

材料分野における計算科学

松宮 徹

Tooru Matsumiya

新日本製鐵(株) 先端技術研究所
解析科学研究部長

Computational Science in Materials

1 はじめに

材料分野においては、材料プロセス、材料組成・構造、および、材料物性・機能との関係を明らかにすること、また、それらの関係を支配する素過程、現象は何なのかを把握することが重要である。この観点からは、計算科学によって素過程、諸現象をシミュレーションしてこれらの関係を定量的に再現してみ、実験事実と対比して検証しながら、関係を支配する機構を理解し、結果を予測することは、最終的にはプロセスを制御し、材料組成・構造を制御して、目的とする物性・機能を得る方策を示す上で効果的である。また一方、物性・機能の発現はマクロ現象を組み合わせても理解されない場合が多く、その機構の解明のためには原子レベルでの材料の挙動、あるいは、電子構造に立ち戻って考える必要があるが、これらについては実験のみによっては十分な情報が得られず、この点からも計算科学の活用

が大いに期待される。また、原子レベルのシミュレーションや電子構造解析計算からは上述の現象を組み合わせでのシミュレーションに必要な物性値が計算されるので、実験値を補完したり、整合性を確認できる意味からも意義がある。

図1に著者が88年の鉄と鋼において、材料科学・工学への分子動力学の適用に関する研究動向を述べた際に引用した計算モデルのヒエラルキーを示す¹⁾。当時と現在までの間の変化として、個々のモデル階層での計算手法の進歩に加え、2つの階層を組み合わせたハイブリッドな計算手法が進展したことがあげられる。また、計算コストは3桁程下がったことと相まって、大きな計算が可能となって、実用的な問題の解ける範囲が広がっている。そこで、これらの観点から注目される計算科学における代表的な手法とそれらの応用例を紹介したい。ただし、これまでに展望、ないし、解説されたものについてはなるべく重複を避けるため、それらの参照もお願いすることにした¹⁻⁷⁾。

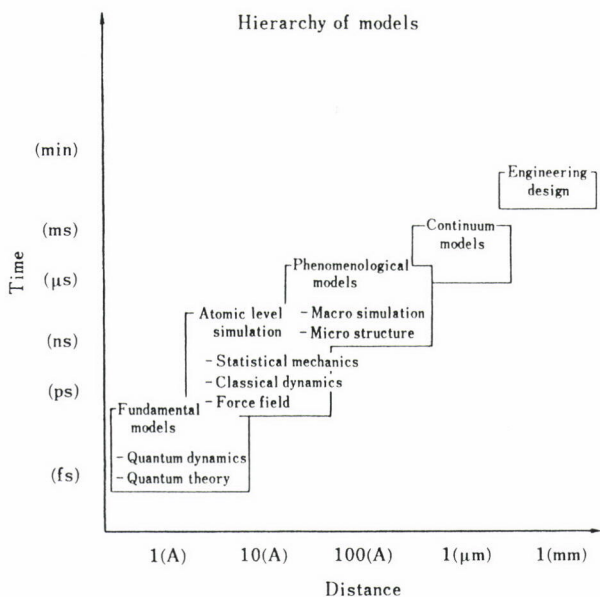


図1 W. Goddard IIIによる計算モデルのヒエラルキー¹⁾

2 計算熱力学

2.1 多元熱力学平衡計算の方法

熱力学平衡計算はずっと昔から行われているが、コンピュータの能力をフルに使って初めて行いうる熱力学をここでは計算熱力学と呼ぶ(計算流体力学に倣う)。計算熱力学については参考文献5)、6)に詳しくは述べているが、一般雑誌ではないので、ここに方法を概説する。すなわち、ある温度、圧力下で平衡状態を計算する方法は、まず各相中の化学種のモル数 n_{ij} を未知数として各相の自由エネルギーを計算し、これらの和をとって系全体の自由エネルギーを式で表わす。

$$G = \sum_i \sum_j^{S_i} \{g_{ij}^0 + RT \ln a_{ij}(n_{i1}, n_{i2}, \dots, n_{isi})\} n_{ij} \quad (1)$$

