

# 計算材料科学の進展

**Recent Advances in Computational Materials Science** 

小野寺秀博 Hidehiro Onodera

(独) 物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター センター長

## しまえがき

近年の電子計算機、情報処理技術の発達は目覚ましいもの がある。現在、世界最大規模のスーパーコンピュータである 「地球シミュレータ」は、ピーク演算性能40テラフロプス (一秒間に40兆回の浮動小数点演算)であり、2010年にはペ タフロプス (テラフロプスの1000倍)時代へ突入する兆しが ある。また、情報処理技術の発達も著しく、ネットワーク技 術を用いて、各地に分散する計算機資源を有効に活用するグ リッド計算技術の研究開発が行われている。このような計算 機の発展を背景にして、計算科学シミュレーション技術は大 規模化・高精度化を押し進め、単純な原子・分子や単結晶の シミュレーションから複雑な多数原子系のナノスケール構造 のシミュレーションへと、その視野を広げつつあり、物質・ 材料分野における計算科学手法の有効性、必要性は益々大き なものとなって来た。

近年の材料に対するより高度でより先進的な機能や特性に 対する要請に応えるには、物質や材料の本質に関するより深 い理解が不可欠であり、電子状態のレベルから実用的なバル ク材料のレベルに至る幅広い領域にわたる材料の構造と性質 に関する解明が重要な研究課題となっている。計算科学手法 は対象となる物質のサイズと現象の時間スケールでみて、図 1に示すように大まかに分類される。電子状態のレベルを対 象とする第一原理計算、原子や分子の集団運動を扱う分子動 力学法 (MD) やモンテカルロシミュレーション (MC)、実 用的なバルク材料のレベルを対象とする有限要素法 (FEM) や統計熱力学計算、ミクロとマクロの中間でその間を繋ぐメ ゾスケールを扱うPhase-field法、セルオートマトン法など である。

計算科学は材料設計研究の基盤技術として、主に以下の2 点で期待が大きいと考えられる。一つは、量子力学に基づき 少ない仮定の下で行える第一原理手法による物性の本質的 な理解とこれまでにない新奇な特性の探索であり、もう一つ は経験的な原子間ポテンシャルを用いた粒子シミュレーショ ンや統計熱力学計算を活用した材料組織や特性の設計に基づ く、従来の試行錯誤手法に代わる効率的な材料研究や材料開 発である。物性の本質的な理解を得るという目的では特定の 研究分野に限らず広範な分野で必要とされているが、特に、 近年最も期待される科学技術分野であるナノテクノロジー、 ITでは実験的な検証や予測が困難なために、更に一層の計 算科学の貢献が必要とされている。

日本鉄鋼協会で策定された鉄鋼科学技術戦略ロードマッ プ<sup>1)</sup>の中で、計算材料科学も重点分野として取り上げられ、 特に1)ナノ析出物制御、2)加工中の材質・組織変化の予測、 3)変形破壊のミクロ機構解明、モデル化、4)材料特性局限 化のための組織制御、5)連続冷却過程におけるミクロ組織 形成のモデル化、6)機械的性質、磁気特性等の機能特性の 予測、等について、計算科学手法によるアプローチへの強い 期待が示されている。そのため、「組織形成のシミュレーシ ョン」と「特性発現のシミュレーション」を両輪とした研究 開発を進めて、「組織と特性の一環予測システム」の実現を





9

指針としている。

鉄鋼材料の場合、組織形成や特性発現に関与する構成相や 相変態、析出等の数と種類が極めて多岐にわたっているため、 その全ての素過程を理論的な計算科学シミュレーションで予 測することは特に難しい。しかし、平衡状態の熱力学計算手 法の発展、データベースの整備、動力学解析手法の進歩、ミ クロとマクロを結ぶマルチスケール解析手法の進歩など、近 年の計算科学の進展はめざましく、複雑な鉄鋼材料において も組織や特性の予測を可能とすることが現実味を帯びてきて いる。本稿では、鉄鋼材料の製造段階から製品に至るまでの ナノ・ミクロ・メゾ・マクロスケール組織に基づいた材質予 測技術の観点から、計算材料科学手法の進展について、でき る限り鉄鋼材料に焦点を当てて紹介する。

