



特集記事・9

構造用金属材料の新たな挑戦  
ヘテロ構造制御に基づく新指導原理構築

# ハミルトニアンからの材料強度設計「序論」

Multiscale Approach to Materials Designing  
“From Hamiltonian to Strong Alloys”

毛利哲雄

Tetsuto Mohri

北海道大学 大学院工学研究院

材料科学部門

教授

## 1 始めに

本研究はJSTの産学共創基礎基盤研究「ヘテロ構造制御」プロジェクトの下で、産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門・香山正憲氏、大阪大学大学院基礎工学研究科・尾方成信氏、東北大学大学院工学研究科・陳迎氏、物質・材料研究機構元素戦略材料センター・渡邊育夢氏、そして毛利の5名をチームメンバーとして遂行しているものである。最初に、本研究の目標とするところを、本プロジェクトへの申請書から抜粋して以下に述べる。又、本稿は、平成24年9月に開催された日本鉄鋼協会の「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」に関する公開シンポジウムの予稿と重複することを断わっておく。

合金の強度は、電子の挙動に基づく原子間結合に因を発生するが、実材料の強度を支配しているのは粒界や析出物などの内部組織である。このため、結晶粒の超微細化による鉄鋼材料への飛躍的な強度の付与や、高温材料における析出物の制御による耐熱特性の改善の研究にみられるように、先端構造材料における強度の設計・制御は内部組織の制御を介して行われている。

結晶粒や析出物の典型的な大きさがミクロン・ミリのレベル程度であることを考えると、これら内部組織は、電子・原子のスケールであるナノスケールと、実材料のスケールであるセンチ・メートルスケールの中間に位置し、メソスケールと称するのが相応しい。また強度・変形に関わる転位やクラックの応力が及ぶ実効的な範囲もちょうどメソスケールであり、内部組織と対応している。即ち、マクロな実材料の強度の発現は、ミクロな電子・原子の挙動に端を発し、メソスケールの内部組織を介して支配される典型的なマルチスケール現象である。従って、因果関係がマルチスケールにわたるため、非線形性が強く、厳密な取り扱いが極めて難しい。加えて、変形を担う転位の密度は、統計力学や熱力学の対象と

するには低すぎ、直接の計算機シミュレーションの対象とするには高すぎるという狭間の領域にあり、有効な理論・計算手法の開発が遅れている。基礎理論を具現化する計算機のパワーが十分なレベルになかったことも一因である。

構造材料の一般的な開発は、平衡状態図を基に相の構成に目処をつけて組成を選択し、溶解・凝固の後に種々の熱処理を試すことで内部組織を調整して素材とし、これに強度試験を行って所用の強度が得られるような組成と熱処理条件を選択するという過程をたどる。しかし、そこにある基本的な手法は実験式や蓄積データに基づいた経験的手法である。従って、新規な材料の開発に対しては外挿・内挿に負うところが大きく、労力・経済の両面から非効率であり、基礎理論の集積とこれを具現化する高速・大容量の大規模計算に基づいた設計手法の確立が必要と思われる。

上述のような問題意識の下、基礎理論の集積としての材料設計を実現するために、第一原理からの、1.原子配列と内部組織の設計と制御、2.離散格子と連続体を対象にした変形・破壊強度の評価、を骨子とする設計手法を「ハミルトニアンからの材料強度設計」と称することにした。本研究の特徴は、空間的ヘテロ構造の力学的釣合条件として強度解析を行うだけではなく、時間的なヘテロ構造の形成をも含めて、強度を時空間における動的なヘテロ構造の発展過程に基づいて捉えるところにある。又、本研究では、強度の発現機構を明らかにする「強度解析：analysis」のみならず、発現機構を集積して理想高強度材料を計算機上に合成する「強度合成：synthesis」をも視野に入れており、ミクロ、メソ両スケールにおけるヘテロ構造の時間的空間的発展過程がマクロ特性に及ぼす影響を、analysis及びsynthesisの双方向から解明し、所与の強度特性を実現するヘテロ構造を予測することが目的である。