ここで G ：全自由エネルギー、 p ：相の数、 s_i ：相 i を構成する化学種の数、 g_{ij}^0 ：相 i 中の化学種 j の標準生成自由エネルギー、 n_{ij} ：相 i 中の化学種 j のモル数、 a_{ij} ：相 i 中の化学種 j の活量である。活量は各相の自由エネルギーを熱力学モデルを用いて、組成、温度、圧力の関数として表現して整理されたデータベースを用いて求められる、 n_{ij} の関数である。平衡計算ソフトSOLGASMIX⁸⁾では、相が気相、凝縮相の溶体相、ストイキオメトリックな純化合物相に分けられており、気相中の化学種すなわち成分気体の活量 a_{ij} は n_{ij} から計算されるモル分率に全圧 P を掛けて計算される。ストイキオメトリックな純化合物相では活量は1で g_{ij}^0 はその化合物の生成自由エネルギーである。凝縮相の溶体で元素自体が化学種の合金等の場合は元素のモル分率で活量が計算される。活量基準と標準状態の元素 j との差が g_{ij}^0 として使われる。また、多元酸化物溶体のような化学種が化合物である場合は成分酸化物のモル分率で活量が計算され、 g_{ij}^0 としては、ストイキオメトリックな化合物の場合と同様に、化学種である成分酸化物の構成元素の標準状態からの生成自由エネルギーを用いる。

そして、全ての相に含まれる成分元素のそれぞれの合計モル数を系の組成によって一定に拘束しながら、系全体の自由エネルギー G を n_{ij} に関して最小化する。拘束条件(物質収支)は次式で表される。

$$\sum_i \sum_j^{s_i} \alpha_{ijk} n_{ij} = b_k \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 α_{ijk} ：相 i 中の化学種 j 1モル中に含まれる元素 k のモル数、 b_k ：対象系中の元素 k の総モル数である。例えば、酸素の全量が判っている条件で鋼の脱酸平衡を解析する場合、酸素は溶鋼にも溶けているし、脱酸生成物にも存在する。溶鋼中の酸素は元素が化学種であるから、これに対しては $\alpha_{ijk}=1$ である。脱酸生成物がアルミナとカルシアとの融体とすると、化学種 j がアルミナ Al_2O_3 の場合に対しては i をこの融体、 k を酸素として、 $\alpha_{ijk}=3$ であり、 j がカルシア CaO の場合に対しては $\alpha_{ijk}=1$ となる。また、相としては、この融体が CaO で飽和していて固相の CaO も存在しているとすれば、溶鋼、融体、 CaO 固相についての和をとることになる。

拘束条件付きの G の最小値問題を解くにあたっては、ラグランジュの未定定数法を用いる。この場合ラグランジアンは次式で示される。

$$L = G - \sum_k \lambda_k (b_k - \sum_i \sum_j^{s_i} \alpha_{ijk} n_{ij}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 λ_k ：未定定数、 K ：対象系を構成する全元素の数である。解くべき未知数は n_{ij} および λ_k であり、これらを式(2)に示した拘束条件式と次の最小化の条件式と連立させ

て解く。

$$\partial L / \partial n_{ij} = 0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

未知数の数は n_{ij} の総数と λ_k の総数との和だけあるが、方程式の数も n_{ij} の総数だけ式(4)があり、 λ_k の総数だけ式(2)があるので、これらの値は求められる。SOLGASMIXでは、ニュートン・ラプソン法が用いられているが、他の最小値化法も適用できよう。全体の自由エネルギー G を最小にする n_{ij} が求まると、平衡状態にある各相のモル数および組成が求まる。

