

特集記事 • 16

鉄鋼におけるマルチスケール・マルチフィジックス計算材料科学

材料の熱力学物性の電子論計算と 状態図計算への応用

Evaluation of Thermodynamic Properties Based on the Electron Theory and Its Application to Phase Diagram Calculation

東北大学
多元物質科学研究所
教授 大谷博司
Hiroshi Ohtani

東北大学
多元物質科学研究所
助教 (研究特任) 榎木勝徳
Masanori Enoki

1 緒言

各種材料の組織制御のための基本情報は状態図に求められるが、1970年代から始まったCALPHAD法に代表される状態図計算法の著しい発展によって、この分野の研究は大きな躍進を遂げた。一方、最近の第一原理計算法の目覚ましい発達によって、このような電子論的手法から提供される熱力学データや相平衡データなどの精度もきわめて高くなり、これまで実験値がないとパラメータを決定できなかった状態図計算法へ、これらの計算結果を「実験して得たものと同様精度のデータ」として組み入れることができるようになった。本稿ではこのような電子論計算によって熱力学物性を評価する手法と状態図計算への応用について、私たちのグループの

最近の研究成果を中心に紹介する。

2 CALPHAD法と第一原理計算法

様々な材料の機能を最大限に引き出すための組織制御において状態図の果たしてきた役割はたいへん大きい。この様子を歴史的に振り返ってみよう。図1は縦軸に調査された状態図の数、横軸に年代をとって、状態図研究の歴史的な推移を表したものである。金属の組織を最初に系統的に調べたのは英国のソービーであるといわれる。その後、ギブスによる相律の概念、ル・シャトリエによる熱電対の発明があり、20世紀初頭には鋼の状態図がほぼ確立された。これらを含めた2元系実験状態図集は1936年にハンゼンにより出版され

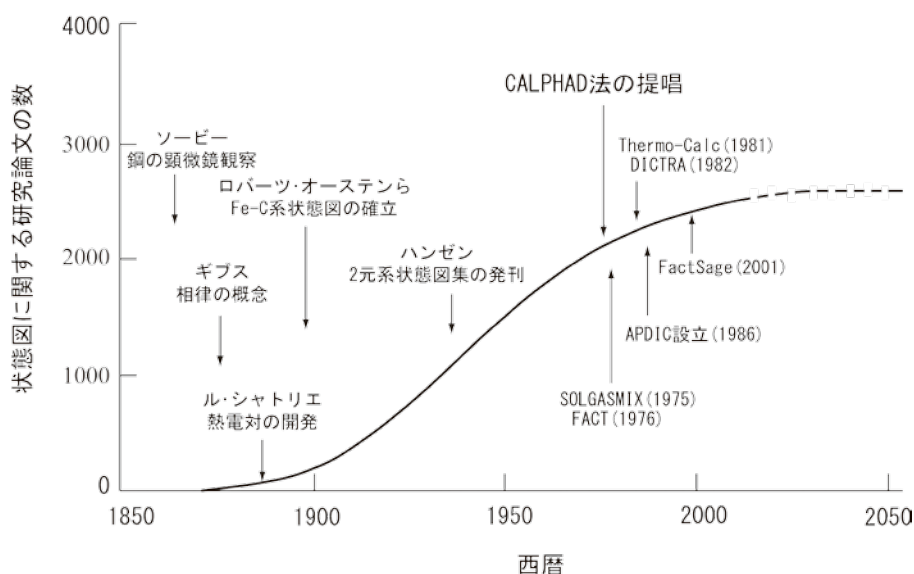


図1 状態図研究の歴史的推移

ている。この頃までが状態図を実験によって作製していた時代である。第2次大戦後の産業の復興とともに、身近な金属材料もどんどん多成分化したために、このような時間のかかる実験状態図では労力的にも迅速性の面でも現実の材料設計に対応できなくなった。そこで提唱された新しい状態図の作成方法が熱力学に基づいて相平衡を計算するCALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) と呼ばれる方法である。この頃から合金状態図は実験と計算の両面から構成されるようになっていく。このCALPHAD法の提唱に合わせて、1986年に合金状態図国際協力機構APDIC (Alloy Phase Diagram International Commission) が設立され、同じ年に我が国においても合金状態図共同研究会が発足し、これが今日の日本学術振興会合金状態図第172委員会に引き継がれている。この時期に状態図計算用のソフトウェアも整備され、SOLGASMIX, FACT (これらはその後FactSageとして統一されている)、Thermo-Calc、DICTRAなど、代表的な相平衡・相変態のための計算ツールが出そろった。