#### **2** 第一原理計算

様々な物性の起源を本質的に理解し、さらに予測までを行 うためには、量子力学の基礎理論に基づき少ない仮定のもと で行える第一原理手法が不可欠である。量子力学の支配方程 式であるシュレンディンガー方程式を正確に解いて、原子の 種類だけから電子構造を求め、様々な物性を予測する計算を 第一原理計算と呼んでいる(表1参照)。高い精度を必要とし た膨大な計算を要するため適用範囲は極めて限定されてきた が、線形化法<sup>2)</sup>や擬ポテンシャル法<sup>3)</sup>の開発で、数百~数千 個程度の多原子系のバンド計算が可能となってきた。また、 Car-Parrinello法<sup>4)</sup>は第一原理分子動力学法を可能とした。 このような手法の高度化と計算機性能の向上により、第一原 理手法による物質の構造や現象の理解が可能となりつつあ る。

また、各研究グループで開発されたソフトウェアが公開さ れており、ウィーン大学のVASP<sup>5)</sup>など世界的に広く使用さ れている。ケンブリッジ大学で開発された第一原理分子動力 学計算法のソフトウェアパッケージCASTEP<sup>6)</sup>は、別名で商 用ソフトとしても売り出されており、専門家でなくとも第一 原理計算を行うことは可能な時代となりつつある。しかし、 鉄の安定相がbcc相となることが計算可能となったのは比較 的最近であり、1990年頃、Generalized Gradient Approximation (GGA) 近似理論<sup>7)</sup>が出されてからである。局所密度 近似理論 (Local Density Approximation (LDA))<sup>8)</sup>では、電 子密度の効果を全て一様なものとしている。これに対して、 密度勾配を考慮したGGA補正を施すことにより、鉄の強磁 性bcc相が安定状態として計算できるようになった<sup>9)</sup>。

WuとFreeman<sup>10,11</sup>はFLAPW法により鉄の粒界脆化に及 ぼす不純物元素の影響について一連の研究を行った。粒界の 結合力に及ぼす不純物元素の効果は粒界の偏析エネルギー (DEb)と表面偏析エネルギー(DEs)の差で表され、Pは 0.79と正で脆化傾向であるのに対し、Cは-0.61、Bはほぼ 0であり(非磁性の場合は-0.38で負)、粒界結合力をやや強 化する傾向があることを明らかにした。不純物元素の粒界偏 析によりこの原因は、CとBは粒界に偏析して強固なC-Fe やB-Fe結合を作るのに対して、Pは強固なP-Fe結合を作 らないためであることを明らかにした。