2.2 多元熱力学平衡計算の応用

平衡計算を組成、温度を変えて繰り返し計算することによって状態図を描く事ができる。その目的で熱力学データベース、平衡計算機能、結果を図示する機能を併せ持ったソフトも充実してきている⁵⁾(例えばThermo-Calc⁹⁾)。ただし、上述の計算を行うには状態図に現れる各相の持つ自由エネルギーが既知でなければならない。それでは計算がどうして意義があるのかというと、まず、自由エネルギーの関数形として理論的な熱力学モデルに立脚したものを用い、この関数の中に現れる係数を状態図での相境界線をはじめあらゆる熱力学諸量と最も矛盾が少ないように定めると、実験状態図の中の誤りを正す事もでき、また、熱力学モデルに従って実験で得られていない系での平衡関係や、さらに多元系の状態図をある程度合理的に外挿して予測することができることである。さらに、変態界面、析出界面等の反応界面での平衡計算に用いて、相の中の溶質の拡散方程式を解く差分計算と組み合わせて、変態組織や析出の予測が可能となる。拡散律速型固相変態、析出を解析する

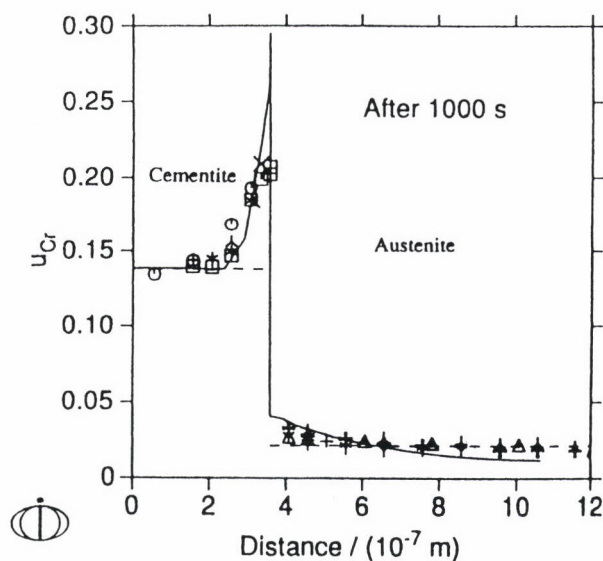


図2 オーステナイト変態時のCrの濃度分布の計算と実測との比較¹⁰⁾

プログラムとしてDICTRA¹⁰⁾が開発されている(図2)。

ステンレス鋼の溶接部における残留 δ 相の分率は溶接部の耐割れ性に大きく影響する。ステンレス鋼は成分に依存して、凝固の様式は初晶が γ 相である様式から δ 相である様式に亘る。 δ 相は温度低下とともに γ 相へと変態する。そこで、筆者らもDICTRAと同様の考え方で、溶接部の組成、溶接条件(加熱条件)で残留する δ 相の割合がどのように変化するかを変態界面での平衡と拡散を方程式を計算する事により解析し、その残留量の予測を行う事ができることを確認している¹¹⁾。

これらは、輸送現象を連続体力学的に解析しながら、ローカルな化学平衡や反応を現象論的モデルで解析する一種のハイブリッドな計算法と見なせる。

3 モンテカルロ法

3.1 モンテカルロ法の活用の意義

材料科学においてモンテカルロ法は大きく2通りの活用方法がある。一つは熱力学平衡状態にある系の統計力学的集団を創出する方法である。この方法では、原子間の相互作用が判ってさえいれば、原子の配列のエントロピーが最大になる統計力学的集団を創出するので、計算の結果としてどんな相が存在しているのかが判る。つまり、計算の前には未知であった相も発見できるのである。もう一つは遷移現象の確率論的シミュレーションの方法としての活用である。例えば、材料の変態組織形成の数学的解析において、組織のサイズ、形態を予測するには、温度、溶質の拡散場の解析に併せて、界面エネルギーを考慮して核形成、成長を解析することが要求される。原子論的な立場からは、次節に述べるように原子一つ一つの動きを計算する分子動力学法により、これらの因子を全て考慮して組織の形成をシミュレーションすることは原理の上では可能であるが、シミュレーションできる空間、時間の制約から、とても現実的な方法とは言えない。一方、素過程の確率論的施行で現象をシミュレーションするモンテカルロ法は、現象内の素過程をどのように選ぶかにより、巨視的なシミュレーションから原子レベルの微視的なシミュレーションまでカバーできるメソスコピックなシミュレーション法として着目される。

