ 方向の原子移動のみ可能となる。このため，端面近傍では leading partial と trailing partial の間隔が狭くなり，拡張転位の幅が細くなっている。 γ/γ' 構造のスケールは異なるが，横方向に周期境界条件を適用し，端面の影響を排除した場合の転位の挙動については次節以降に検討する。

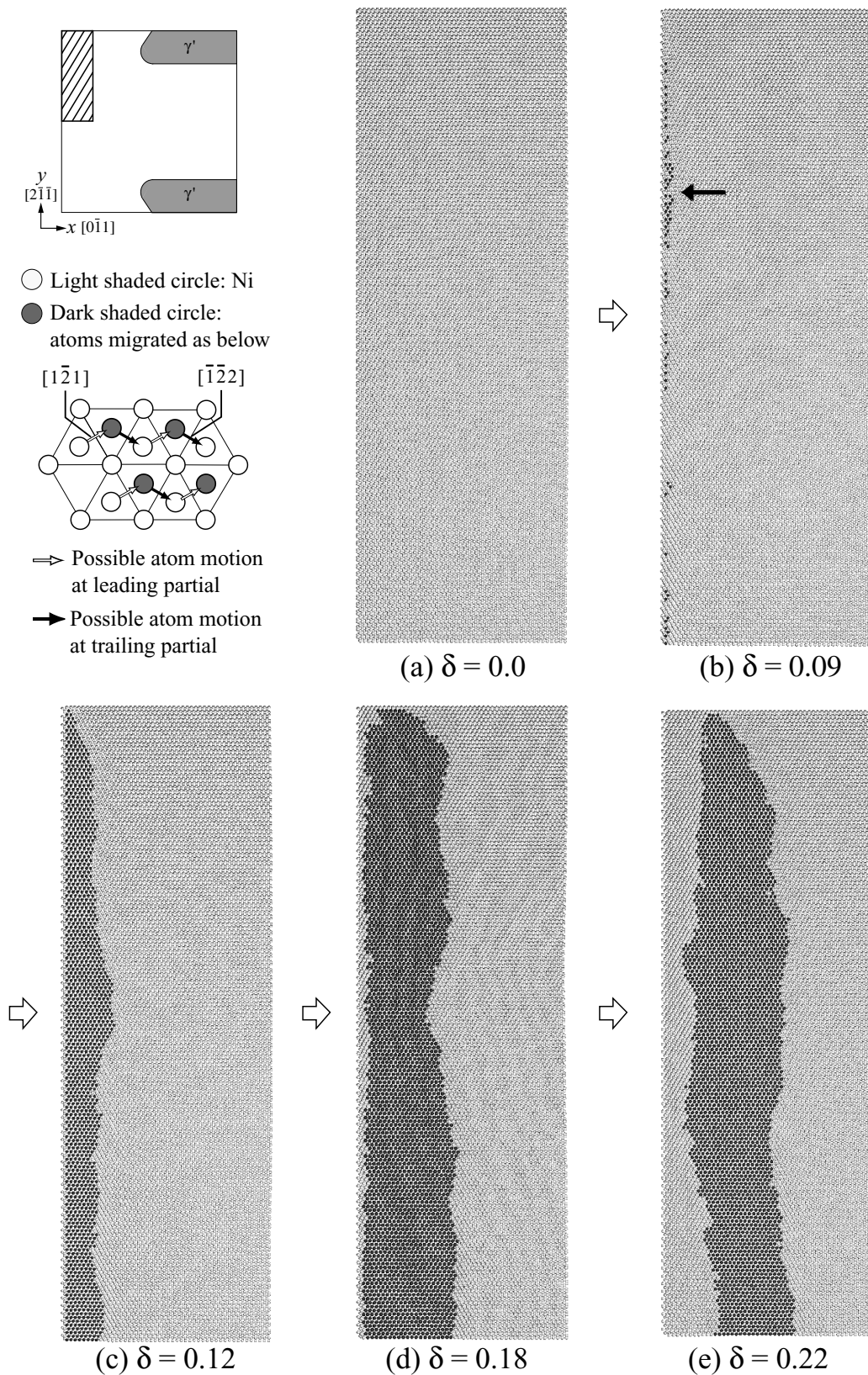


Fig.4.4 Dislocation nucleation at the surface (Model I).

