



計算材料科学の現状と将来

—組織形成過程の予測の視点から—

齊藤良行

早稲田大学 理工学部 物質開発工学科 教授

Yoshiyuki Saito

The Present States and Future Aspects of Computational Materials Science
—A Review on a Viewpoint of Modelling for Microstructural Evolutions in Materials—

1 はじめに

10年ほど前には研究室の片隅で行われていたコンピュータによる材料設計が、この数年のあいだに現実の構造材料の生産支援に使われるようになってきた。これはコンピュータハードウェアの発展のみならず、計算材料科学の進展によるところが大きいと思われる。計算材料科学の現状に関して、材料の原子配列などメゾスケールの問題、拡散に支配される析出、相変態時の組織発展、界面移動などマクロスコピックな現象など組織形成過程の予測を例に挙げて、基本的な考え方を紹介し、今後の課題について検討する。材料の組織は複雑な形態、構造を示すが、その形成過程は高々数個の偏微分方程式またはマスター方程式で記述できるであろうという観点に立ち、組織形成過程を統一的に把握することをめざしていることを理解いただければ幸いである。

2 計算材料科学概観 —組織形成過程の予測を中心として—

ハードウェア技術の発展とともに、材料科学分野でのコンピュータシミュレーションの対象も広がり、電子構造設計から構造力学まで多様な研究が行なわれてきたことは周知のとおりである。ひと昔前は夢物語であった第一原理計算も半導体表面や生体高分子などの分野においてはごく標準的なシミュレーション手法になりつつある。

構造材料を考えてみても、材料特性を支配する主要な要因である材料の組織と構造の直接的な予測あるいは材料特性と密接な関係がある物性値の予測が、現在でも一定レベル以上の段階で可能であり、材料特性値との間に成立する関係を念頭におくことにより、注目している特性値の予測・制御が可能となり、材料開発の効率化がはかれ、また

通常的手段よりも高性能の材料の開発が可能となりつつある。一方、多様な側面をもつ材料組織の時間・空間的な変化のモデル化はこれまでの多くの研究者の努力にもかかわらず、依然として困難な問題として残されている。こうした現状をふまえて組織形成過程のコンピュータシミュレーションについて考えてみたい。

コンピュータシミュレーションモデルは、対象とする系の原子数に応じて、ミクロ(原子レベル)、メゾスコピック(中間レベル、組織の構成因子)、マクロ(平均的組織因子)の3つの階層に分けられる。ミクロレベルのシミュレーションを活用したのが物質設計であり、メゾスコピックあるいはマクロなシミュレーションにより、材料設計・材質予測がなされる。

物質設計においては、非経験的な計算が指向され、ポテンシャルを量子力学的に計算し、運動は分子動力学により計算するというCar-Parrinello法に代表される第一原理分子動力学によるシミュレーションが最近各分野で行われるようになった。狭い意味での計算材料科学は第一原理計算を指すことも多い。原子レベル、電子状態まで考慮したミクロモデルによる金属組織・構造の予測は開発途上であるが、特定の現象や特性に注目すると現実の問題でも十分効果を発揮しうが、ミクロモデルから金属材料の構造・組織を予測し、その結果から材料特性を予測するという一貫したシミュレーションは現状ではかなり困難と考えられる。

またマクロモデルにおいても、熱力学を基礎とした解析は、経験的なパラメータを併用することにより、実用材料の設計に大きな力を発揮する。鉄鋼材料の加工熱処理のシミュレーションはその代表的な例である。しかし、構造・組織因子の時空間的な分布に注目した材料設計・シミュレーションに関してはあまり大きな力を発揮できるとは考えられない。

多面性をもつ構造・組織因子の時空間的な変化を記述す

るのに適しているのはメゾスコピックモデルであろう。メゾスコピックモデルによる組織予測には確率論に基づく方法と非線形偏微分方程式による方法と二つのアプローチ法がある。いずれも組織形成に及ぼす幾何学的な要因の効果を記述することが可能であり、シミュレーションにより得られた組織・構造に基づいた比較的現実に近い材料特性の予測ができることから、今後の発展が期待できる。