3.2 熱力学平衡状態のシミュレーション

Cu-Au 2 元系のシミュレーションを例にとって説明する。この系の面心立方晶の規則相と不規則相の安定領域を調べるため、面心立方構造を持った立方体のシミュレーションセルを用意し、各格子点にCuあるいはAuいずれか

の原子を初期条件として配置させる。次に、各格子点における原子の種類を変更する試行を行う。系全体の持っているエネルギーを E 、Cu、Auの原子数および化学ポテンシャルを n_i 、 μ_i として、この原子変更(A原子からB原子への変更とする)による $E - \sum n_i \mu_i$ の変化が負の場合はこの原子変更を無条件に認め、正の場合には0から1の間に一様に分布する乱数から一つの数 R を無作為に選び、 $R < \exp\{-\Delta(E - \sum n_i \mu_i)/kT\}$ であればこの原子変更を認め、そうでなければ変更を認めず、もとの原子のままにしておく。ここに、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度を表す。この試行を全格子点について行うのを1モンテカルロステップ(MCS)と呼ぶ。

これを何千、何万MCSと繰り返した暁に、系は平衡状態に達する。この時、どの原子配列も $E - \sum n_i \mu_i$ のボルツマン因子に比例する頻度で現れる。すなわち、グランドカノニカル集団を創出している。内部エネルギー E は原子間の相互作用エネルギーから計算するが、詳細は文献7)を参照されたい。以上の計算では、化学ポテンシャルの相対値 $\Delta\mu$ 、温度を入力条件とし、計算結果として組成と原子配列が計算される。温度および $\Delta\mu$ を種々取り替えた条件下で得られた平衡状態をマップ化することにより状態図が描ける。

この方法により、規則合金中の原子配列の他に、表面編析、粒界編析、転位芯周りへの編析、高温超電導酸化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の酸素空孔の配列の酸素ポテンシャルによる変化が調べられている。これらについて詳細は文献1)、3)を参照願いたい。

3.3 再結晶・変態組織形成のシミュレーション

面心立方構造をもったシミュレーションセルを用意し、各格子点ごとにそれが位置する結晶粒の相の種類と結晶方位を識別する整数値を背番号として与える。すなわち、隣接する格子点と同じ背番号を持っているならば、それらの格子点は同じ結晶粒に属していることを意味するし、もし、異なった背番号を持っているならば、それらは異なった結晶粒に属していることになるので、それらの間には結晶粒界または異相界面が存在することを意味する。1 MCSの間