CALPHAD法は多元系への拡張も容易であり、今では10元系以上の多元系状態図でも短時間で高い精度の相平衡が得られるため、材料開発の最前線でよく用いられている計算手法である。しかしこの方法にも欠点がある。CALPHAD法

では、実測値を用いて熱力学量を評価するために、準安定平衡や未知の平衡を計算することが困難である。その例を図2(a)のNb-Ti-B3元系について示そう。この3元系は等温断面や縦断面、液相面など、比較的相平衡の情報が豊富な合金系である。Witusiewiczら¹⁾はこれらの実験結果をCALPHAD法により解析し状態図計算を行っている。この合金系の特徴は3元ホウ化物が多く生成することであり、全率固溶型の(Nb,Ti)B₂相を除いて相互溶解度が限られているために、実験によって各相の熱力学的性質をすべての組成において決定することは不可能である。実際に相境界の実測値を用いてCALPHAD法で解析したホウ化物の生成エンタルピーを、それぞれ金属元素とホウ素の比率が1:2、3:2、3:4のホウ化物について図2(b)、(c)、(d)の実線で示した。(b)、(c)、(d)における白丸は第一原理計算の結果であり、実線はそれに基づいて熱力学的解析を行った結果²⁾、点線は実測値だけを用いてCALPHAD法により解析した結果である。第一原理計算の結果と比較すると点線のCALPHAD法で解析した計算値の間に大きな違いがあることがわかる。この違いが、実験値だけに基づいて熱力学パラメータを決定する従来のCALPHAD法の限界を明確に示しているといえる。