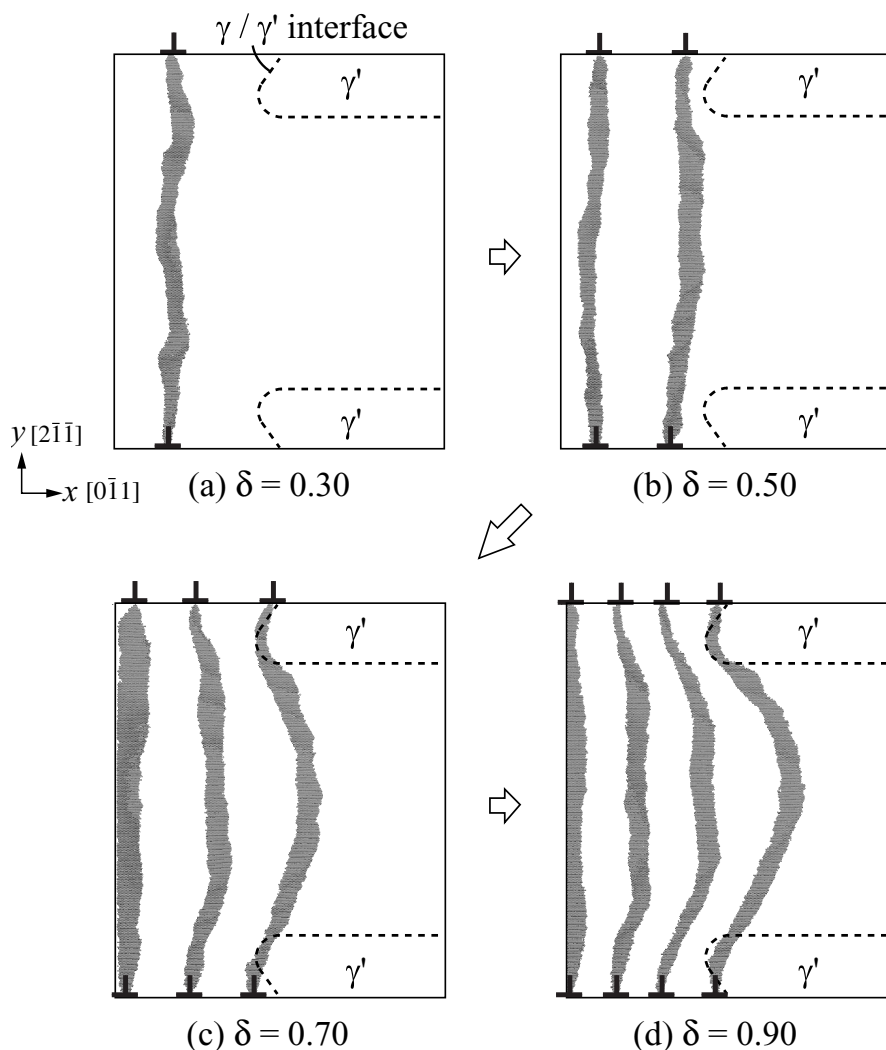


Fig.4.5 Dislocation motion on the slip plane (Model I).

Model I のシミュレーションにおいて観察した、 $\delta=0.30$ 以降の転位の挙動を図 4.5 に示す。図では、すべり面上のすべての原子に対して、図 4.4 と同様の方法で積層欠陥の生成および消滅の判別を行い、積層欠陥となった原子のみ着色して示している。 $\delta=0.50$ の図 4.5(b) では、端面より 2 本目の転位が発生し、その力を受けて 1 本目の転位は x 方向へ進行している。 $\delta=0.70$ において 1 本目の転位が γ/γ' 界面に到達すると、転位の進行が上下の γ' 相によって阻止され、転位のピンニングが生じている (図 4.5(c))。さらに端面変位を増加させると、2 本目の転位が接近し転位は大きく湾曲した (図 4.5(d))。また、上下の γ' 相頂点部において、 γ' 相への転位の進入が認められた。

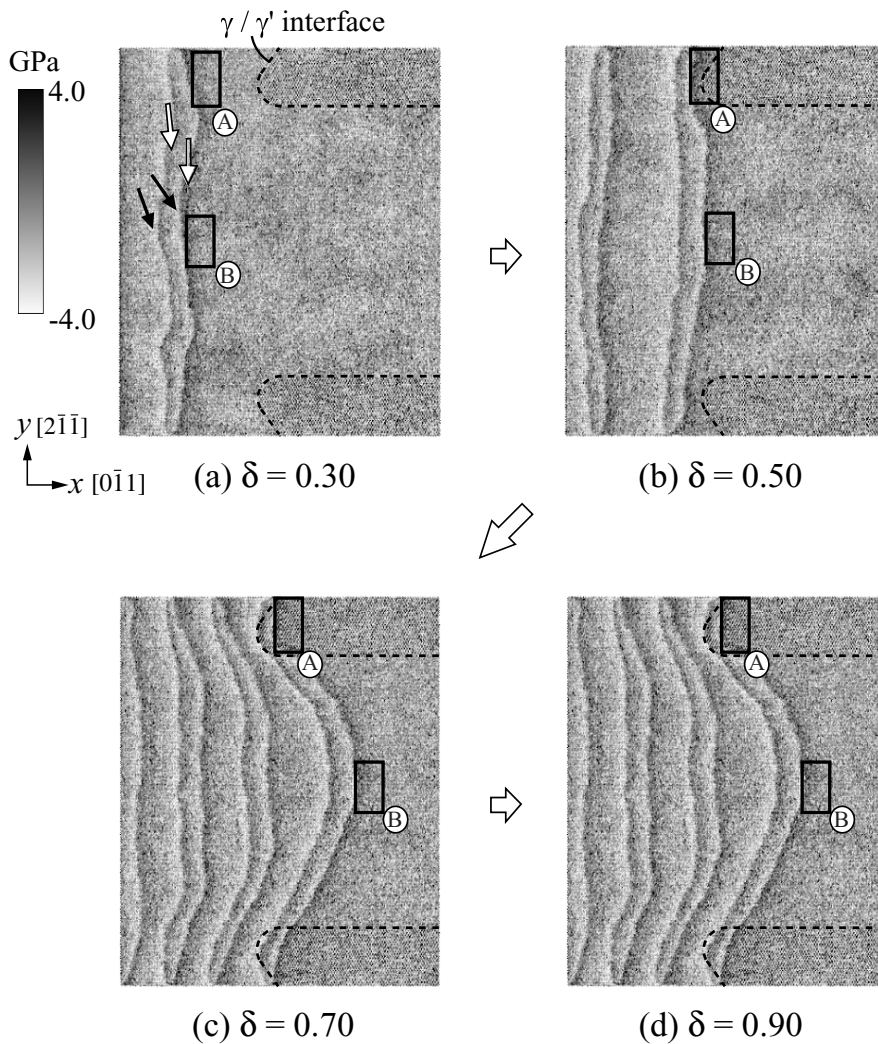


Fig.4.6 Distribution of atomic shear stress τ_{xz} on the slip plane (Model I).