| スケール    | 電子スケール       | 原子、分子          |               | ナノーメゾスケール            | マクロスケール       |             |
|---------|--------------|----------------|---------------|----------------------|---------------|-------------|
| 手法      | 第一原理計算       | 分子動力学法         | モンテカルロ法       | フェーズフィールド法           | 有限要素法         | 統計熱力学計算     |
|         | 量子論に基づいて、シュレ | 経験的ポテンシャル (L-J | 原子間相互作用、又は    | Ginzburg-Landau モデルに | 全体を有限な微小要素に分  | 統計熱力学モデルによる |
|         | ジンガー方程式を種々の仮 | EAM 等)による原子間相互 | 様々なモデルに基づくエネ  | 基づいて、界面移動のダイ         | 割し、要素間の連続条件を  | 相平衡計算。      |
| 理論と     | 定のもとに解いて、電子状 | 作用を用いて、ニュートンの  | ルギー状態記述を用いて、  | ナミクスを系のエネルギー         | 考慮して全体挙動を解析。  |             |
| 方法      | 態を計算。        | 運動方程式に基づいて、    | 確率過程に基づく、原子集  | 極小化への時間発展として         | 対象により、連続体力学、  |             |
|         |              | 個々の原子と集団運動を    | 団の揺らぎ、緩和過程を解  | 解析。                  | 流体力学、熱力学、電磁気  |             |
|         |              | 解析。            | 析。            |                      | 学等の理論に基づく。    |             |
| 出力      | 電子分布、エネルギー、平 | 原子の空間配置、運動エネ   | 原子の空間配置、運動エネ  | 濃度や規則度等の様々なフ         | 応力、変形、温度、流速、磁 | 自由エネルギー、エンタ |
|         | 衡原子間距離、結合力。  | ルギー、時間変化。      | ルギー、時間変化。     | ェーズフィールド変数の空間        | 化、電圧等の解析対象量の  | ルピー、比熱、活量等、 |
|         |              |                |               | 分布と時間変化。             | 空間分布。         | 種々の熱力学量。    |
|         | 電気的、磁気的、光学的、 | 凝固、溶解、拡散相変態、   | 凝固、溶解、拡散相変態、  | 凝固、溶解、拡散相変態、         | 建物や構造物の弾塑性解   | 平衡状態図計算、表面、 |
|         | 力学的性質、吸着、酸化等 | マルテンサイト変態、核生   | マルテンサイト変態、核生  | マルテンサイト変態、変形、        | 析、電熱解析、流体解析、  | 界面エネルギー、変態・ |
| 用途      | 表面関連現象、触媒反応  | 成、成長、変形、破壊、再   | 成、成長、変形、破壊、再  | 再結晶、及び各素過程を組         | 電場解析、磁場解析     | 析出の駆動力      |
|         |              | 結晶、摩擦、磨耗       | 結晶            | み合わせた組織掲載過程          |               |             |
|         |              |                |               | の動的解析                |               |             |
| 各 ス ケ ー | 高精度化、時間と空間の大 | 信頼性の高い原子間ポテン   | ノシャルの開発、時間と空間 | 複数のメカニズムの競合、         | インプットパラメータデータ | データベースの充実、モ |
| ロ へ ノ   | 規模化(現在数百~数千  | の大規模化(現在最高で1   | 億原子程度)、マルチスケー | マルチスケール化             | ベース充実、マルチスケー  | デルの高度化、準安定相 |
| 発課題     | 原子)、マルチスケール化 | ル化             |               |                      | ル化            | の評価         |

表1 計算材料科学手法

最近のトピックスとしてTateyamaとOhno<sup>12,13)</sup>による bcc鉄の水素脆化に関するモデリング提案がある。bcc鉄中 の水素と空孔の相互作用について第一原理計算を行った結 果、図2に示す水素2原子と空孔1個のクラスターが最安定 構造であることがわかった。さらに、このクラスターは、 (100) あるいは (110) 面に平面的にクラスター化する方が塊 状のクラスターを形成するのに比べて安定なことが明らかに された。bcc鉄のへき開破壊の核となることが容易に予想さ れる。

現実の問題を解決するためには、シミュレーション技術の 大規模化、高速化、複合化が不可欠であり、ミクロ、メソ、 マクロなど様々なスケールでの解析手法を融合したマルチス ケール大規模シミュレーション技術の開発が進められてい る。図3は、タイトバインディング法による量子計算(キレ ツ先端の暗灰色)と古典分子動力学法(黒)を融合させた量 子古典融合手法を開発し、シリコン(Si)のキレツ進展挙動 の解析に適用した例である。実験的にはキレツの進展が起こ る応力条件下においても、古典分子動力学法ではキレツの進