大よそ、上述したことが申請書の骨子である。本プロジェクトが開始したのは平成23年3月であるが、その後複数回の産学共創の場やチームミーティング、さらにはサイトビジッ

トにおけるコメントに基づいて、Fe-Si合金を計算の対象とすることにした。本稿では、平成24年8月段階において各チームで得られた結果について報告する。しかし、この段階ではチーム全体として整合的なマルチスケール計算を成し遂げたわけではなく、各チーム・各スケールの計算は断片的であり、ハミルトニアンからの設計を標榜するには今後の進展を待たねばならない。「序論」を付けた所以である。本稿では次章に各チームの手法とその背景を簡単に述べ、第3章にこれまでに得られている代表的な結果を記し、最後に今後の方向について述べる。

## 2 計算手法と対象

図1に各チームの計算対象と用いる計算手法を示した。ミクロからマクロに向かって、毛利・陳、香山、尾方、渡邊というのが大まかな守備範囲である。以下、それぞれについて少し詳しく述べる。

強度設計では適切な組成と組織の選択が最初の課題であり、「ハミルトニアンからの強度設計」ではこれを第一原理から行う。言うまでもなく組成の選択は平衡状態図が基本となる。FLAPW法 (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave Method) による全エネルギー計算から出発して、原子間有効相互作用エネルギーをクラスター展開法<sup>1)</sup>により算出し、これとクラスター変分法 (Clustar Variational Method : CVM)<sup>2)</sup>からエントロピーと自由エネルギーを導出して平衡状態図を描くのが毛利・陳グループで行ってきたこれまでの手法<sup>3)</sup>である。ただ、Fe-Si系に関して興味深い強度特性が報じられているのはFe-rich領域の固溶体であり、平衡状態図の算出もさることながら、むしろ計算の対象を固溶体の熱力学的性質に置いている。自由エネルギーは合金の理論設計の最重要な量であり、本研究

においても①厳密な原子間相互作用エネルギーの導入、②広範な配列の自由度の考慮、③格子振動の効果、④原子の局所変位の効果の導入、という4点を考慮することを目的としている。本手法においては、このような高精度・高信頼度の自由エネルギーを用いることで、平衡状態図のみならず、異相界面の原子配列を始めとする相の原子レベルの詳細な情報を得ることができる。又、ある与えられた原子配列 (単位胞) に対してFLAPW法によって全エネルギーを算出すると、この延長線上で、強度に関する物性を求めることができる。これについては後に結果を述べる。

次に、上の自由エネルギーをフェーズフィールド法に導入することにより組織の計算を行うことができる。通常のフェーズフィールド法は連続体を対象にしており原子レベルの情報を導入できないが、本グループではフェーズフィールド法とクラスター変分法を混成化する手法を開発しており<sup>4)</sup>、粗視化 (Coarse graining operation) を施すことで、ミクロスケールからメソスケールの組織形成過程までを理論計算で求めることが可能になりつつある。

図1のミクロ強度の評価を実験的に行うことは極めて困難であり、ここにシミュレーション手法の利点がある。しかし、第一原理計算を「内部組織そのもの」に適用することは、第一原理計算で扱える原子数が多くても数百~千原子であることから、現実的ではない。従って、計算の対象とするのは①完全結晶の弾性定数など力学物性と、②内部組織の構成要素である粒界、転位、異相界面などの局所的な欠陥の電子状態、結合状態、そして力学応答である。香山グループでは、アルミニウムの対称粒界を対象にして第一原理引張り計算のシミュレーションや、不純物の電子状態などの計算を行っており、これをFe-Si系に拡張していく。ここでの第一原理引張り計算とは、絶対温度でゆっくり引張る過程の計算に対応しており、セルに歪みを入れ、緩和を行い、全エネルギーと平均応力を計算するという一連の過程を破断が起きるまで繰り返すものである。現行の第一原理引張り計算では転位やクラックの入る自由度がなく、理想強度が過剰に評価されるという問題があるが、完全結晶に対する同様の計算と比較することで、界面の存在の効果や不純物の偏析の効果を探ることが可能である。