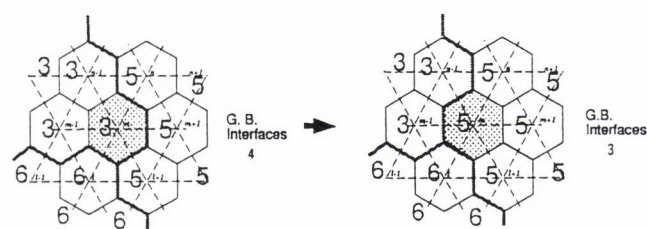


図3 粒成長のモンテカルロシミュレーションにおける格子点の結晶方位変更の試行の概念図⁷⁾

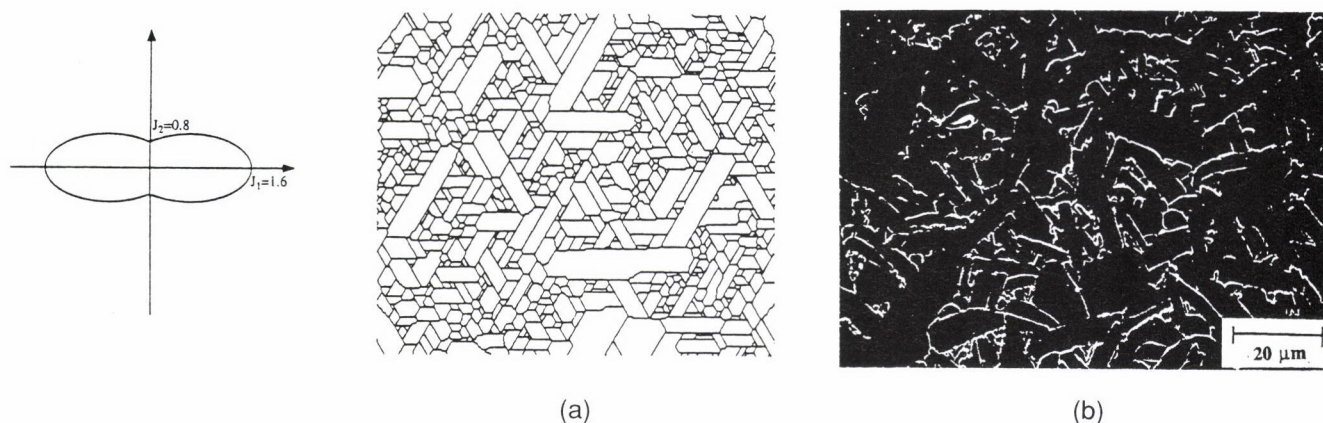


図4 アルミナのマクロ組織の実測(b)とシミュレーション結果(a)の対比¹²⁾
(a)図の左図は計算に用いた界面エネルギーの模式図

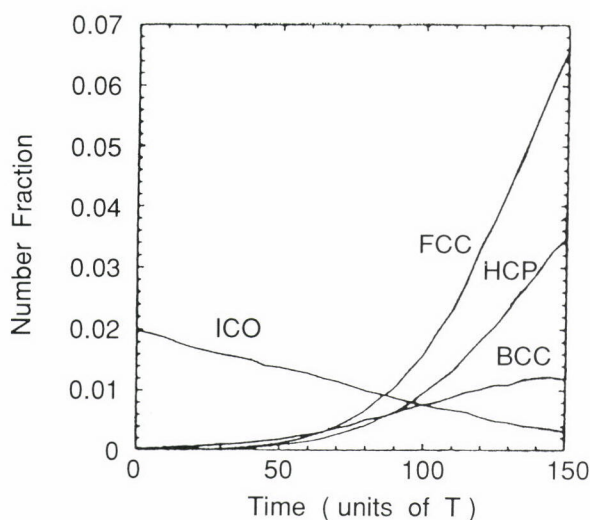


図5 レナードジョーンズ粒子系の過冷融液における結晶核数の時間変化¹³⁾

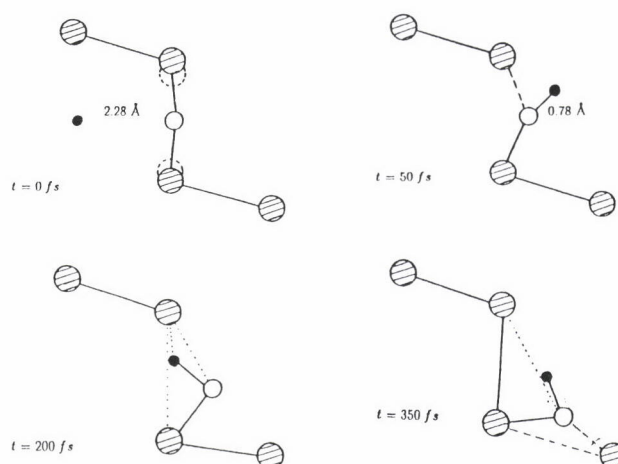


図6 シリコン結晶中の酸素の拡散を助ける水素の挙動¹⁵⁾

に、全ての格子点について、その背番号を他の番号へある確率に従って変更していく。例えば、全ての背番号への変更を候補とし、(5)式に示すそれぞれの背番号への変更の確率に従っていずれかの背番号に変更する(たまたま、変更前の背番号が選ばれることもある)。

$$W_{s_i} = \exp(-\Delta E_{s_i}/kT) / \sum_q \exp(-\Delta E_q/kT) \quad \cdots (5)$$