図3 マルチスケール手法によるSiの亀裂進展挙動の解析 亀裂先端の暗灰色部分は量子計算領域、つづく黒色は古典的分 子動力学計算領域、白と明灰色は接続領域である。

展は見られず実験事実の再現ができないが、量子計算を組み 合わせることによりキレツの進展を再現することが可能とな った<sup>14)</sup>。

### 3 粒子シミュレーション

原子スケールでの現象の解明や予測を行える手法として、 分子動力学法がある。ニュートンの運動方程式F=ma (Fは 粒子に働く力、mは質量、aは加速度)に基づいて、原子や 分子の集団としての振舞いを調べ、マクロな性質を明らかに しようとするのが分子動力学 (MD) 法であり、2体分布関数 やボロノイイ多面体分布などの構造因子、拡散係数、粘性係 数などの輸送係数、体積弾性率、比熱、自由エネルギーなど の熱力学的性質などの様々な物性値の計算や、相変態、変形 挙動の解明に適用されている(表1参照)。原子間に働く力を 量子力学的に計算する第一原理MD法 (Car-Parrinello法<sup>4)</sup>) に対して、レナード・ジョーンズ (L-J) ポテンシャルやモ ースポテンシャルなどの経験的なポテンシャルを用いた方法 を古典MD法と呼んでいる。MD法で扱える時間と空間には 限りがあり、最長でもnsの時間であり、古典的ポテンシャ ルを使った場合でも、最大で1億個程度である。MD法の方 法論と材料力学、材料工学への応用に関しては、アルファ鉄 の低温脆性及び水素脆性<sup>15)</sup>、ボロン添加による粒界破壊の 防止<sup>16)</sup>などについてMDシミュレーションによる数多くの 研究がなされ、解析に基づくメカニズム提案がなさている。 これらの内容については松宮の解説<sup>17,18)</sup>に詳しいので、こ こでは相変態を中心に紹介する。

マルテンサイト変態は短時間で一気に進行するためMD シミュレーションに適している。しかし、周期境界条件を用 いたバルクのシミュレーションの場合には、周期境界自身の 運動により、変態が促進されるため、変態の核生成、進行状 況の解析には適さないことが指摘されている<sup>19)</sup>。そこで、 SuzukiとShimono<sup>20)</sup>は周期境界条件の不要なクラスターを 対象としてマルテンサイト変態挙動を解析した。原子間相互 作用として、L-J2体ポテンシャルを用いて、A-B2元系合 金のB2 (bcc 規則相) - L1<sub>0</sub> (fcc 規則相) 変態挙動を調べた。 図4に示すように、クラスターサイズ (原子数) が減少する とともにマルテンサイト変態開始温度 (Ms. As) と融点 (Tm)の双方が低下することが確かめられた。これは、表面 の存在により各相のエンタルピー及び振動のエントロピーが 変化して、両相の自由エネルギー差が小さくなったためと推 察している。変態のメカニズムに関しても新たな知見が得ら れている。EAM ポテンシャルを用いて、鉄のクラスターに ついてfcc→bccマルテンサイト変態過程を調べ、変態は常 に表面から発生して内部に進行することが明らかにされてい る (図5参照)。また、表面では渦状の原子の集団運動が起き ており、これが変態核の発生に寄与しているとの知見も得ら れている<sup>21)</sup>。

また、結晶粒径がナノの領域では、粒径の減少とともに降 伏強度が低下する、いわゆる逆ホール・ペッチ則が報告され、 材料強度の観点から注目されている<sup>22)</sup>。この問題に対して Schiøtzら<sup>23)</sup>は有効媒質法(Effective Medium Theory)に よる多体ポテンシャルを用い、10万原子を使った、MDシ ミュレーションを実施し、粒径の低下とともに変形応力が低 下する逆ホールペッチ則を再現した。粒径の低下により粒界 領域に分類される原子の割合が増加し、変形に対する粒界滑 りの割合が大きくなっていることが原因であることを明らか にしている。また、粒内に積層欠陥が多く発生し、粒内の変 形機構に部分転位の運動が寄与していることを示した。これ は、Liaoら<sup>24)</sup>により液体窒素中でのボールミリングによっ て作製したナノ結晶A1中で発生が確認されており、また、 M. Chen<sup>25)</sup>は塑性変形したナノ結晶A1中で積層欠陥と変形



図4 B2クラスターの外観とクラスターの原子数の変化による融点お よびマルテンサイト変態温度(降温時 Ms、昇温時 As)の変化 右端は周期境界条件で求めたバルクでの値



図5 鉄クラスターがfccからbccへ変態する過程の断面図 右上方の表面から始まった変態が左下方へと進行し、fccの (100)面がbccの(110)面へと変化している。

双晶の生成を高分解能電子顕微鏡観察で確認したことを報告 している。ナノ結晶の変形のように、実験の困難な現象の解 明には、シミュレーションによる理論的な予測と、これに基 づくターゲットを絞った実験による検証が極めて有効であ り、効率的な研究が可能となる。