転位近傍の力学状態を検討するため、各原子位置における局所せん断応力 τ_{xz} を評価し、図 4.5 の原子配置を局所せん断応力 τ_{xz} の大きさに応じて濃淡で着色して表したものが図 4.6 である。局所応力の定義には種々の議論がなされているが、ここでは微小ひずみに対するポテンシャルエネルギーの 1 次変化量として導出される式⁽²²⁾を原子 1 個当たりの評価に拡張して用いた。図 4.5 の拡張転位の位置と比較すると、局所せん断応力は拡張転位を構成する leading partial および trailing partial の前後で大きな値をとり、それぞれの前方では正 (図 4.6(a) 白矢印)、後方では負の値をとっている (図 4.6(a) 黒矢印)。進行方向に γ' 相がある部分 (図 4.6 中実線で囲った領域 ①) と、 γ チャンネル中央部分 (図 4.6 中領域 ②) の局所せん断応力の変化を表 4.1 に示す。転位

Table 4.1 Shear stress, τ_{xz} , at area ㉠ and ㉡ in Fig.4.6

	(a) $\delta = 0.30$	(b) $\delta = 0.50$	(c) $\delta = 0.70$	(d) $\delta = 0.90$
Area ㉠	2.12 GPa	2.37 GPa	2.53 GPa	3.02 GPa
Area ㉡	2.36 GPa	2.23 GPa	2.43 GPa	1.99 GPa

が γ' 相に接近した $\delta=0.50$ 以降において、進行方向に γ' 相がある領域 ㉠では領域 ㉡と比べせん断応力が上昇している。また、 $\delta=0.90$ における領域 ㉠の局所応力より、 γ' 相内に進入する”superpartial”発生時の局所せん断応力は約 3.0GPa と評価される。

4.3.2 1 オーダー小さい γ/γ' 構造中の転位の挙動

横方向周期境界の Model II のシミュレーションにより観察された転位の運動を図 4.7 に示す。図では、左に模式的に示したように、2 つの γ' 相の頂点 (右下の γ') およびエッジ (上の γ') 近傍を拡大して示している。Model I と同様に、leading partial について trailing partial が発生し、積層欠陥は 1 本の拡張転位として結晶内部を進行した (図 4.7(a), (b))。 $\delta=0.35$ の図 4.7(c) では、1 本目の転位が γ' 相に到達し、端面では 2 本目の転位が発生している。なお、 γ/γ' 界面のごく近くまで転位が接近すると、leading partial が界面に引き寄せられるような挙動を示す。このため、図 4.7(c) では leading partial は γ' 相エッジの曲面に沿うような形状をしている。また、Model II および Model III のシミュレーションでは、変位によるせん断方向を $[\bar{1}\bar{1}2]$ としているため、図 4.8 に模式的に示すように、trailing partial による原子移動は $[\bar{2}11]$ と $[1\bar{2}1]$ の 2 通り存在する。原子数が多く自由度の大きい本シミュレーションにおいては、先述したように、部分転位発生時の原子移動は端面全体に渡って同時に生じるのではなく、複数の局所部分から開始する。局所部分から開始した trailing partial の原子移動方向が異なった場合、図 4.7(b) 中に実線で囲った ㉠部および ㉡部のように、積層欠陥を解消する原子移動ができない点が生じる。この部分は、模式図 4.9 に示すようにそれぞれの trailing partial の端点であり、表面上の平行移動は可能であり互いに接近すると消滅する。ただし、図 4.7 の ㉠, ㉡の点のように、trailing partial の端点が消滅しないまま 2 本目の拡張転位の leading partial が発生すると複数の転位がもつれた点として移動す