3 組織形成過程のコンピュータシミュレーション

組織形成過程のコンピュータシミュレーションについて考える。上記のようにこの技術の近年における発展は目を見張るものがあるが、既存技術の最適化を主たる目的とし、また実製造工程での利用の見地から近似や簡易化を行っているため、材料の組織形成の各段階には必ずしもそのまま適用可能とは限らない。モデル化の原点に戻って再構築を行うため、組織形成の基本概念を正しく記述することが必要である。ここでは組織形成の基本的な方程式である非線形拡散方程式とモンテカルロ法に代表されるミクロ・メゾスコピックモデルの確率モデルについてその内容を紹介します、さらにその相互関係について検討する。

問題点を明確にし、さらに議論を簡単にするため、A-B 2元合金を考え、図1に示すように高温単相状態から平衡温度以下にquenchされた状態での組織形成(相分離)を考える。

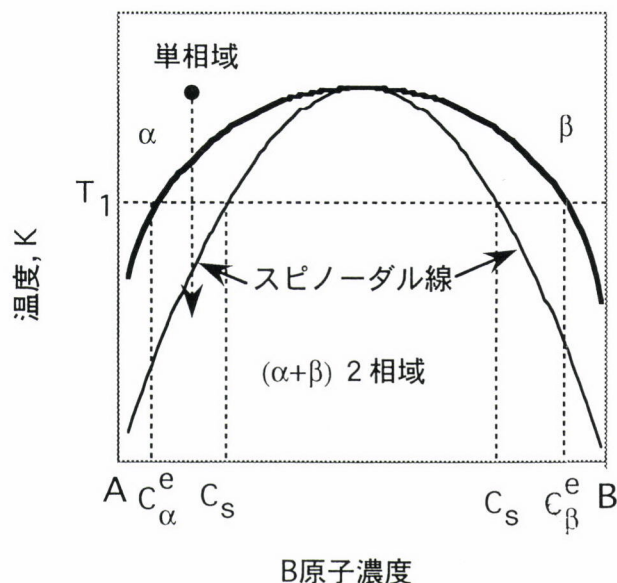


図1 A-B 2元合金における相分離

3.1 相分離過程を記述する非線形偏拡散方程式

空間的な濃度や相の分布とその時間発展を記述するもっとも簡単な方程式であるCahn-Hilliard方程式の導出について復習する。

A-B 2元合金を無秩序状態から急冷するとAとBの構成の異なる2相に分離する。Bの濃度 c の時間発展は以下の式で記述できる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}(c, t) = 0 \quad (1)$$

Onsagerの非可逆過程の熱力学によれば c の流れ J は化学ポテンシャル μ の傾きに比例する¹⁾。

$$\vec{J}(c, t) = -M(c) \nabla \mu(\vec{r}, t) \quad (2)$$

ここで M は易動度である。濃度揺らぎがあるときの化学ポテンシャルを以下のように定義する。

$$\mu = \frac{\delta F}{\delta c(\vec{r})} \quad (3)$$

CahnとHilliard²⁾によれば濃度揺らぎがあるときの自由エネルギー F は以下のように表せるので

$$F = \int_V \left[f_0(c) + \frac{K}{2} (\nabla c)^2 \right] dV \quad (4)$$

化学ポテンシャルは次のように書くことができる。ここで $f_0(c)$ は局所的な濃度に依存する自由エネルギーであり、 K は濃度勾配を表す定数である。

$$\mu(\vec{r}, t) = \frac{\partial f_0}{\partial c} - K \nabla^2 c \quad (5)$$

易動度の位置依存性はないとすれば、 c の時間発展を記述するCahn-Hilliard方程式が得られる。

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = M(c) \nabla^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial c} - K \nabla^2 c \right) \quad (6)$$