#### ・統計熱力計算から組織形成 ダイナミクス

状態図は材料開発には不可欠な地図と位置付けられ、従来、 多くの労力をつぎ込んで実験により求められてきたが、材料 の高性能化、高機能化の追求により多くの合金元素を含む多 元系を対象とする場合が一般的になっている。多くの元素を 含む多元系の全ての状態図を実験的に求めることは不可能で あるが、近年、熱力学モデリングの高度化と計算機性能の向 上により、計算により求める(予測する)ことが可能となり、 CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram)法と呼ばれ、 著しい発展を遂げている(表1参照)。計算状態図の動向につ いては本特集号で詳細な紹介があるので、ここでは他の計算 材料科学手法との連携の観点から、第一原理計算に基づいて、 合金の構成元素の原子番号のみから状態図を計算で求める試 みについて紹介する。

Au-Cu系について第一原理から生成エネルギーが計算さ れ、相安定性の評価がなされている<sup>26)</sup>。当初、現実の状態 図との一致は不十分であったが、de FontaineとAsta<sup>27)</sup>は、 Cd-Mg2元系について、原子サイズ差に起因する局所歪み の緩和効果、格子振動の自由エネルギー、電子状態に起因す るエントロピーを考慮することでほぼ現実の状態図を再現で きることを示した。しかし、状態図の計算を全て第一原理計 算でもとめるのは、極めて膨大な計算機資源を必要とするた め、熱力学データの測定値が無い場合、あるいは安定に存在 しないため測定できない場合に、第一原理計算による計算結 果をCALPHAD法のデータベースに変換して予測する方法 が現実的である。Ohtaniら<sup>28)</sup>はFe-Be2元系について、熱 力学的物性値の不明な金属間化合物相の<br />
ζ相、δ相および準 安定となるbcc相の生成エネルギーを第一原理計算により求 めた。bcc構造についてはクラスター展開法により有効相互 作用を求めて、自由エネルギーを算出し、相平衡の解析を行 った結果、この2元系に準安定の(bcc+B2)2相領域が生成 すること、bcc相へのBeの固溶度の異常変化に対しては、 低温では磁気変態の影響、高温ではbcc相の規則化が大きく 影響していることを明らかにした。

以上の様に、平衡状態における安定相に関してはかなりの 精度での予測が可能となってきた。しかし、材料の特性や機 能はミクロ組織に大きく依存するため、この制御が不可欠で

ある。材料組織を予測したり制御するためには、状態図によ る平衡組織の設計だけでは不十分であり、時間とともに変化 する組織の変化を予測し制御できる手法の開発が必要とされ ている。近年、動的な過程を記述する手法として提案され、 大きな進展を見せているフェーズフィールド法<sup>29)</sup>は、組織 の形態を濃度や規則度等の複数の変数を用いて表現し、その 時間・空間変化を発展方程式に基づいて計算することにより 組織形成過程を解析する新しい方法である。フェーズフィー ルド法により、現実の材料における様々な組織形成過程のダ イナミクスが次々と明らかにされ<sup>30)</sup>、実用的な合金系での 組織予測が可能となりつつある(表1参照)。ただし、粒子シ ミュレーションやフェーズフィールド法で扱えるのはナノか らメゾスケールであり、現実の部品スケールに繋げるために は、さらに有限要素法などの手法と連結させることが必要で ある。現在、文部科学省の国家プロジェクトであるNARE-GI<sup>31)</sup>等でもマルチスケールシミュレーション手法の開発が 進められている。フェーズフィールド法による組織予測や有 限要素法による特性予測は大きな進展を見せており、複雑な 組織を有する現実の材料についても、一環予測システム構築 の実現を予感させる。本特集号ではこれらのキーテクノジー となる手法について詳細な紹介が行われる。

#### 5 今後の展望

ミクロからマクロに渡る時間及び空間スケールを対象とす る計算科学の手法の現状について紹介した。特に、鉄鋼材料 の分野で切望されている、製造段階から製品に至るまでのナ ノ・ミクロ・メゾ・マクロスケール組織に基づいた材質予測 技術の観点から、できる限り鉄鋼材料に焦点を当てて紹介し た。最近の計算科学手法の高度化、特にフェーズフィールド 法に代表される組織形成のダイナミクスの取り扱いが進展し たことにより、実用的な合金系での組織予測が可能となりつ つある。多くの現象が複雑に絡み合う鉄鋼材料においても、 組織と特性の理論的なシミュレーションによる予測が手に届 くところに来ていると考えられる。