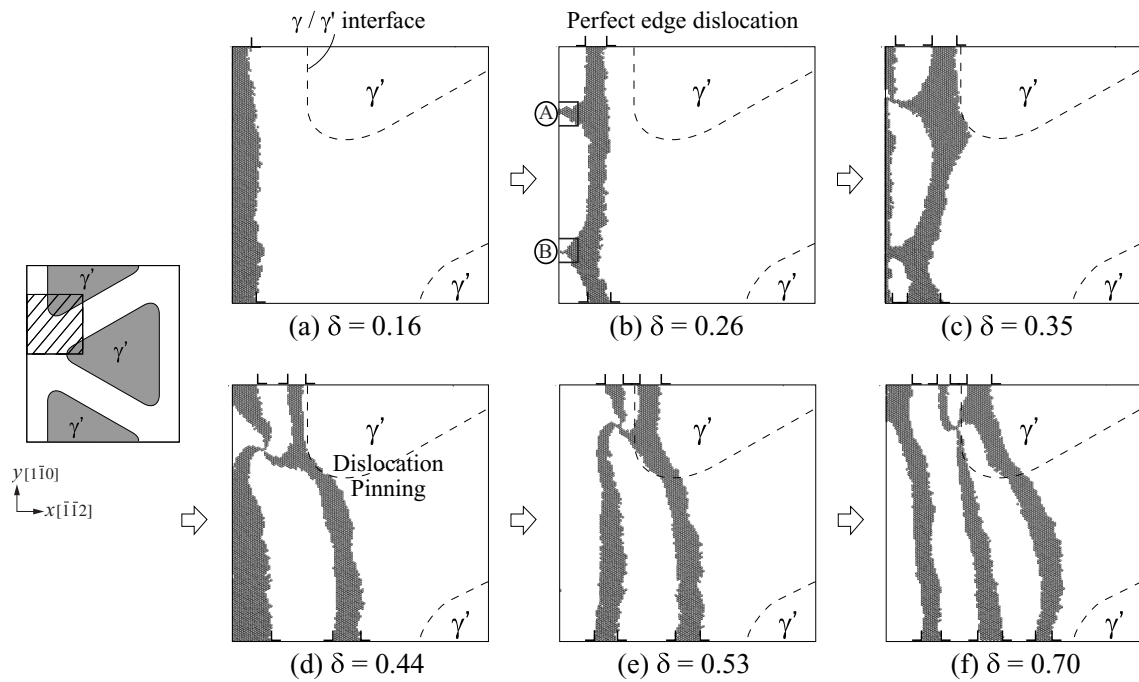


Fig.4.7 Dislocation motion near an edge and apex of γ' precipitates (Model II).

る(図4.7(c), (d))。しかしながら, γ/γ' 界面での挙動は主として前縁の leading partial に支配されることと, 本シミュレーション条件では転位間に広い間隔を生じることなく次々に生成するため, trailing partial のもつれは観察対象である γ/γ' 界面における転位の挙動には大きな影響は与えていない。さらに端面変位を増加していくと, γ チャンネル内で転位のピンニングが生じる(図4.7(d))。このとき, 転位はエッジ部分のナノ曲面に沿って γ チャンネル内に湾曲している。2本目の転位が接近すると, その力を受けてエッジ部近傍から γ' 相内への進入を開始した(図4.7(e), (f))。なお, この γ' 相内に進入した superpartial 発生時の局所せん断応力 τ_{xz} は約 2.8GPa であり, Model I とほぼ同じ値である。このことより, γ/γ' 構造のスケールや, エッジ部の違いによらず, superpartial 発生時の局所応力は約 3GPa であることが示される。

以上のように, 1 オーダー小さいスケールの γ/γ' 構造においても, γ' 相のエッジ部分に R を有する場合は Model I と基本的には同じ挙動を示し, 転位は γ' 相によって阻止されると γ チャンネル内に湾曲するとともに γ' 相のエッジ部分から進入を開始することが示された。

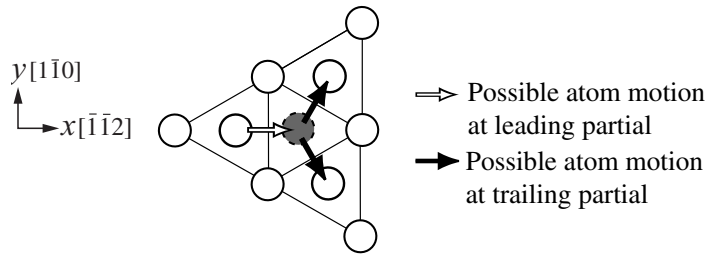


Fig.4.8 Schematic of crystallographic orientation.

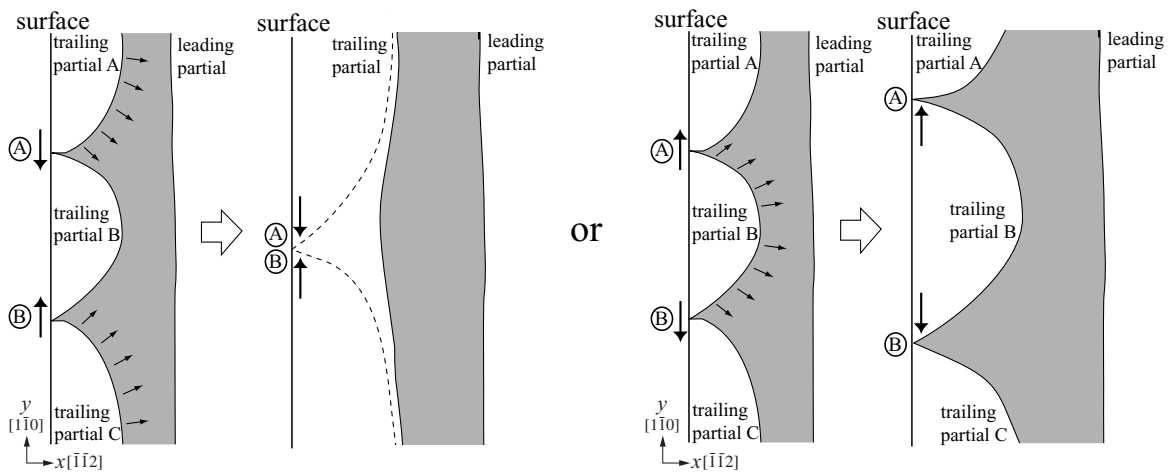


Fig.4.9 Schematics of motion of trailing partials with different Burger's vector.