(6)式を差分化することにより合金中の濃度プロファイルの時間変化を予測することができる。

3.2 モンテカルロ法による相分離のシミュレーション³⁻⁶⁾

モンテカルロ法は、複雑な構造・組織の変化を単純なモデルで記述できることから、固体材料の内部組織形成過程の詳細なシミュレーションを行うための有力な手段のひとつとして活用されている。

3.2.1 モンテカルロ法のアルゴリズム

モンテカルロ法はシミュレーションの対象となる材料を格子点と呼ばれる離散化された点の集合と考え、各格子点に割り当てられたスピン変数と呼ばれる状態変数の変化を確率過程論に基づき計算する方法である。メトロポリスにより考案された効率的な格子点配置のサンプリング法は重みつきサンプリング法と呼ばれている⁴⁾。この場合、各サン

リングは独立ではなく、マルコフ過程を介して格子点の配置の時間的な変化を予測する。マルコフ過程では $t=i+1$ における配置 s_{i+1} は $t=i$ の配置 s_i の情報のみにより決定される。 s_i から s_{i+1} への条件付き遷移確率を $W(s_i, s_{i+1})$ とする。M回のサンプリングにより以下の式で記述される平衡分布 $\rho_{ed}(s)$ に達するよう $W(s, s')$ を決定する。

$$\rho_{ed}(s) = \exp[-E(s)/k_B T]/Z \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで E は系の内部エネルギー、 Z は分配関数である。

詳細釣り合い条件を満足するための十分条件は以下の式で与えられる。

$$\rho_{ed}(s) W(s, s') = \rho_{ed}(s') W(s', s) \quad \dots\dots\dots (8)$$

よく使われる確率関数として以下の2つの場合がある。

(a) メトロポリス法⁴⁾

$$W(s, s') = \exp(-\Delta E/k_B T), \text{ if } \Delta E > 0 \quad \dots\dots\dots (9.a) \\ = 1 \quad \text{otherwise} \quad \dots\dots\dots (9.b)$$

(b) 対称解⁵⁾

$$W(s, s') = \exp(-\Delta E/k_B T) / [1 + \exp(-\Delta E/k_B T)] \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで ΔE は s から s' への配置の変化に伴う自由エネルギーの変化を表す。以下に示すマスター方程式を用いることにより系の時間変化を記述することができる⁶⁾。時間依存する遷移確率を $\rho(s, t)$ とすると、 $\rho(s, t)$ はマルコフ型のマスター方程式

$$\frac{d\rho(s, t)}{dt} = \sum_{s'} \rho(s', t) W(s', s) - \sum_s \rho(s, t) W(s, s') \quad \dots\dots\dots (11)$$

を満足する。(11)式を用いることにより組織の時空間的な変化を研究することができる。

3.2.2 シミュレーションモデル

モンテカルロ法による動的過程をシミュレートする場合には、その現象の素過程を考え、その素過程が起こる頻度に合わせて試行を行う。試行が実行される確率は試行の前後のエネルギー変化を ΔE として $\exp(-\Delta E/k_B T)$ で与えられる。

モンテカルロ法による組織変化のシミュレーションの手順は以下のとおりである。

- (1) 結晶中の原子を離散化した格子点に対応させる。
- (2) 原子間の相互作用エネルギーは、原子の種類と原子間の距離(r)のみの関数で記述できると仮定し(Lennard-Jones 2体ポテンシャル)、原子間エネルギーを計算する。 i 原子と j 原子間の原子間ポテンシャル $e_{ij}(r)$ は以下の式で記述できる。

$$e_{ij}(r) = e_{ij}^0 [(r_{ij}/r)^8 - 2(r_{ij}/r)^4] \quad \dots\dots\dots (12)$$