本稿で紹介したように、データベースやシミュレーション 手法の開発には目覚ましい発展が見られており、これらの成 果を広く普及し活用を図ることが次のステップと考えられ る。ここで重要になるのが、開発されたデータベースやソフ トウェアに関する責任を持った維持管理である。物質・材料 研究機構、産業技術総合研究所、東北大学、九州工業大学の 研究者からなる研究グループのように、ベンチャー会社、 (株)材料設計技術研究所を設立して、開発した熱力学デー タベースや組織予測システムを責任をもって管理、運営する ことを目指す動きも生まれており、研究開発とともに、その 後の普及と活用に関するシステマチックな方策が重要と考え られる。

#### 参考文献

- 日本鉄鋼協会,学会部門 材料の組織と特性部会,ふ えらむ,8(2003),7-12.
- 2) OK Andersen : Phys. Rev. B, 12 (1975), 3060.
- D.R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang : Phys. Rev. Lett., 43, 1494 (1979)
- 4) R. Car and M. Parrinello : Phys. Rev. Lett., 55 (1985), 2471.
- 5) http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/
- 6) http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/
- J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh and C. Fiolhais : Phys. Rev. B, 46 (1992), 6671.
- P. Hohenberg and W. Kohn : Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- 9) P. Bango, O. Jepsen and O. Gunnarsson : Phys. Rev. B, 40 (1989), 1997.
- R. Wu, A.J. Freeman and G.B. Olson : Science, 265 (1994), 376.
- R. Wu, A.J. Freeman and G.B. Olson : Phys. Rev. B, 53 (1996), 7504.
- 12) Y. Tateyama and T. Ohno : T, Phys. Rev. B 67, art. no. 174105 (2003)
- 13) Y. Tateyama and T. Ohno : ISIJ Int., 43 (2003), 573.
- 14) T. Ohno and J. Nara : Proc. of 9th International Conference on Production Engineering : Precision Science and Technology for Perfect Surfaces (ICPE-9), 959.
- 15) M. Mullins : Acta Metall., 32 (1984), 381.
- 16) S.P. Chen, A.F. Voter, R.C. Albers, A.M. Boring and P.J. Hay : J. Mater. Res., 5 (1990), 955.
- 17) 松宮 徹:鉄と鋼, 74 (1988), 753.
- 18) 松宮 徹:日本金属学会関東支部講習会,「使える計算 材料学」テキスト,日本金属学会関東支部,(2003)3-1 ~3-12.
- 19) M. Shimono, H. Onodera and T. Suzuki : Mat. Trans., JIM, 40 (1999), 1306.
- M. Shimono, T. Suzuki and M. Wutting : Scripta Mater., 44 (2001), 1979.
- 21) T. Suzuki, M. Shimono and S. Takeno : Phys. Rev. Lett., 82 (1999), 474.
- 22) E. Ma : Science, 305 (2004), 623.

- 23) J Schiøtz, F.D.D. Tolla and K.W. Jacobsen : Nature, 391 (1998), 561.
- 24) X.Z. Liao, F. Zhou, E.J. Lavernia, S.G. Srinivasan,
  M.I. Baskes, D.W. He and Y.T. Zhu : Appl. Phys. Letters, 83 (2003), 632.
- 25) M. Chen : Abstract of 11th Int. Symp. on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Sendai, Japan, (2004), 97.
- 26) K. Terakura, T. Oguchi, T. Mohri and K. Watanabe : Phys. Rev. B, 35 (1987), 2169.
- 27) D.de Fontaine and M. Asta: Proc. Int. Conf. on Com-

puter-assisted Mater. Design and Process Simulation, Tokyo, (1993), 272.

- 28) H. Ohtani, Y. Takeshita and M. Hasebe : Materials Trans., 45 (2004), 1499.
- 29) R. Kobayashi : Bull.Jpn. Soc.Ind.Appl.Math., 1(1991),22.
- 30) T. Koyama and H. Onodera : Mater. Trans., JIM, 44 (2003), 1523.
- 31) http://www.naregi.org/index\_e.html

(2004年9月8日受付)