ここで、 Q は背番号の種類の数。また、図3に示すように格子点 i (図中は m 点)の背番号を変更するときのエネルギーの変化 ΔE は以下の式で計算されるエネルギー E の変化で与えられる。

$$E_i = \sum_j J_{s_i s_j} (1 - \delta_{s_i s_j}) + G_{s_i} \quad \cdots (7)$$

ここで、 s_i 、 s_j は格子点 i およびそれに隣接する格子点 j の背番号を示し、 J は界面エネルギー、 G は格子点の体積に相当する自由エネルギーを表す。

この方法によって、変態、再結晶組織の他に、凝固マクロ組織形成、デンドライ成長、鉄の水中への溶出、分子線エピタキシーによる結晶成長等の解析がなされている。文献3)、7)を参照願いたい。Youngらは粒界エネルギーの方位依存性として、Wulffプロットにおいてカuspが一つ存在するように選択することによって、アルミナの典型的なマクロ組織に類似の組織を再現している(図4)¹²⁾。

4 分子動力学法

4.1 分子動力学法の概要と最近の動向

原子 i に作用する力 F_i に基づき、ニュートンの第2法則に則り加速度 a_i を求め、以下の微分方程式の時間発展を求めるのが分子動力学法の原理である。

$$dv_i/dt = a_i = F_i/m_i \quad \cdots (8)$$

$$dx_i/dt = v_i \quad \cdots (9)$$

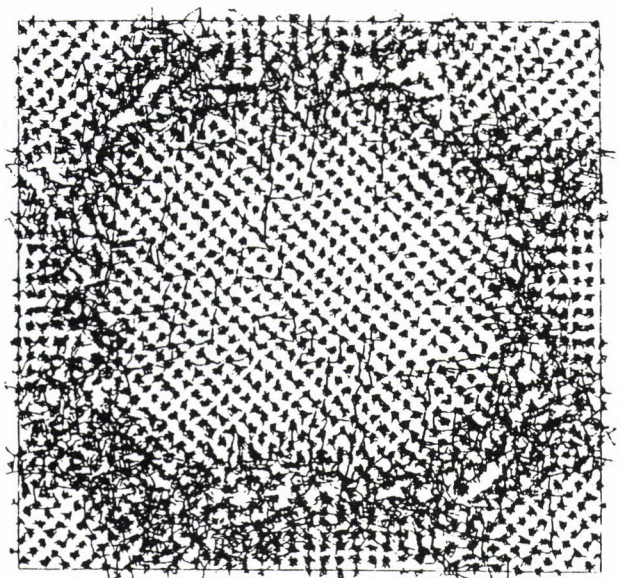


図7 2000Kにおけるジルコニアの分子動力学シミュレーションの10ps.中の酸素の軌跡¹⁶⁾
(粒内に直線的な<100>方向の酸素の動きが見られる。)

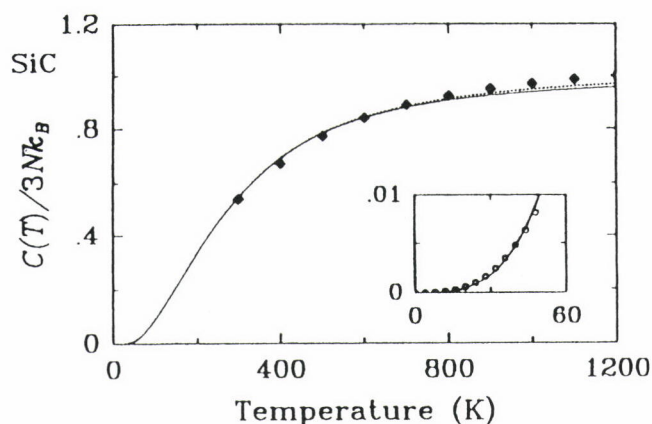


図8 SiCの定積比熱の計算結果¹⁸⁾(高温域の黒四角は実測値)