材料の延性を支配するのは転位挙動であるが、これを根本的に理解するには原子スケールでの知見が不可欠である。そのためには転位周辺の原子配列の変化を直接観察することができるMD法 (分子動力学法) が極めて有効なツールである。しかしながら、従来のMD法ではシミュレートできる時間スケールがps~nsと極めて短く、マクロな構造材料の塑性変形時に想定される時間スケールとは大きな隔たりがあった。従って、これまでの解析は静的な変形様態か、動的であっ

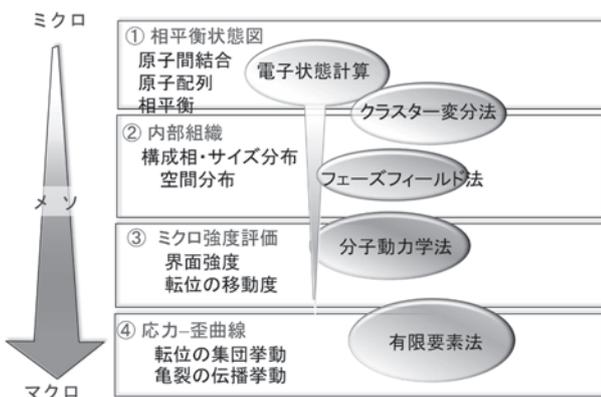


図1 本プロジェクトの5つの参加チームによる計算の対象手法 (JST産学共創基礎基盤研究「ヘテロ構造制御」プロジェクトの著者らのグループの申請書から)

でも非現実的な変形速度下での挙動に限られていた。尾方グループでは、長時間スケール現象を取り扱うことができる新たなMD法として、Adaptive boost加速MD法の開発に成功しており<sup>5)</sup>、これを応用することによって、クリープ変形を含めた、有限温度・有限ひずみ速度での塑性変形を取り扱うことができると思われる。

本研究の集大成の一つであり、「出口」が応力-ひずみ曲線のシミュレートにある。与えられた内部組織に対して、マクロな応力またはひずみを付与した際の組織の変形状態と応力-ひずみ曲線を評価する手法の枠組みは渡邊グループではほぼ完成している<sup>6)</sup>。本手法の中心にあるのは数学的均質化法に基づく有限要素法であり、多結晶を対象に単軸引張試験を想定した数値解析を行い、微細粒強化における延性が低下する様子をマクロな応力-ひずみ関係で再現することができる。しかし、ミクロスケールの情報を反映させた数値解析を実行するためのモデリング手法は未だ不十分であり、他のグループからの情報に基づいて内部組織を創成し、この組織に対してマクロな強度特性を得る有限要素モデリングの手法の開発が本プロジェクトで挑戦すべきことである。

### 3 主たる研究成果

「材料設計」においては、平衡状態図を始めとして、対象とする合金系の基本的な熱力学的な性質の知見を得ることが出発点であることは言うまでもない。毛利・陳グループではFe-Si系の熱力学量の第一原理計算を遂行した<sup>7)</sup>。前章にも既述したように、電子状態の計算からクラスター展開法を経て、クラスター変分法によって自由エネルギーや熱力学諸量を算出するのが我々の手法である。図2はFe-Si系bcc基規則相の

全エネルギーの計算結果である。横軸は原子間距離であり、縦軸はエネルギーであるが、エネルギーの基準はbcc-FeとSi (diamond 構造) の全エネルギーの濃度平均値にとってあり segregation limitに対応する。従って、これらのエネルギーは各規則相の生成エネルギーである。FeSi (B32)、FeSi<sub>3</sub> (D03)、bcc-Si等はエネルギーが正であり、FeとSi (diamond 構造) の相分離に対して不安定である。実際、これらの相は平衡状態図に出現しない。さらに、全組成域に対して基底状態の安定相を同定する計算を行い、Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>2</sub>Si、FeSi、FeSi<sub>2</sub>、FeSi<sub>3</sub>に対して、D0<sub>3</sub>、Cmmm、B2、Pmmm、P-2が安定構造であることを見出した。これらの内、前2者はbcc基の規則相であり、Fe-richの組成域を論じるときには、bcc構造を基にしたクラスター展開などからエネルギー解析を行っても第一近似として妥当であると思われる。