4.3.3 鋭利な γ' 相エッジ部における転位の分岐挙動

γ' 相のエッジ部分を原子レベルでシャープなものとした Model III のシミュレーションでは、上述の2つのシミュレーションとは大きく異なる転位の挙動が観察された。Model III のシミュレーションで得られた、 γ' 相エッジ近傍での転位の運動の様子を図4.10に示す。1本目の転位の運動が γ' 相によって阻止され、進行方向に γ' 相のない部分で湾曲し始めるのは上述のシミュレーションと同様である(図4.10(a)–(c))。注目すべき点は、接近する2本目の転位の力を受けて1本目の転位がエッジ部から γ' 相内への進入を開始する際、転位がエッジ部で切断されたように分岐し、 γ' 相内に進入した転位は側面の γ/γ' 界面に沿った運動を生じていることである(図4.10(d)–(f))。この分岐メカニズムは以下のように説明され: (1) ピンニングされた拡張転位の前縁 (leading

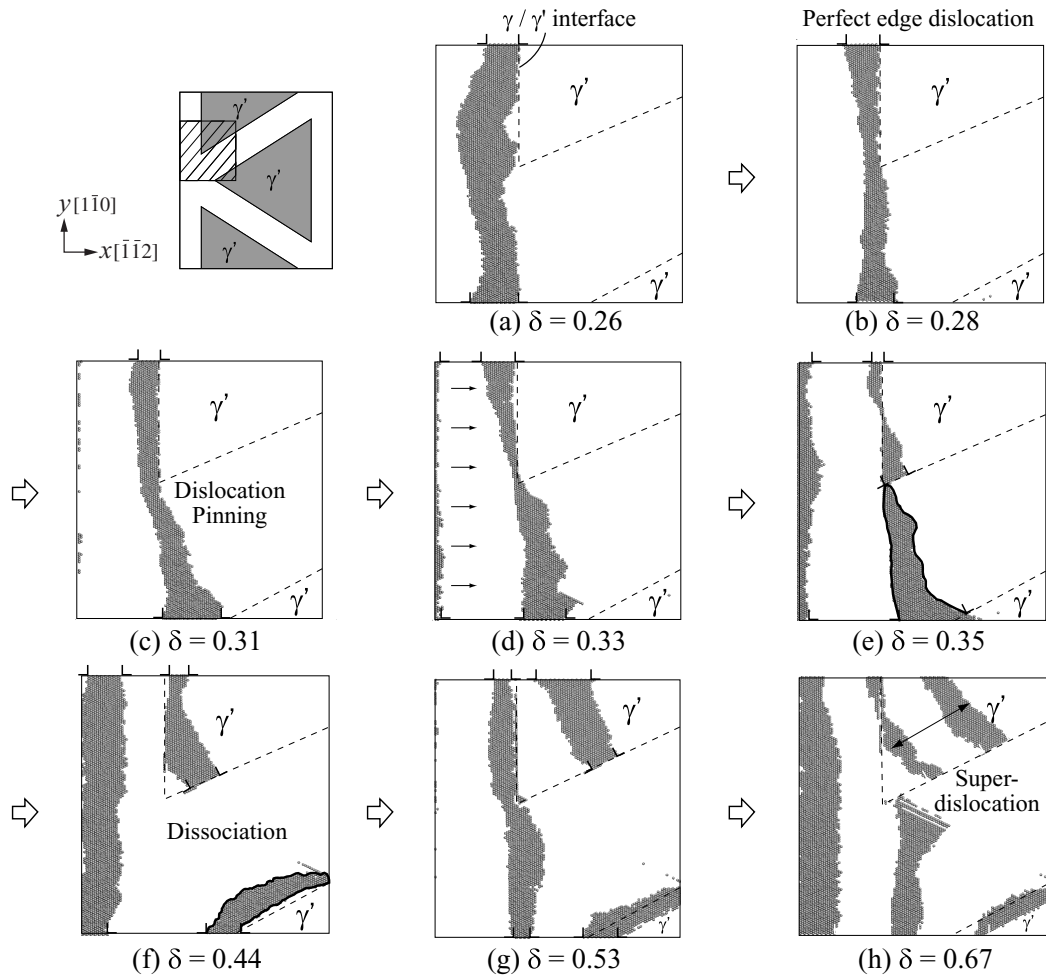


Fig.4.10 Dislocation motion near an edge and apex of γ' precipitates (Model III).

partial) が中央の γ' 相 (図中右下の γ' 相) に到達し, その γ' 相の界面上に部分転位の端点を形成する; (2) せん断力により, γ' 相エッジ部では拡張転位の幅が著しく減少する; (3) 界面に端点を有し γ' 相内を進行する転位対と, γ チャンネル内で閉じた部分転位ループ (図 4.10(e), (f) 実線) に分岐する; (4) γ チャンネル内のループは不安定なため, せん断力を受けて中央 γ' 相上の端点を支点とするような変化を生じる.

その後も変位を増加しつづけると, 1 本目の転位と同様のメカニズムにより, 2 本目の転位がエッジ部から γ' 相内に進入する部分転位対と, γ チャンネル内の不安定な部分転位のループへと分岐することが確認された (図 4.10(h)). γ' 相内に進入した 2 本の拡張転位, すなわち 2 本の superpartial は間に約 4.1nm の逆位相境界 (APB) を有する超転位 (superdislocation) として γ' 相内を運動した (図 4.10(h)).