ここで、 m_i 、 v_i 、および、 x_i は、それぞれ、原子 i の質量、速度ベクトル、および、位置座標ベクトルを表し、 t は時間を表す。具体的には原子の振動周期の100分の1程度、すなわち、 10^{-15} 秒程度の時間刻み Δt を用いて、速度、位置が更新される。

そして、物質のもつ様々な構造、および、原子の運動を起源とする物性が計算される。さらに、各種の動的過程・現象が原子の動きとして計算する事が出来るので、原子ひとつひとつの位置を制御する必要がある素材製造プロセスの解析や、現象の機構解析に力を発揮する¹⁻⁴⁾。電子計算機能力の飛躍的な進歩を背景に、数10万~100万原子の系を取り扱う解析もなされ、融液からの結晶核形成¹³⁾、鉄の亀裂進展、 SiO_2 の破壊と破面構造¹⁴⁾、ベナール対流のシミュレーションがなされ、融液からの最初の結晶核は準結晶にみられる正20面体構造を持つこと、時間が立つに連れ、正20面

体構造の結晶核が減り、面心立方格子や体心立方格子構造の結晶核が増加してくること等の興味深い結果が得られている(図5)¹³⁾。また、次節に述べる経験的なポテンシャルを用いなくて、電子の空間分布の変化も併せて解いて原子に働く力を求める分子動力学法も適用が広まり、結晶欠陥の構造、安定性、結晶表面の欠陥、緩和構造、表面への吸着、拡散過程等の機構解明に適用されている。中でも水素の存在によってシリコン結晶中のSiのボンドセンターにある酸素のSi-O結合が切れるのを助けて、酸素の拡散の活性化過程のエネルギーバリアーが低められ、その拡散係数が著しく大きくなる機構が解明されている(図6)¹⁵⁾。また、固体電解質 ZrO_2 の酸素の高拡散性についても解析が進んでいる(図7)¹⁶⁾。

4.2 第1原理MD法

この方法は原子間ポテンシャルを与えて解く古典的な分子動力学法と次説に述べる電子構造解析のハイブリッドな計算と見なせる。すなわち、原子の位置の変化に応じて波動関数も更新し、電子の空間分布を更新して、原子間に作用する力を電子論に基づいて計算しながら行う分子動力学法である。Car-Parrinello法の開発¹⁷⁾を契機にこの種の計算が飛躍的に進歩した。文献2)、3)に方法および応用例を紹介している。図6に示す計算もこの方法によるものである。図8はKarchらがこの方法で行ったSiCのシミュレーションから比熱を計算したものであるが、古典的分子動力学法による結果と異なって、低温での比熱が正しく計算されている¹⁸⁾。

5 電子構造解析

電子構造解析はシュレディンガーの波動方程式を孤立した分子に対して解く分子軌道計算と単位胞内の原子配列が無限に繰り返されるとして解くバンド計算とによってなされる。前者の場合は分子数が増すほど、後者の場合は単位胞が大きくなるほど計算が困難となる。前者ではバルクの性質を求めるにはバルク中に埋められている原子クラスターを取り出してその電子構造を求めてバルクの性質を予測する。これについてはふえらむに既に展望として説明されているので参照されたい¹⁹⁾。後者の場合は、次式に示す密度範囲数近似での電子の波動方程式、Kohn-Sham方程式を解くものである。

$$\{-(1/2)\Delta + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\} \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad \cdots \cdots (10)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int_{\Omega} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| + \delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] / \delta n(\mathbf{r}) \quad \cdots \cdots (11)$$