図3はこれらのエネルギーにクラスター展開を施して原子

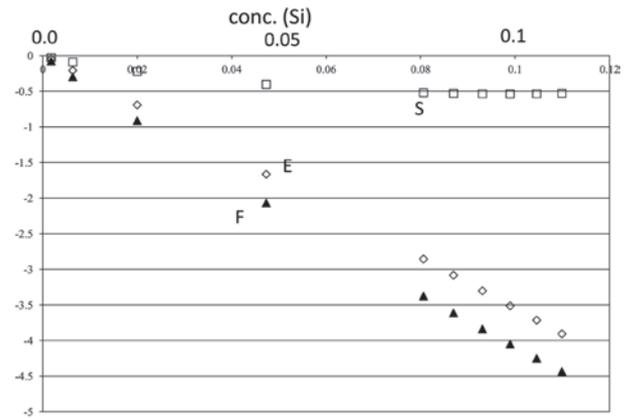


図3 1173KにおけるFe-rich bcc固溶体の自由エネルギー(F)、内部エネルギー(E)、エントロピー(S)の濃度依存性の第一原理計算。横軸はSi濃度 (at.%)。縦軸の単位は任意

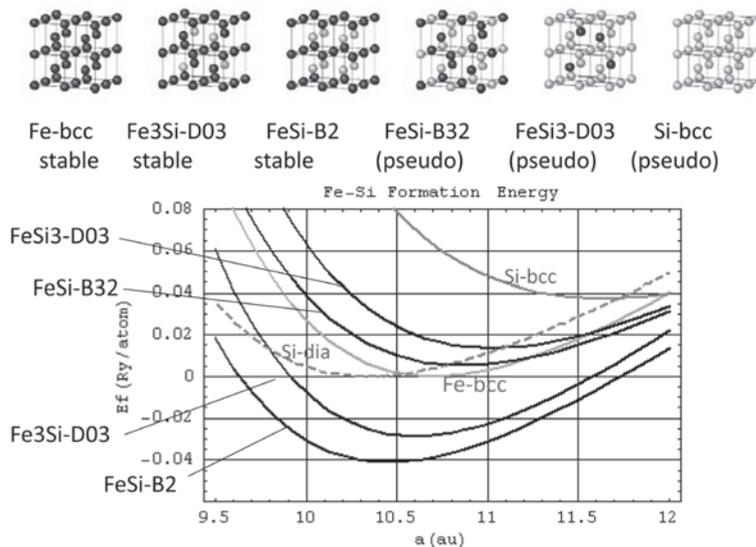


図2 Fe-Si系における6つのbcc-基の規則相とダイヤモンド構造のSiの生成エネルギー曲線<sup>7)</sup>

間有効相互作用エネルギーを求め、CVMの四面体近似を用いて1173KにおけるFe-rich固溶体の自由エネルギー(F)、エントロピー(S)、内部エネルギー(E)を濃度の関数として算出したものである。Siの希薄領域を対象にしており、エントロピーはあまり自由エネルギーに寄与していないことが分かる。

図2のように生成エネルギーが原子間距離の関数として求められると(これをbinding energyと称する)、binding energyの非対称性や曲率などの情報から、quasi-harmonic近似の下でGruneisen定数やBulk modulus、Debye温度等の熱膨張を記述するのに必要な物性値を一義的に算出することが可能となる<sup>8)</sup>。5種の規則相に対してBulk modulusと熱膨張係数の温度依存性を算出したが、Bulk modulusが温度の上昇と共に低下することを確認し、さらにBulk modulusの大きなものほど熱膨張係数が小さくなるという結果を得ている。

又、これらの規則相とFe-rich領域の不規則相に対して、Strain-stress法<sup>9)</sup>を用いてbulk modulus、Young modulus、shear modulusを始めとする弾性係数を算出し、Young modulusが、Siの増加に伴って金属結合から共有結合に変化していくに従って非単調な濃度依存性を示すことを見出した。加えて、図4に示すように、延性-脆性の指標であるbulk modulus (B) とshear modulus (G) の比率が、Si-6.5wt%を境にして変化しており、Fe-rich領域の不規則相における機械的性質の特異性を説明し得ることが示唆された。