r_{ij} は i - j 原子間ポテンシャルが最小になる原子間距離であり、 $-e_{ij}^0$ が最小エネルギーとなる。

- (3) 原子配列の時間変化の確率を上記の相互作用エネル

ギーの関数として求め、組織変化を以下の手続き(メトロポリス法⁴⁾)により予測する。

- (a) 適当な初期配置を与える。
- (b) 試行を行う格子点を選択する。
- (c) 選択された格子点と任意の最隣接原子との位置を変えたものを仮の新しい原子配置(試行配置)とする。
- (d) 原子配置の変化に伴うエネルギー変化 ΔE を計算する。
- (e) 新しいスピン配置が採用される確率 W を以下の式により計算する。

$$W = \exp(-\Delta E/k_B T) / [1 + \exp(-\Delta E/k_B T)] \quad \dots\dots\dots (13)$$

(b)-(d)のステップを繰り返すことにより、組織変化のシミュレーションを行う。

3.3 Fe-Cr 2元合金の相分離過程のコンピュータシミュレーション

Fe-30mass.%Cr 2元合金を例にとり、上記に述べた二つの方法により相分離過程をシミュレートした。図2はCahn-Hilliard方程式を数値的に解くことにより求めた748KにおけるCr濃度プロファイルの時間変化を示す。時間とともに相分離が進行し、Cr濃度は200時間後には約5 nmの周期の変調構造を示す。

同一条件でのモンテカルロシミュレーション結果を図3に示す⁷⁾。格子数 100^3 の体心立方格子で周期境界条件を用いて計算を行った。図中に示したのは(100)面の原子配列であり、白い部分がCr原子のクラスターを示す。表示領域は約 25nm^2 である。時間とともにCr-rich相、Fe-rich相が明確になり、相分離が進行していることがわかる。得られた変調構造の周期は図2とほぼ一致し、二つのアプローチがともに有効であり、またそれぞれ離散的な原子配列と連続的な濃度分布の予測が可能であり、互いに相補的な関係にあることが示唆される。

3.4 モンテカルロ法のマスター方程式と非線形拡散方程式との関係

離散的な原子配列を記述するマスター方程式とマクロな現象を記述する非線形拡散方程式は本来、無関係ではなく、両者は同じ現象を違った面からとらえているという観点に立ち、相互関係を明確にするとともに、相補的な現象の理解に努める(詳細な議論は文献8)参照)。

簡単のためA-B 2元合金を考える。ここで問題となるのは現象論的なモデルであるから、個々の原子に注目するより粗視化された(coarse-grained)セル間の相互作用に注目する。(11)式の成分配置を粗視化された濃度とすると、以下の運動方程式が得られる。