実材料中においては、 γ' 相のエッジ部はナノオーダーの曲面であるため、Model III のシミュレーションで観察されたメカニズムは仮想的なものである。しかしながら、 γ/γ' 界面の原子構造によっては、 γ/γ' 界面上に端点を有するように1本の転位線が分岐する可能性があることが本シミュレーションにより示唆された。

4.4 結言

γ' 相による転位のピンニングや γ' 相を貫通する超転位など、Ni 基超合金の γ/γ' 構造に起因する転位挙動を原子レベルから明らかにすることを目的として、 γ/γ' 構造内部のすべり面に沿った平板状の領域をモデル化したシミュレーションを行った。得られた結果を要約して以下に示す。

(1) 実材料のスケールとほぼ同じ $0.04\mu\text{m}$ 幅の γ チャンネル (Ni マトリックス) をモデル化し、隣接する2つの Ni_3Al (γ') 相の頂点に接近する刃状転位について行ったシミュレーションでは、転位は γ' 相によってピンニングされ γ チャンネル内で大きく湾曲した。また、後方より接近する他の転位の力を受けて、転位は頂点部から γ' 相内に進入した。この γ' 相内に進入する superpartial 発生時の局所せん断応力は約 3GPa であった。

(2) γ/γ' 構造のスケールを実材料のそれより1オーダー小さいものとし、 γ マトリックス相を進行し Ni_3Al 相によって運動が阻害される刃状転位について行ったシミュレーションでも、基本的には(1)と同じ傾向を示し、 γ チャンネル内への湾曲/エッジ部から γ' 相内への転位の進入が認められた。 γ' 相内への superpartial 生成の局所せん断応力は約 2.8GPa であり、 γ/γ' 構造のスケールの違いによらずほぼ一定の値であることが示された。

(3) (2) のシミュレーションにおける立方体 γ' 相のエッジ部を原子レベルでシャープな形状としたシミュレーションでは、エッジ部でピンニングされた拡張転位が、まるでエッジ部で切断されるように、 γ' 相の側面に端点を有し γ' 内に進入する部分転位対と、 γ チャンネル内で閉じた不安定な部分転位ループに分岐する挙動が認められた。

第5章

結 論

本研究では，Ni 基超合金結晶内部の γ/γ' 界面近傍での転位のメカニズムに関して新たな知見を得ることを目的として，界面会合部や周囲の γ' 相の影響などに着目した種々の分子動力学シミュレーションを行い，界面近傍の転位の発生および運動について詳細な観察を行った．以下に，得られた結果を総括する．

第2章では，解析手法について説明した．はじめに，原子間相互作用の評価に用いた原子埋め込み法ポテンシャルの概要を示し，ポテンシャルの Ni と Al の2原子系への適用方法を述べた．次に，分子動力学法の基礎方程式を示し，大規模分子動力学計算の手法である領域分割による高速化および分子動力学計算の並列化について述べた．

第3章では，立方体 γ' 相を含有する結晶の引張シミュレーションを行い，界面会合部での転位の発生および運動に着目した検討を行った．このとき，初期の構造緩和を，整合界面とした γ/γ' 界面構造の圧縮応力に保持した場合と，垂直応力を零に制御した場合の2つの境界条件下で行い，界面の安定性について検討した．その結果，内部応力が圧縮状態にある方が， γ/γ' 界面の整合性が保たれることが示された．つづいて，界面の整合性が保たれた γ/γ' 構造に対し， $[001]$ 方向に引張ひずみを漸増させる引張シミュレーションを行い， γ/γ' 界面から発生する転位の挙動を詳細に観察した．その結果， γ' 相頂点近傍の原子配置が乱れた部分を起点としてループ状の部分転位が発生し， γ チャンネル内を伝ばする様子が確認された．この部分転位のループは隣接する γ' 相に達すると，2つの γ' 相間にかかる2つの部分転位に分岐し，積層欠陥が拡大する方向にそれぞれ移動した．なお，部分転位が γ/γ' 界面会合部に到達すると，進行方向に

沿った γ/γ' 界面がないためピンニングされることが明らかになった。

第4章では、 γ/γ' 構造内部のすべり面に沿った平板状の領域をモデル化したシミュレーションを行い、せん断力を受けて γ 相内を進行する刃状転位について、 γ/γ' 界面における挙動に着目した検討を行った。その結果、実際のスケールに近い γ チャンネルをモデル化したシミュレーションでは、転位が γ 相によってピンニングされ γ チャンネル内で大きく湾曲するとともに、転位が頂点部から γ' 相内へ進入することが認められた。この γ' 相内に進入する superpartial 発生時の局所せん断応力は約 3GPa であった。また、実材料の γ/γ' 構造より 1 オーダー小さいものとしたシミュレーションでもほぼ同様の転位の挙動が認められ、特に、 γ' 相に進入する superpartial 発生時の局所応力は γ/γ' 構造のスケールにかかわらず約 3GPa であることが示された。一方、立方体 γ 相のエッジ部を原子レベルでシャープな形状としたシミュレーションでは、エッジ部でピンニングされた転位が、 γ/γ' 界面上に端点を有する部分転位対と、 γ チャンネル内で閉じた部分転位ループに分岐する挙動が認められた。