香山グループ<sup>10)</sup>では、bcc-Fe中の基本的な対応粒界である〈110〉対称傾角粒界の(111)  $\Sigma=3$ と(333)  $\Sigma=11$ を対象に安定原子配列の第一原理計算を行ったが、図5に示すように、粒界での原子配列は必ずしも乱れているものではなく、これまでに提唱されてきた構造ユニットモデル<sup>11)</sup>で粒界構造を記述できることを示した。又、界面原子の結合様態と原子間距離の関係(例えば図中の2-2の結合は平衡距離よりも短く、3-3の結合は長い)から、磁気モーメントの増大する原子と

減少する原子の2種類が区別され得ることを示し、モーメントの増加する原子は、周囲の原子との結合が減って原子体積が増加し、magnetovolume効果で説明できること、一方、磁気モーメントの減少は、界面で近接二原子間に局所的に強いボンドを形成している原子に見られ、d-d軌道混成でminor-spin LDOS (Local Density of States) の占有部分が増えたことに起因することを明らかにした。Feの粒界ではこのような二種類の特徴的な原子が存在していることは大変興味深い。さらに局所エネルギー・局所応力の第一原理計算の結果から、界面の構造ユニットに界面エネルギーの大部分が集中していること、磁気モーメントの増加した原子ほど高エネルギーで、逆に磁気モーメントが減少し局所的に強い原子間結合を形成する原子は安定化に寄与すること、又、界面での不均一なボンドの形成に伴って原子スケールの不均一な応力分布が生じ、引っ張りと圧縮の応力領域が交互に生じることを明らかにした。応力分布は、不純物や点欠陥の挙動に影響を与える重要な物理量であり、これらの原子スケールの局所応力の解析は本研究によって初めてなされたものである。本計算はFeに関するものであるが、今後、Siを導入することで、Siの粒界での偏析やこれに伴う結合状態の変化、さらには、粒界での亀裂の発生など、欠陥や不純物原子の挙動を解明する上で重要な指針を与えるものである。

尾方グループではMD計算に必要なFe-Siのポテンシャルの開発に取り組んできた<sup>12)</sup>。Fe-Si間の相互作用の計算に新たに開発したポテンシャルを、Fe-Fe間にAcklandポテンシャル<sup>13)</sup>を用いたモデルでは、bcc-Fe中の空孔の形成エネルギーや空孔とSiの結合エネルギー及び平衡距離の計算において、従来提唱されているGordonのモデル<sup>14)</sup>よりも、厳密な第一原理計算の結果を高い精度で与えることが確認でき