このような実験が行えない準安定構造や不安定構造の物性

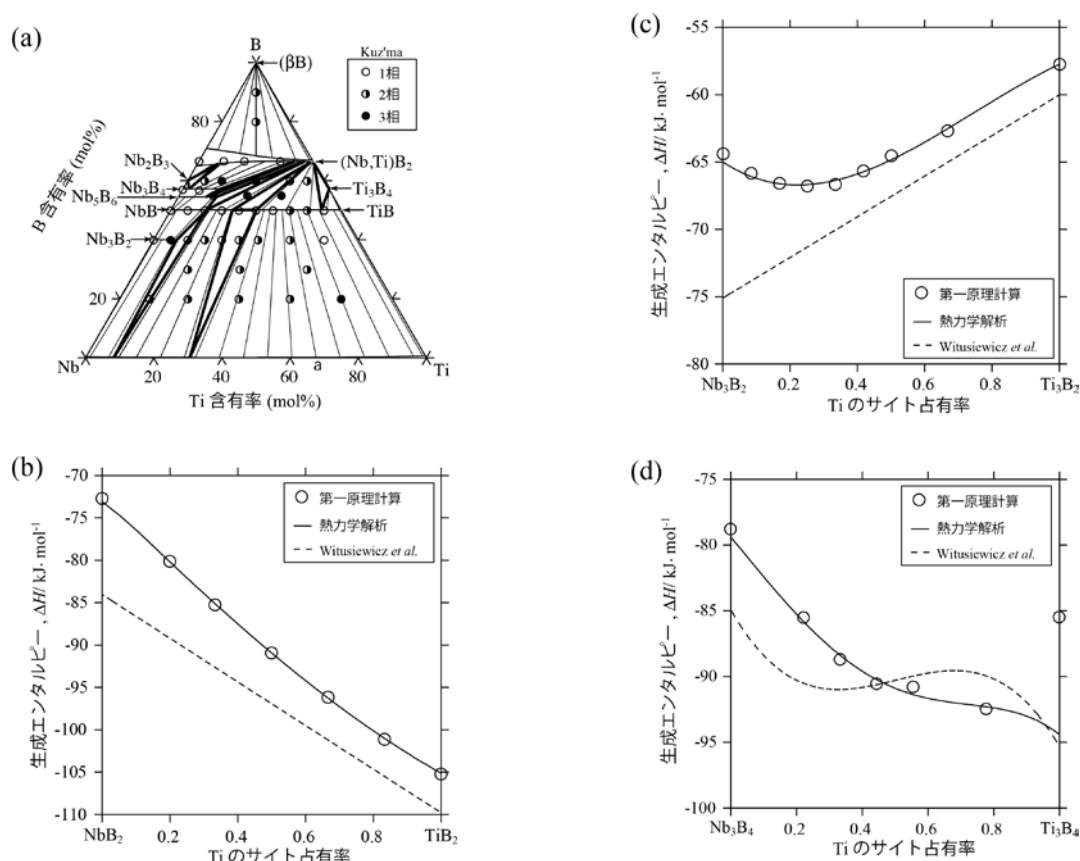


図2 (a) 1400KにおけるNb-Ti-B3元系計算状態図、(b) 金属元素とホウ素の比率が1:2、(c) 3:2、(d) 3:4のホウ化物の生成エンタルピー

値については、第一原理計算のような方法で物性を評価する必要がある。第一原理計算法は、20世紀半ばからの量子力学の台頭とともに発展したが、その契機となったのは1965年に発表されたコーンシーラム方程式により密度汎関数法の手法が多電子系に応用されたことである。その後1985年には第一原理分子動力学法がカーとパリネロにより確立され、現在最も広く利用されているVASPの計算コードもリリースされた。このようにCALPHADを中心とした計算状態図に電子論計算の手法が取り入れられ始めたのが2000年頃のことになる。

しかし第一原理計算は絶対零度でのエネルギー計算なので、状態図計算に必要な有限温度の自由エネルギーを計算で求めるためにはさらに工夫が必要である。私たちのグループでは、格子振動や格子膨張、電子励起の効果を取り入れた定圧比熱の計算と、クラスター展開・変分法を用いた自由エネルギーの計算によって状態図解析に必要な熱力学データを評価している。これらの手法についてその概要を説明しよう。

3 有限温度の熱力学物性値の計算

3.1 化合物の定圧比熱の計算³⁾

格子振動に起因する有限温度の自由エネルギーを計算するには、はじめに第一原理計算を使って絶対零度におけるフォノンの状態密度を計算し、次に有限温度の状態をボース-アインシュタインの分布関数を用いて導出する。絶対零度のエネルギーを E 、ボルツマン定数を k_B 、温度を T とし、波数ベクトル $\mathbf{q}$ と分枝 j で指定されるフォノンのエネルギーを $\omega_j(\mathbf{q})$ として表すと、その自由エネルギー F は (1) 式で表される。

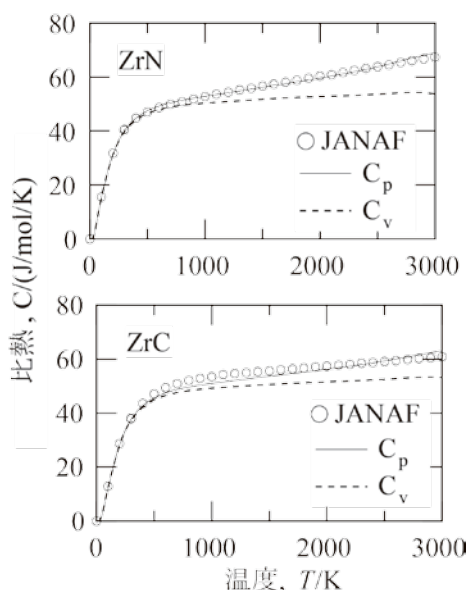


図3 ZrN と ZrC の定圧比熱の計算結果

$$F^{ph}(T) = E(V) + k_B T \sum_{\mathbf{q}} \sum_j \ln \left\{ 2 \sinh \left[\frac{\hbar \omega_j(\mathbf{q})}{2 k_B T} \right] \right\} \dots \dots \dots (1)$$

さらに格子振動の非調和性が原因で起こる熱膨張の影響を適切に取り入れる。この非調和性を完全なかたちで計算に取り入れることは困難なため、通常は“準調和近似”と呼ばれる近似を用いることが多い。この近似では、格子振動を調和振動として取り扱い、フォノンのエネルギーに体積 V の依存性を導入する。これは (1) 式の $\omega_j(\mathbf{q})$ を $\omega_j(\mathbf{q}, V)$ で置き換えることに相当する。得られた F - V 曲線を (2) 式で表されるバーチャーマーナハンの状態方程式⁴⁾、

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \dots \dots \dots (2)$$

を用いてフィッティングする。ここで E_0 は平衡体積 V_0 におけるエネルギー値、 B_0 は体積弾性率、 B'_0 は体積弾性率の圧力に対する一階微分である。これを用いて各温度点での平衡体積を求めれば、その極小値から体積に依存した自由エネルギーが得られる。