以上のように、本研究では、Ni 基超合金結晶内部における γ/γ' 界面近傍の転位の発生および運動に関して、いくつかの新たなメカニズムが明らかになった。分子動力学法によって明らかになった個々の転位のメカニズムは、変形・破壊現象の力学的階層性の素過程をなすものとして重要である。本研究で得られた知見をマイクロメカニクス理論などのマクロ系の解析に反映させることにより、素過程を考慮しつつスケールアップした検討が期待される。しかしながら、多数の転位の平均を扱うマクロ系の解析と、原子シミュレーションによる個々の転位挙動の間には依然としてスケールギャップが存在することは否定できない。そこで、ミクロ系とマクロ系の掛け橋となるメゾメカニクス的アプローチとして注目されている離散転位動力学法 (Discrete Dislocation Dynamics; DDD)^{(23),(24)} に、本研究で明らかになった転位のメカニズムを反映させたシミュレーションを行うことにより、Ni 基超合金の変形・破壊現象の力学的階層性の解明が進むことが期待される。

参 考 文 献

- (1) Tien, J. K. and Copley, S. M., The Effect of Orientation and Sense of Applied Uniaxial Stress on the Morphology of Coherent Gamma Prime Precipitates in Stress Annealed Nickel–base Superalloy Crystals, *Phys. Stat. Sol., A, Metall. Trans.*, **131**-2 (1971), 543–553.
- (2) Grose, D. A. and Ansell, G. S., The Influence of Coherency Strain on the Elevated Temperature Tensile Behavior of Ni–15Cr–Al–Ti–Mo Alloys, *Metall. Trans.*, **A12** (1981), 1631–1645.
- (3) Li, J. and Wahi, R. P., Investigaton of γ/γ' lattice misfit in the polycrystalline nickel–base superalloy IN738LC: influence of heat treatment and creep deformation , *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995), 507–517.
- (4) Busso, E. P., Meissonnier, F. T., O’Dowd, N. P. and Nouailhas, D., Length scale effects on the geometric softening of precipitated single crystals, *Journal de Physique IV*, **8** (1998), Pr8–55–Pr8–61.
- (5) Higa, Y. and Tomita, Y., Computational Modeling of Deformation Behavior of Nickel–Based Superalloy with Gamma–Prime–Phase Precipitates, *Advances In Computational Engineering & Scineces (Athuri, S. N. and Brust, F. W. Eds.)*, Vol.II, 1116–1121. Tech Science Press.
- (6) Ohashi, T., Evaluation and visualization of geometrically necessary dislocations in metal microstructures by means of continuum mechanics analysis, *Journal de Physique IV*, **9** (1999), Pr9–279–Pr9–286.
- (7) Coujou, A. L., Benyoucef, M., Legros, M. and Clemnt, N., Role of the γ/γ'

- Interface on the Mechanical Properties of Single Crystals Nickel Base Superalloys, *Solid State Phenomena*, **59–60** (1998), 185–200.
- (8) Abraham, F. F., Atomic Simulation of Crack Propagation, *Materials Science for the 21st Century*; The Society of Materials Science, **A** (2001), 195–202.
- (9) Vashishta, P., Bachilechner, M. E., Nakano, A., Campbell, T. J., Kalia, R. K., Kodiyalam, S., Ogata, S. and Shimojo, F., Multimillion Atom Simulation of Mechanical Behavior of Nanostructured Materials, Interfaces, and Dynamics Oxidation, *Materials Science for the 21st Century*; The Society of Materials Science, **A** (2001), 213–219.
- (10) Li, J., Cai, W., Chang, J. and Yip, S. , Commentary on Atomic Simulation of Materials Strength and Deformation: Prospects for Mechanistic Insights, *Materials Science for the 21st Century*; The Society of Materials Science, **A** (2001), 220–233.
- (11) 池田裕一, 分子動力学法と遺伝的アルゴリズムを用いた合金設計手法の提案, *日本金属学会誌*, **60–6** (1996), 537–546.
- (12) Wen, M. and Li, S., Computer Simulation of Superdislocation Dissociation in Ni_3Al , *Acta Mater.*, **46–12** (1998), 4351–4355.
- (13) 相原智泰・正 朋祥・川添良幸, 傾斜構造を持つ Ni/ Ni_3Al 界面の弾性挙動の分子動力学シミュレーション, *日本金属学会誌*, **62–11** (1998), 978–985.
- (14) Daw, M. S. and Baskes, M. I., Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals, *Phys. Rev. Lett.*, **50–17** (1983), 1285–1288.
- (15) Daw, M. S. and Baskes, M. I., Embedded-atom method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals, *Phys. Rev. B*, **29–12** (1984), 6443–6453.