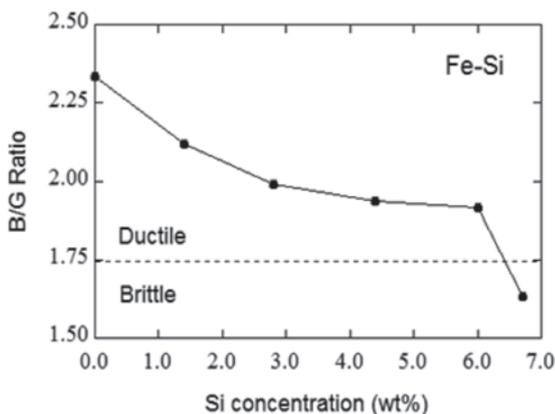


図4 Fe-rich領域におけるbcc固溶体のbulk modulusとshear modulusの比<sup>7)</sup>

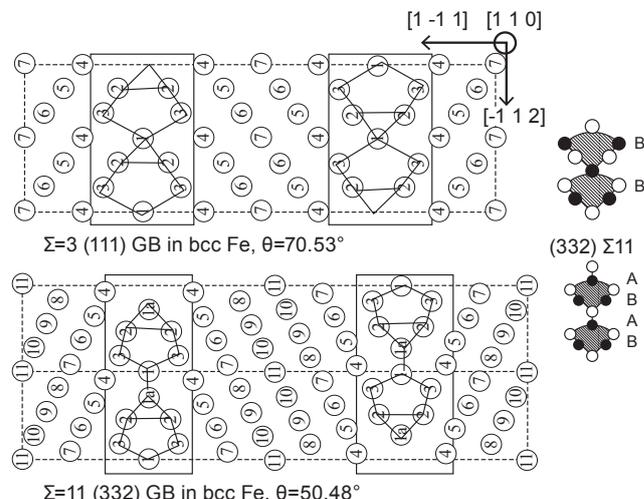


図5 bcc-Fe中の〈110〉対称傾角粒界の(111)  $\Sigma=3$ と(333)  $\Sigma=11$ における安定原子配列<sup>10)</sup>。右側の挿入図はNakashimaらによる構造ユニットモデル<sup>11)</sup>

た。又、Acklandポテンシャルは、Gordonのモデルとは異なり、第一原理計算が予測するbcc-Feのらせん転位近傍での6回対称性のひずみ場を再現することができる。このFe-Si合金モデルを用いて、図6に示すように、らせん転位の周囲におけるSi原子の安定位置を同定した。一般にらせん転位の周囲にはdilatation fieldが存在しないが、図7に示すようにSiの存在によって圧縮ひずみ場が生じており、Si原子は4の位置で最も安定に存在することが分かる(図6)。なお、図7の圧縮応力の大きさはカラーバーで示されている。又、Si濃度の増加に伴う(110)面の $\gamma$ -surfaceの変化から[1 -1 1]方向

のエネルギー障壁が低下することを見出した。これは転位の移動度の解析に有効である。

又、ここに詳細は記さないが、前述の加速MD法を結晶粒界からの転位の射出現象に適用し、粒界原子数2184個、温度300K、付加応力2.0GPaの下で、1秒間に0.31回の射出が行われるとの計算結果を得ている。このような低温度、低応力下での射出頻度の計算は従来のMD法では不可能なものであり、有限温度・有限ひずみ速度下での転位の射出現象の系統的な計算を可能にするものである。