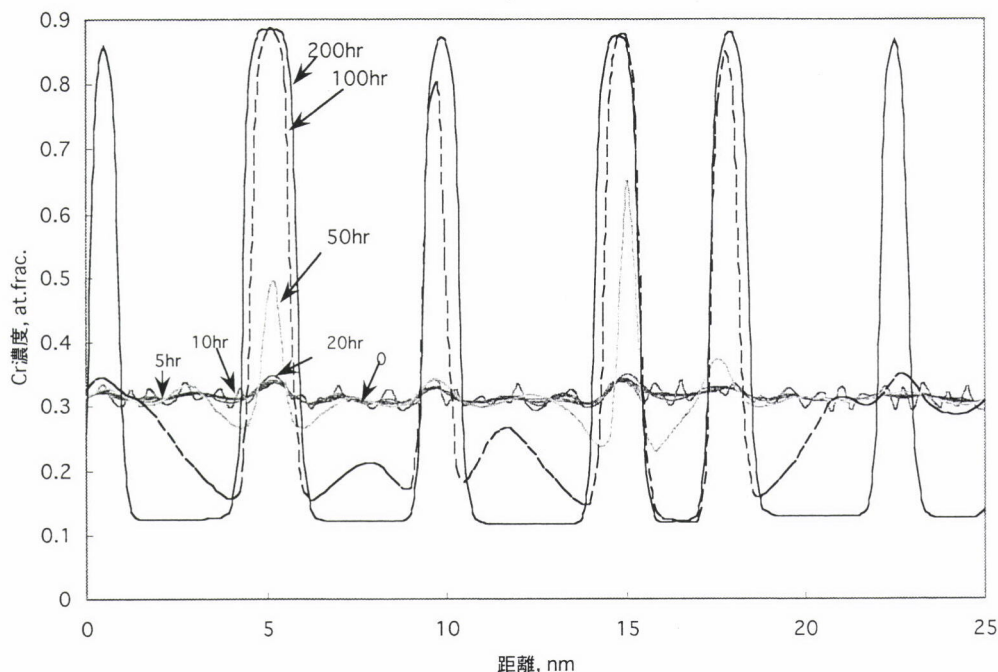


図2 Fe-30mass.%Cr 2元合金の濃度プロファイルの時間変化(748K)

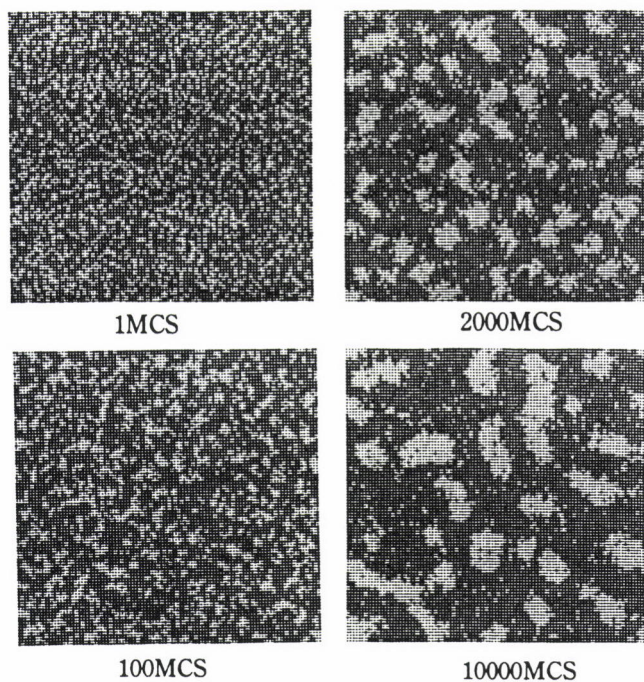


図3 モンテカルロ法によるFe-30mass.%Cr 2元合金の原子配列の時間変化のシミュレーション(748K)

$$\frac{\partial \rho(\{c\}, t)}{\partial t} = \sum_{\{c_a\}} [W(\{c\}, \{c'\}) \rho(\{c'\}, t) - W(\{c'\}, \{c\}) \rho(\{c\}, t)] \quad (14)$$

ここで、 $\rho(\{c\}, t)$ は確率密度関数、 $\{c\} = (c_1, c_2, \dots, c_M)$ はセルの成分配置、 $W(\{c\}, \{c'\})$ は $\{c'\}$ から $\{c\}$ への遷移確率を示す。現象はマルコフ過程であると考え。また

$\rho(\{c\}, t)$ は以下の規格化条件を満足する。

$$\sum_{\{c_a\}} \rho(\{c\}, t) = 1 \quad (15)$$

保存系を考える。 C_a のセルの濃度が $C'_a = C_a + \varepsilon$ に変化したとすると最近接のセルの一つである $C_{a'}$ の濃度が $C_{a'} = C_{a'} - \varepsilon$ に変化しその他のセルの濃度は変化しない。結果として $W(\{c'\}, \{c\})$ は以下のように記述できる。

$$W(\{c'\}, \{c\}) = \frac{1}{2} \sum_{a, a'} \prod_{\beta \neq a, a'} \delta(c'_\beta - c_\beta) D_{a, a'} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \cdot$$

$$R(\{c'\}, \{c\}) \delta(C'_a - C_a - \varepsilon) \delta(C'_{a'} - C_{a'} + \varepsilon) \cdots (16)$$