- (16) Voter, A. F. and Chen, S. P., Accurate Interatomic Potentials for Ni, Al and Ni₃Al, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **82** (1987), 175–180.
- (17) Voter, A. F., *Chapter 4* The Embedded Atom Method, John Wiley & Sons, (1994), 77–90.
- (18) Rose, J. H. Smith, J. R., Guinea, F. and Ferrante, J., Universal features of the equation of state of metals, *Phys. Rev. B*, **29** (1984), 2963–2969.
- (19) 上田顯, コンピューターシミュレーション, (1990), 朝倉書店.
- (20) 例えば, www-unix.mcs.anl.gov/mpi/
- (21) Li, J. and Wahi, R. P., Investigation of γ/γ' lattice misfit in the polycrystalline nickel-base superalloy IN738LC: influence of heat treatment and creep deformation, *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995), 507–517.
- (22) 屋代如月, 北村隆行, 大谷隆一, 野田茂之, 面心立方晶の転位発生の分子動力学シミュレーションおよび前駆局所ひずみ集中の格子不安定条件による特性解析, 日本機械学会論文集, A 編, **64**–626 (1998), 2583–2589.
- (23) Zbib, H. M., Rhee, M. and Hirth, J. P., 3D simulation of curved dislocations: discretization and long range interactions, *Advances in Engineering Plasticity and its Applications*, eds Abe and T. Tsuta (New York: Elsevier Science), (1996), 15–20.
- (24) van der Giessen, E. and Needleman, A., Discrete dislocation plasticity, *Modeling Simulation Mater. Sci. Eng.*, **3** (1995), 689–735.

関連発表論文・講演論文

関連発表論文

- ▷ 屋代 如月・内藤 正登・富田 佳宏, Ni 基超合金格子状析出相の頂点近傍における転位の発生および運動の分子動力学シミュレーション, 日本機械学会論文集, A 編, (2002), 掲載予定. (第 3 章)
- ▷ 屋代 如月・内藤 正登・富田 佳宏, Ni 基超合金格子状析出相に堆積する刃状転位の分子動力学シミュレーション, 日本機械学会論文集, A 編, (2002), 投稿中. (第 4 章)
- ▷ Kisaragi YASHIRO・Masato NAITO・Yoshihiro TOMITA, Molecular Dynamics Simulation of Dislocation Nucleation and Motion at γ/γ' Interface in Ni-Based Superalloy, International Journal of Mechanical Sciences, (2002), submitted. (第 3 章, 第 4 章)

講演論文

- ▷ 内藤 正登・屋代 如月・富田 佳宏, Ni 基超合金 γ/γ' 界面における変形機構の原子レベル解析, 日本機械学会 2000 年年次大会講演論文集, 00-1, (2000), 29-30.
- ▷ 屋代 如月・内藤 正登・富田 佳宏, Ni 基超合金 γ/γ' 界面における転位の発生・増殖・ピンニングの分子動力学シミュレーション, 第 44 回日本学術会議材料研究連合講演会講演論文集, (2000), 329-330.
- ▷ 屋代 如月・内藤 正登・富田 佳宏, γ' 析出相による転位のピンニングに関する分子動力学シミュレーション, 第 24 回 NCP 研究会・機械の強度と形態研究懇話会シンポジウム講演論文集, (2000), 65-66.

- ▷ 屋代 如月・内藤 正登・富田 佳宏, Ni 基超合金 γ' 析出相近傍の転位の運動に関する分子動力学解析, 日本材料学会 創立 50 周年記念総会・記念学術講演会 (第 6 回分子動力学シンポジウム) 講演論文集, (2001), 273–274 .
- ▷ 内藤 正登・屋代 如月・富田 佳宏, γ' 相を貫通する超転位生成の分子動力学シミュレーション, 日本機械学会 2001 年年次大会講演論文集, 01–1, (2001), 23–24 .
- ▷ 内藤 正登・屋代 如月・富田 佳宏, γ' 相エッジ部における転位挙動に及ぼす界面形状の影響 (分子動力学法による検討), 日本機械学会第 14 回計算力学講演会講演論文集, 01–10, (2001), 429–430 .
- ▷ 屋代 如月・内藤 正登・富田 佳宏, γ' 相析出相頂点の安定性に関する分子動力学解析, 日本機械学会第 14 回計算力学講演会講演論文集, 01–10, (2001), 430–431 .
- ▷ 屋代 如月・内藤 正登・富田 佳宏, Ni 基超合金 γ/γ' 析出構造中の転位の分子動力学シミュレーション, 日本機械学会関西支部 第 77 期定時総会講演会, (2002) .
- ▷ Kisaragi YASHIRO・Masato NAITO・Yoshihiro TOMITA, Molecular Dynamics Simulation on Dislocation Motion in γ/γ' Microstructure of Ni-based Superalloy, USNCTAM14, 14th U.S. National Congress of Theoretical and Applied Mechanics, (2002) .

謝 辞

本研究を遂行するにあたり，終始懇切丁寧な御指導賜りました富田佳宏教授に心より感謝の意を表します．研究を進めるにあたり，研究報告会などにおいて，常に鋭い視点からの貴重な御助言を頂いた安達泰治助教授に深く感謝いたします．研究全般に渡り直接御指導を頂いたのみならず，日頃の研生活において，多くの御助言・御協力いただきました屋代如月助手に深く感謝いたします．また，研究環境づくりに御尽力下さった古宇田由夫技官に心から御礼申し上げます．

さらに本論文作成にあたり御助言，御協力，御討論下さいました比嘉吉一氏(現，大阪大学助手)をはじめとする固体力学研究室の皆様にも深く感謝致します．特に，研究室に配属されて以来，3年間共に研究活動に取り組み，有益な議論を頂いた大穂正史君，河野雄二君，佐藤克也君，澤田幸秀君に感謝いたします．また，同じ研究グループの伊藤智啓君，金井雅之君，山上勝也君には研究活動において多大なご協力をいただきました．御礼申し上げます．

最後に，大学院において研究活動を行うことを理解し，積極的に支援して頂いた家族に，最大限の感謝の意を表します．ありがとうございました．

平成 14 年 2 月

内藤 正登