

「革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造制御に基づく新指導原理の構築」

ハミルトニアンからの材料強度設計：局所応力の第一原理計算に基づく Fe-Si合金の弾性定数のSi濃度依存性の解明

研究機関名：東北大学

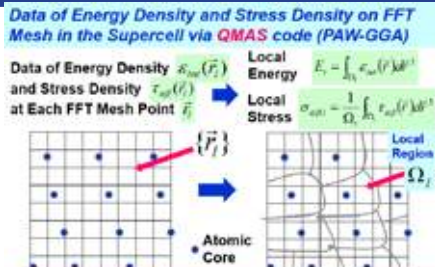
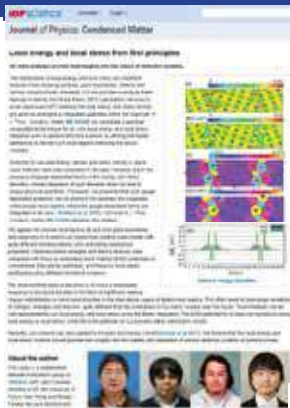
所属名：金属材料研究所

代表研究者：教授 毛利哲夫、 終了 2013年度（平成25年度）

課題担当者：香山正憲（産総研）、陳迎（東北大学）、尾方成信（大阪大学）、渡邊育夢（物質・材料研究機構）

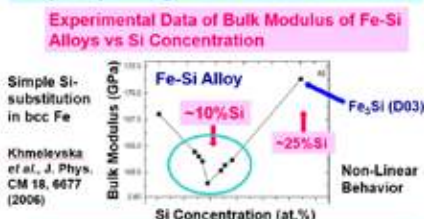
研究・成果概要

局所エネルギー・局所応力の第一原理計算法の開発（産総研）：従来の第一原理計算では、エネルギーや応力はスーパーセル内の積分や平均でしか得られなかった。原子や原子グループのエネルギーや応力を電子挙動に基づき計算する手法の開発・応用を進めている。



セル内のエネルギー密度、応力密度を計算（産総研QMASコード）、それらを原子領域で積分することで、原子毎のエネルギー、応力を求める

Bulk-Modulus Variations of Fe-rich Fe-Si Alloys depending on the Si Concentration



Fe-Si合金の弾性定数（体積弾性率等）がSi濃度に依存して特異に変化する現象の機構を局所応力の第一原理計算を用いて解明する

Ab-Initio Local Elastic Constants: Local Bulk Modulus from Local-Stress Change

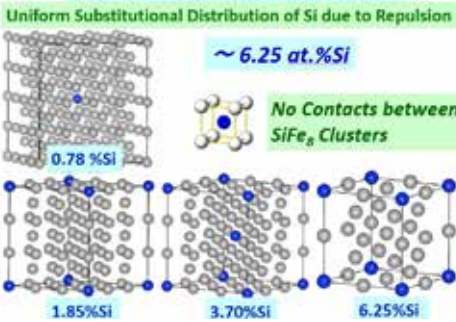
$$B_i = \frac{\sigma_i(+\delta) - \sigma_i(-\delta)}{(\Omega_i(+\delta) - \Omega_i(-\delta)) / \Omega_i^0} \quad \text{Elastic constant: } 2^{\text{nd}} \text{ Derivative of Energy or } 1^{\text{st}} \text{ Derivative of Stress}$$
$$\sigma_i(+\delta) - \sigma_i(-\delta) = \sigma_i = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

Change in Local Volumetric Stresses under Small Volumetric Expanded and Compressive Strains of the Supercell
Local Atomic Volumes (Bader Volumes) in the Supercell under Small Volumetric Strains (+2%, -2%)

$$B = \frac{\sigma(+\delta) - \sigma(-\delta)}{(\Omega(+\delta) - \Omega(-\delta)) / \Omega^0} \quad \text{Cell-Averaged Bulk Modulus of the Supercell by Usual Nielsen-Martin Cell Stress}$$

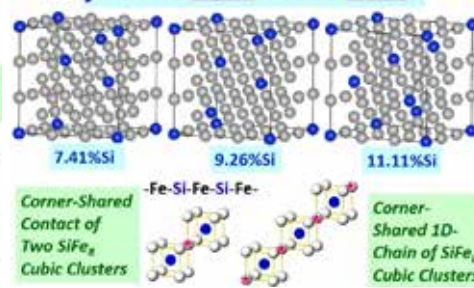
原子や原子集団の局所応力（静水圧）変化 vs 体積変化から、局所体積弾性率を計算する