渡邊グループの有限要素解析<sup>15)</sup>は、本研究の「出口」とも

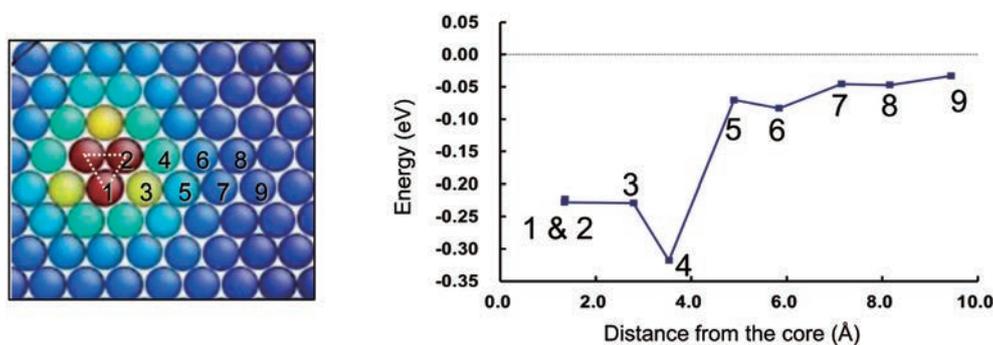


図6 らせん転位の周囲の1～9の格子位置におけるSiの結合エネルギー。左図の三角形の中心に垂直にらせん転位は存在する<sup>12)</sup>

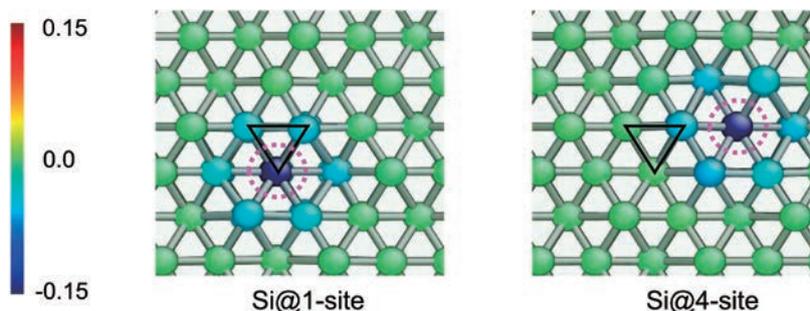


図7 らせん転位(三角形の中心に垂直に存在する)の周囲における圧縮応力の分布。応力の大きさは左側のカラーバーに示す<sup>12)</sup>

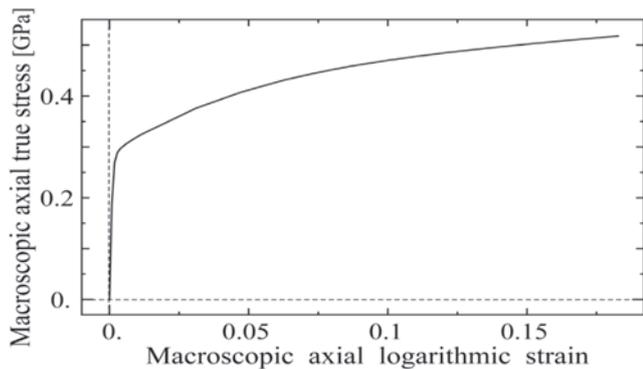


図8 38の結晶粒からなる三次元多結晶組織の組織画像を基に多結晶組織の有限要素モデルを作成し、単軸引っ張り試験のシミュレーションから求めた応力-ひずみ曲線<sup>15)</sup>

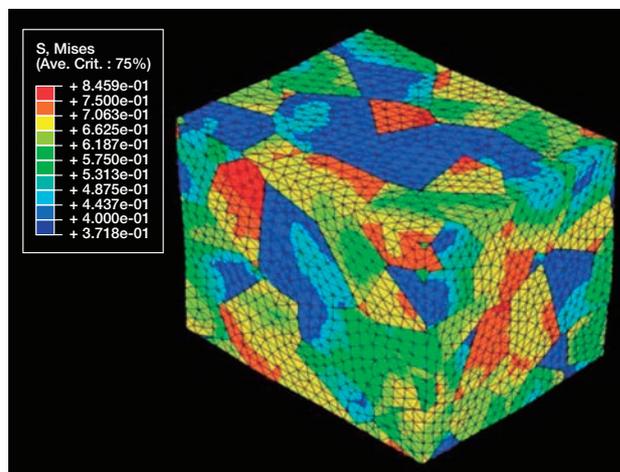


図9 図8の条件下での相当応力の分布<sup>15)</sup>

いえるものであり、マクロな強度をミクロ・メソの情報と結び付けるものである。その手法は、組織を代表する一部の領域を選択し、有限要素を用いて数値モデル化を行い、周期境界条件の下、マクロ応力/変形勾配を制御して変形解析を行うというものである。複雑な形状でも有限要素モデル化が可能であるところに特徴がある。特に、多結晶組織の画像データを基に有限要素モデルの作成を行うが、計算負荷を低減すべくボクセル情報から幾何情報を抽出し、その後メッシュ分割を行うというのが基本的な方針である。この幾何情報の抽出のために、新たな多点ポロノイ分割を用いた形状抽出方法を提案した。38の結晶粒からなる三次元多結晶組織の組織画像を基にして多結晶組織の有限要素モデルを作成し、単軸引っ張り試験のシミュレーションを行って応力-ひずみ曲線と多結晶組織の変形状態の可視化を行った。図8は得られた応力-歪曲線であり、図9は相当応力の分布を示している。

## 4 今後の課題と展開

上述のように、本プロジェクトの開始1年半を経て、各グループの計算も本格化し、然るべき成果が上がりつつある。しかし、現段階では個々のグループが個々独立に計算を行っている段階であり、これを一つにまとめ上げる必要がある。このような過程の中で各グループが軌道を修正したり、新たな計算を付加していくことになる。