ここで、 ϵ_i 、 $\Psi_i(\mathbf{r})$ は固有値とその波動関数、 $n(\mathbf{r})$ は電子密度、 E_{xc} は交換相関エネルギー、 $v(\mathbf{r})$ は原子核が電子に作用するポテンシャル・エネルギーを示す。 Ω はシミュレーション・セルの全領域を意味する。有効ポテンシャル $v_{eff}(\mathbf{r})$ は電子密度 $n(\mathbf{r})$ に依存するので、式(10)を解いて求めた Ψ_i から、占有状態について合計して計算された電子密度が $v_{eff}(\mathbf{r})$ に用いた電子密度とコンシステントである必要がある。詳しくは筆者も白石記念講座で解説しているのでご参照願いたい³⁾。近年の変化としては、基本的には前節の第一原理分子動力学に基づいて、正確な原子構造を求めて電子構造を計算することが可能となって応力下で変形しているバルクの性質、欠陥、表面、界面の性質、現象に関する計算が飛躍的に正確にできるようになっている。

6 おわりに

前報¹⁾から約10年を経て、分子動力学法は電子構造解析とハイブリッド化されて格段に確からしさが向上し、本報告に一部を紹介したように、物性の計算、その発現機構の解明の双方に威力を発揮してきている。その間に、当時希望していた共同研究会活動やプログラム交換機構が我が国にも整備されてきている。例えば、日本機械学会および日本材料学会でも分子動力学分野の委員会が発足して、破壊現象、塑性変形、機械的性質などへの適用の検討が進められている。その中では分子動力学法と有限要素法とのハイブリッド法の改良もなされている。また、計算科学を主体的に取りあげた科学技術振興調整費による“物質・材料設計のための仮想実験技術に関する研究”や、中心の一つとして取りあげた通産省の大型プロジェクト“アトムテクノロジープロジェクト”も出現した。また、QCPEと同様の趣旨から日本でも量子化学計算法を中心にプログラムの交換機構JCPEが発足している。(社)企業研究会でも計算科学による材料設計を指向した研究会が10年間続き、Car-Parrinello法のプログラム開発を行いJCPEに第一バージョンを登録している。計算熱力学についても1986年に日本金属学会ほか5学協会が母体となって合金状態図研究会が発足し、その中の中心的研究対象の一つとして、今日に至って

いる。

参考文献

- 1) 松宮徹：鉄と鋼，74 (1988)，753.
- 2) 松宮徹：材料，40 (1991)，509.
- 3) 松宮徹：第20回白石記念講座，日本鉄鋼協会編，(1991)，13.
- 4) 松宮徹：日本機械学会誌，97 (1994)，454.
- 5) 山田亘：日本金属学会セミナーテキスト“材料開発・設計における状態図の基礎と応用”，(1994)，93.
- 6) 松宮徹：日本金属学会セミナーテキスト“材料創出の熱力学”，(1995)，49.
- 7) 松宮徹：まてりあ，35 (1996)，912.
- 8) G. Eriksson：Chemica Scripta，8 (1975)，100.
- 9) B. Sundman, B. Jansson and J-O. Andersson：CAL-PHAD，9 (1985)，153.
- 10) J. Ågren：J. Phys. Chem. Solids，43 (1982)，385, ISIJ Int.，32 (1992)，291.
- 11) T. Koseki, T. Matsumiya, W. Yamada and T. Ogawa：Metall. Trans. A，25A (1994)，1309.
- 12) W. Young, L-O. Chen and G. L. Messing：Mat. Sci. & Eng. A，195 (1995)，179.
- 13) W. C. Swape and H. C. Andersen：Phys. Rev. B，41 (1990)，7042.
- 14) P. Vashista, A. Nakano, R. K. Kallia and I. Ebbsjoe：J. Non-cryst. Solids，182 (1995)，59.
- 15) S. Estreicher, Y. G. Park and P. A. Fedders：Early Stages of Oxygen Precip. in Silicon, ed. by R. Jones，(1996)，179.
- 16) 小川浩，澤口直哉，若井史博：名古屋技術研究所報告，46 (1997)，135.
- 17) R. Car and M. Parrinello：Phys. Rev. Lett.，55 (1985)，2471.
- 18) K. Karch, P. Pavone, W. Windl, D. Strauch and F. Bechstedt：Int. J. Quant. Chem.，56 (1995)，801.
- 19) 足立裕彦：ふえらむ，2 (1997)，177.

(1997年11月4日受付)