B1構造の炭化物や窒化物の定圧比熱の実験値と計算結果の比較をZrN と ZrCについて図3に示した。図中の白丸がJANAFによる実験値、実線が準調和近似による定圧比熱の計算結果、点線は定積比熱の計算結果である。計算結果は3000 K近くの高温まで実験値と比較的良好一致を示すことが分かる。

3.2 クラスター変分法

このような比熱の計算は特定の規則構造を対象に行うが、固溶体のような連続的な組成範囲をもつ相は構造モデルの記述の困難さ、また計算量が膨大になるという理由のために、クラスター展開・変分法という近似法を用いる。ここではこの手法の簡単な概要を (A, B) 二元系の表記を例に説明する。bccやfccなどの基本構造が決まっている物質の構造のエネルギーは各々のサイトに配置する元素種によって一意に決定され、

$$E(Z_1, Z_2, Z_3, \dots); Z_i = A, B \dots \dots \dots (3)$$

のように系のエネルギーを元素種の配列の関数として記述することができる。この表記は $Z_i=A$ の場合を $\sigma=1$ 、 $Z_i=B$ の場合を $\sigma=-1$ としたスピン演算子 $\sigma=\pm 1$ を導入することで、以下のように簡便に表記することができる。

$$E(\sigma); \sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \dots) \dots \dots \dots (4)$$

クラスター展開法ではこのエネルギーのスピノ演算子表記を用いて、点、対、三角、四面体などのクラスターの濃度の指標となる相関関数を導入することで、更に (5) 式のようにエネルギーを記述する。

$$E(\sigma) = \sum_{j=0}^m v_j \cdot \xi_j^\sigma \dots\dots\dots (5)$$

ここで j はクラスターの種類を示すインデックスで、(5) 式の右辺は定義された m 種までのクラスターについて和をとる。また v_j はクラスター j に割当てられている多体の有効相互作用エネルギーである。 ξ_j^σ が相関関数であり σ によって一意に決定される。配列 (σ) の異なる n 個の構造のエネルギー計算をすることで、(5) 式から $n \times m$ 行列計算式を作成することができる。 $n > m$ の構造のエネルギー値が求まっていれば、逆行列計算を行うことが可能で v_j を見積もることができる。実際は、クラスターの個数やサイズを有限に打ち切るため、(5) 式のエネルギー表現には誤差が含まれる。したがって、両辺の差が最小となるように有効相互作用エネルギーを決定する。

いったんこのクラスターの有効相互作用エネルギーが評価できれば、自由エネルギーのうちの内部エネルギーの部分はこの相互作用からすべての組成において計算でき、結晶構造を構成するクラスターの配置エントロピーから温度効果が評価できるので、有限温度における自由エネルギーが組成の関数として得られる。

クラスター展開・変分法を用いて計算した Al-Cu2 元系 fcc 相の 298 K における自由エネルギー・組成図を図4に示した。よく知られているように、この2元系では fcc-Al 中で GP ゾー

ンが形成されるが、この合金への Cu の固溶度がきわめて小さいため、GP ゾーンの生成と固溶体の熱力学的性質との関連は長い間不明であった。そこでクラスター変分法を用いて準安定領域を含む自由エネルギーを計算したところ、図にみられるように純 Al 近傍に上に凸な領域があることから、きわめて組成幅の限定された二相分離の存在が明らかになった。このような Al-rich 領域における2相分離傾向は Meijering⁵⁾ がギブス・デュエムの関係式を用いて、ごく限られた活量の実験値から破線のように予測しており、当時としてはきわめて画期的な研究成果であったといえる。しかしその解析に含まれる人為的誤差や実験精度を考慮すると、クラスター変分法による結果のほうがより客観的であると考えられる。この2元系の熱力学的解析と、カーン・ヒリヤードの拡散方程式を適用したスピノードル分解の TTT 曲線の計算については稿をあらためて報告する。

4 計算された熱力学量の状態図計算への応用

このように電子論的手法から提供される熱力学データや相平衡データなどの精度もきわめて高くなり、これまで実験値がないパラメータを決定できなかった状態図計算法へ、これらの計算結果を「実験して得たものと同様精度のデータ」として組み入れることができるようになった。そのような「実験値」を、最も馴染み深い Fe-C2 元系へ適用した例について示そう。