Atomic Models of Fe-Si Alloys ①



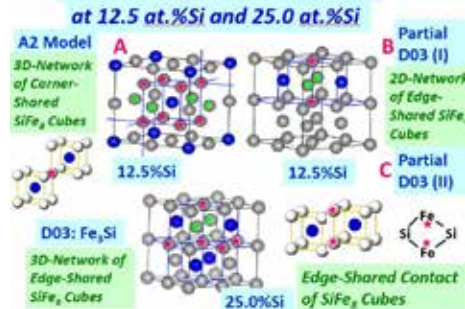
Fe-Si合金スーパーセルモデル①：～6.25at%Si bcc-Feの置換SiをSiFe₈クラスターの配置で分析

Atomic Models of Fe-Si Alloys ②



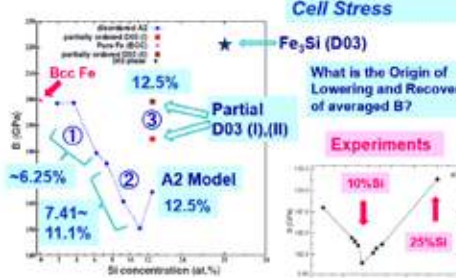
Fe-Si合金スーパーセルモデル②：7～11at%Si SiFe₈がcorner共有contactや一次元鎖で存在

Atomic Models of Fe-Si Alloys ③



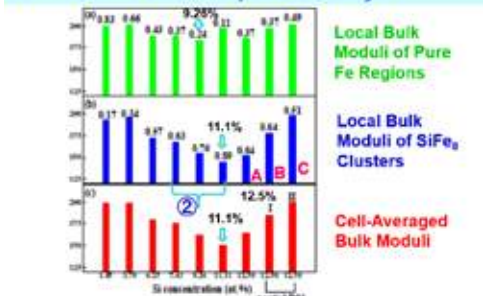
Fe-Si合金スーパーセルモデル③：12.5at%Si SiFe₈がedge共有の二次元・三次元連結で存在

Cell-Averaged Bulk Modulus of Each Supercell of Fe-Si Alloy (Si:0%~12.5%) Via Nielsen-Martin Cell Stress



Fe-Si合金スーパーセル全体の体積弾性率のSi濃度依存性=>実験結果を再現

Local Bulk Modulus of Each Cluster Group (Si-8Fe Clusters and Fe Clusters) in Fe-Si Alloys



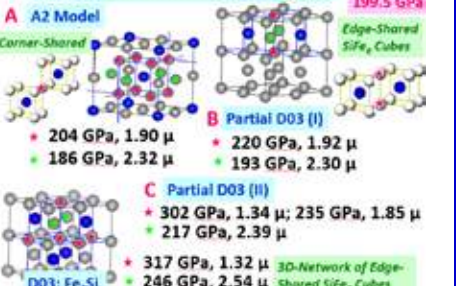
SiFe₈とpure-Feの各領域の局所体積弾性率のSi濃度依存性：SiFe₈領域の変化がメイン

Local Bulk Modulus of Each Atom



7～11at%Siでは、SiFe₈のcontactや一次元鎖が生じ、その部分のSiFe₈領域の軟化が顕著

Local Bulk Modulus of Each Atom



11at%Siを超えるるとSiFe₈のedge連結による二次元・三次元配列が出現、その部分が硬化

まとめ：Fe-Si合金のSi濃度依存の体積弾性率変化（約10at%Siまで軟化、それを超えると急激に硬化）の機構を局所応力に基づく局所体積弾性率計算から解明。Si濃度に依存してSiFe₈クラスター間のcontactや配列が変化。6～11at%Siではcornerを共有したcontactや一次元鎖が生じ、SiFe₈部分が急激に軟化。約11at%Siを超えるとedge共有のより近接したSiFe₈間contactによる二次元・三次元配列が出現、SiFe₈部分が強いsp-d混成で硬化、合金全体の体積弾性率が回復。SiFe₈部分とFe部分の局所体積弾性率を分けて計算することで、SiFe₈間のcontactや配列の仕方が体積弾性率変化の起源であることが明確になった。

産業界への期待・要望

産総研の当該グループ（電池技術研究部門）では、局所エネルギー・局所応力の第一原理計算の計算技術開発（産総研の第一原理計算汎用コードQMASに実装）を進めています。こうした計算を用いた材料研究を、大学や産業界の研究者・技術者に指導し普及する活動（共同研究や技術指導）も進めています。興味のある方はご連絡ください（香山、田中） m-kohyama, swing-tanaka@aist.go.jp