ここで $D_{aa'}$ は a と a' が最近接であるとき1であり、他の場合には0である。 $\delta(x)$ は δ 関数である。また $R(\{c'\}, \{c\})$ は $\{c'\} \rightarrow \{c\}$ への反応速度に相当する。

定常状態での確率密度： $\rho_e(\{c\})$ は $\frac{\partial \rho_e(\{c\})}{\partial t} = 0$ を満足する。ここで成立する詳細釣り合い方程式：

$$W(\{c\}, \{c'\}) \rho_e(\{c\}) - W(\{c'\}, \{c\}) \rho_e(\{c'\}) = 0 \text{ と}$$

$\rho_e \propto \exp[F\{c\}/k_B T]$ より以下の関係を得る。

$$\frac{W(\{c\}, \{c'\})}{W(\{c'\}, \{c\})} = \frac{\rho_e(\{c\})}{\rho_e(\{c'\})} = \exp\left[\frac{F\{c\} - F\{c'\}}{k_B T}\right] \quad (17)$$

$$W(\{c'\}, \{c\}) = \exp\left\{\frac{1}{2k_B T} [F\{c\} - F\{c'\}]\right\} \mathcal{Q}(\{c'\}, \{c\}) \quad (18.a)$$

$$W(\{c'\}, \{c\}) = \exp\left\{-\frac{1}{2k_B T} [F\{c\} - F\{c'\}]\right\} \mathcal{Q}(\{c\}, \{c'\}) \quad (18.b)$$

ここで $F\{c\}$ は粗視化された自由エネルギー汎関数である。 $\Omega(\{c'\},\{c\})=\Omega(\{c\},\{c'\})$ とすると (18.a) の $\{c'\}$ と $\{c\}$ を交換することにより (18.b) 式が得られる。

W は ε のみに依存し、 $\varepsilon=0$ に鋭いピークをもつ対称関数である。原子のジャンプ頻度 Γ を以下のように定義する。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^2 \Omega(\varepsilon) d\varepsilon = N_c^{-(1+2/d)} \Gamma \dots \dots \dots (19)$$

ここで d は次元、 N_c はセル中の原子の数、 Γ は現象論的な適応係数である。上記の結果より

$$\frac{\partial \rho(\{c\}, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{a,a'} D_{a,a'} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon^2 \cdot \Omega \left\{ \exp \left(\frac{\Delta F}{2k_B T} \right) \right. \\ \left. \rho(c_a + \varepsilon, c_a, -\varepsilon) - \exp \left(-\frac{\Delta F}{2k_B T} \right) \rho(c_a, c_a, \varepsilon) \right\} \dots (20)$$

ここで $\Delta F \equiv F\{(c_a + \varepsilon, c_a, -\varepsilon)\} - F\{(c_a, c_a, \varepsilon)\}$, $\sum'$ は $\beta \neq \alpha$ or α' のとき $c_\beta c_{\beta'}$ において和を求めることを示す。 ε が小さく、また $\Delta F \ll 1$ であるから以下の式が成立する。

$$\frac{\partial \rho(\{c\}, t)}{\partial t} = \frac{1}{2N_c^{1+2/d}} \frac{\partial}{\partial c_a} \left[\frac{1}{k_B T} \left(2d \frac{\partial F}{\partial c_a} - \sum_{\langle a, a' \rangle} \frac{\partial F}{\partial c_{a'}} \right) \right. \\ \left. + \left(2d \frac{\partial \rho}{\partial c_a} - \sum_{\langle a, a' \rangle} \frac{\partial \rho}{\partial c_{a'}} \right) \right] \dots \dots \dots (21)$$