特に、高精度での自由エネルギー計算が可能になっているものの、フォノンの寄与は十分に取り入れられているとは言えず、又、原子の局所変位の効果は陽に考慮されていない。両者ともに自由エネルギーの絶対値には大きな影響を与えるものであり、これらを導入することがミクロ領域の大きな計算の課題である。又、粒界の計算においては、Feに対して極めて詳細な情報が得られており、今後、Siの導入による結合状態の変化や局所応力・局所エネルギーの解析を行う予定である。又、Fe-Si系のFe-rich固溶体の特徴として、Siの濃度に伴う滑り系の変化が挙げられるが、これは転位芯構造やパイエルス応力と直結していると考えられ、MD法を用いて明らかにする。さらに、ミクロな自由エネルギーを用いてフェーズフィールド計算を行い、内部組織を創成し、有限要素解析で機械強度を算出することが本研究の大きな流れであるが、現段階ではFe-Siに特化したフェーズフィールド計算は緒に就いた段階である。今後、自由エネルギー計算の重点をこの方向にシフトしていく予定である。これらの計算には、対象とする原子数、メッシュの数等、従来の限界を超える計算量が必須となることが予想され、「京」や大規模並列計算機の計算パワーをフルに活用する必要があると思われる。

これまで理論計算は現象の解析 (analysis) に多用されて

きた。つまり、マクロな現象の原因となるミクロ因子の特定を行うというのが理論計算の大きな目的であったと思われる。本研究においてもこのような解析が中心課題であることには変わりはないが、我々にはこれに加えて、強度発現のための指導原理を提唱することが求められている。単一スケールでの「かくあるべし」という指導原理はそれなりの意義を有するが、材料強度が本質的にマルチスケール性を有することを考えると、一つのスケールから提唱される原理だけでは説得力に劣るように思われる。強度発現のために各スケール間で伝達される素因子を明らかにし、伝達経路の支配因子を特定することが重要と思われる。これがマルチスケール解析の基本である。そして、これを最も分かりやすい形で提案するためには、各スケールの計算を集積し、実際に理想的な材料を計算機に合成することであろう。これは極めて難しい問題であるが、同時に極めてチャレンジングな課題である。

### 参考文献

- 1) J.W.Connolly and A.R.Williams : Phys. Rev., B27 (1983) , 5169.
- 2) R.Kikuchi : Phys. Rev., 81 (1951) , 998.
- 3) for example, Tetsuo Mohri : Statistical Thermodynamics and Model Calculations, in Alloy Physics, Chapt. 10, ed. by W. Pfeiler, WILEY-VCH, (2007) , 525-588.
- 4) Tetsuo Mohri, Munekazu Ohno and Ying Chen : J. Phase Equilibria and Diffusion, 27 (2006) , 47-53.
- 5) A.Ishii, S.Ogata, H.Kimizuka and J.Li : Phys. Rev., B85 (2012) , 064303-1-7.
- 6) 渡邊育夢, 上路林太郎 : 鉄と鋼, 98 (2012) 283-289.
- 7) A.Saengdeejing, Ying Chen, K.Suzuki, H.Miura and T.Mohri ; in preparation
- 8) Tetsuo Mohri, Tomohiko Morita, Naoya Kiyokane and Hiroaki Ishii : Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 30 (2009) , 553-558.
- 9) Y.Le Page and P.Saxe : Phys.Rev., B 65 (2002) , 104104.
- 10) S.Bhattacharya, S.Tanaka and M.Kohyama : in preparation.
- 11) H.Nakashima and M.Takeuchi : ISIJ, 86 (2000) , 357.
- 12) H.Kimizuka, M.Wakeda and S.Ogata ; in preparation.
- 13) G.J.Ackland, M.I.Mendelev, D.J.Srolovitz, S.Han and A.V.Barashev : J. Phys., Condens. Matter., 16 (2004) , S2629-S2642.
- 14) P.A.Gordon and T.Neeraj : Acta Mater., 57 (2009) , 3091-3100.
- 15) 松谷哲嗣, 渡邊育夢, 松井和己, 投稿中.

(2012年9月10日受付)