(21) 式の $\sum_{\langle a, a' \rangle}$ を変形すると以下のFokker-Planck方程式が得られる。

$$\frac{\partial \rho(\{c\}, t)}{\partial t} = - \sum_a \frac{\partial J_a(\{c\}, t)}{\partial c_a} \dots \dots \dots (22.a)$$

$$J_a(\{c\}, t) = \sum_\beta \Gamma_{a\beta} \left[\frac{1}{k_B T} \rho(\{c\}, t) \frac{\partial F}{\partial c_\beta} + \frac{\partial \rho(\{c\}, t)}{\partial c_\beta} \right] \dots (22.b)$$

ここで $\Gamma_{a\beta} = \frac{1}{2N_c^{(1+2/d)}} \left[2d\delta_{a\beta} - \sum_{\langle a, a' \rangle} \delta_{a'\beta} \right]$ である。

濃度 $\{c\}$ の変化に注目し、成分 i の統計的平均を $\bar{c}_i = \int dc_i \rho$ とおき $\bar{c}_i$ の時間的な発展を考える。上記の式を用いて $d\bar{c}_i/dt$ を計算するとCahn-Hilliard方程式が得られる。また $W(\{c\},\{c'\})$ の形をかえることによりFokker-Planck方程式とSmolukowski方程式を結合した核形成・成長を同時に取り扱える非線形発展方程式が導出できる。

マスター方程式はモンテカルロ法の基本方程式であり、方程式中の遷移確率は原子間の相互作用から求められる。一方非線形発展方程式の係数は拡散係数などマクロな物性値を含む。またそれぞれの方程式の各項を対応させることによりミクロ・メゾ的な観点とマクロな観点を対応づけることができる。

現在このアプローチはまだ未完成であるが、上記に加えて、非線形発展方程式そのものの性質をも検討することにより、組織形成にさらに見通しのよい考え方が得られることが期待される。

上記のように、モンテカルロ法は比較的簡単な手順によりシミュレートできる可能性をもっており、また非線形拡散方程式に基づく巨視的なシミュレーションとの併用により、組織形成過程および構造の理解をさらに深めることが重要である。

4 おわりに—コンピュータシミュレーションを超えて

私見によれば、現在の計算材料科学がめざしているのは、より厳密に、より正確に、より現実に近い現象のシミュレーションであろう。仮想実験により、完全な実験の代替ができれば最終的な目標が達成されることになる。これは今後のコンピュータ技術の発展を考慮しても当分の間は困難なことのようには思えるが、画期的なハードウェア技術やアルゴリズムの開発により、意外と早く実現するかもしれない。そのことにより材料開発の効率化や、高機能の材料の設計が可能になることは間違いないが、果たしてわれわれの現象に対する認識のレベルが質的に向上するだろうかという疑問が生まれてくる。無数の実験を重ねても、そこから現象の本質をつかむ視点がなければ、新しい自然認識は生まれてこないように思う。計算材料科学の発展により、現象の観察や理論的な検討の重要性が減ずるように思われる傾向があることを筆者は危惧している。より正確な、より現実に近い情報が得られるようになればなるほど、より多様な視点から現象をとらえ、より深い認識をすることが必要であることを強調し、拙稿を終えたい。

参考文献

- 1) S. R. de Groot and P. Mazur: Non-Equilibrium Thermodynamics, Dover, New York, (1984)
- 2) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: J. Chem. Phys. 28 (1959), 258.
- 3) Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, 2nd edition, ed. by K. Binder, Springer Verlag, Berlin, (1986)
- 4) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, N. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller: J. Chem. Phys. 21 (1953), 1098.
- 5) R. J. Glauber: J. Math. Phys. 4 (1963), 294.
- 6) D. W. Heermann: Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, Springer Verlag, Berlin, (1986)
- 7) 吉村 剛, 今中拓一, 齊藤良行: 非破壊検査, 46 (1997), 191.
- 8) J. S. Langer: Ann. Phys. (N. Y.), 65 (1971), 53.

(1998年9月29日受付)