Fe-C2 元系状態図は鋼の基本系であることから、これまでも実験と熱力学的解析の両面からきわめて多くの研究が報告されている。しかし、初期の状態図が公表されてから100年以上経つ現在でも、この2元系の熱力学的な性質はいまだに未解明な点が多い。特にこの2元系が Fe-黒鉛安定系と Fe-セメンタイト準安定系からなる複平衡状態図として表現されてきたことからわかるように、セメンタイトと黒鉛の相対的な熱力学的安定性やセメンタイトの非化学量論性は未だに未解明の問題として残されている。このような複平衡状態図が提案された歴史的背景について少し触れたい。冒頭でも述べたように、20世紀初頭から Fe-C 系の状態図の研究が行われ、当初から Fe 中では炭化物が黒鉛に変化するといわれていた。この問題について画期的な研究を行ったのが Darken と Gurry^{6,7)} である。彼らはまずセメンタイトと黒鉛の溶解度に関する実験値を検討し、当時最も信頼できると考えられていた Mehl⁸⁾ のセメンタイトの実測値をそのまま高温まで外挿すると 945℃ 近傍で黒鉛の溶解度と交差することを見いだした。しかしこの結果は Wells⁹⁾ が顕微鏡観察で示したように、オーステナイト中のセメンタイトは長時間の時効に

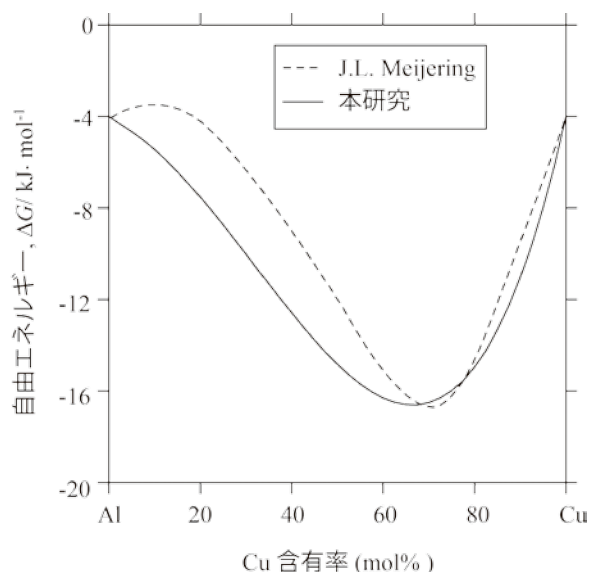


図4 298 Kにおける Al-Cu2 元系 fcc 相の自由エネルギー・組成曲線

よって黒鉛と鉄に分解するという一般に広く知られた知見に反する。そこでDarkenらはこの矛盾を解消するために、セメンタイトの溶解度を熱力学データや相境界の実測値により計算し、オーステナイトと平衡する相が黒鉛であることを状態図的に説明したのである。この結果が現在まで複平衡状態図として受け継がれているのである。

さてこのセメンタイトの結晶構造は図5に示した空間群 $Pbnm$ の斜方晶であり、C原子は6個のFe原子が構成するプリズム型三角柱の中心に配置される。これをC (1) サイトとよぶことにする。この三角柱を形成する6個のFe原子には4個のgeneral siteと2個のspecial siteがあることが知られており、MnやCrなどの合金元素はgeneral siteに優先的に固溶するとされている¹⁰⁾。この炭化物は3:1の化学量論化合物として取り扱われているのは改めて述べるまでもない。ところが、この複雑な結晶構造にはC原子が入る大きさの八面体空隙(図5の八面体の中心位置)があることが最近知られるようになってきた。これを本稿ではC (2) サイトとよぶ。このようなサイトにC原子が固溶すれば、原子配置の自由度が増えるので、組成の変化が可能になる。Jiangら¹¹⁾の第一原理計算によると、化学量論組成よりも炭素濃度の低い領域では正規のC (1) サイトに空孔Vaが導入され、炭素濃度が高い領域では八面体侵入型位置であるC (2) サイトに炭素原子が導入されることが明らかになっている。そこでセメンタイトについては、 γ 相と同様にFeサイトの占有率を1に固定しC原子と空孔がこれらの2種類のサイトに互いに置換するモデルを用いてクラスター変分法によりセメンタイトの自由エネルギーを計算した。

クラスター展開では、原子間隔が5Å以内かつ格子点7つま

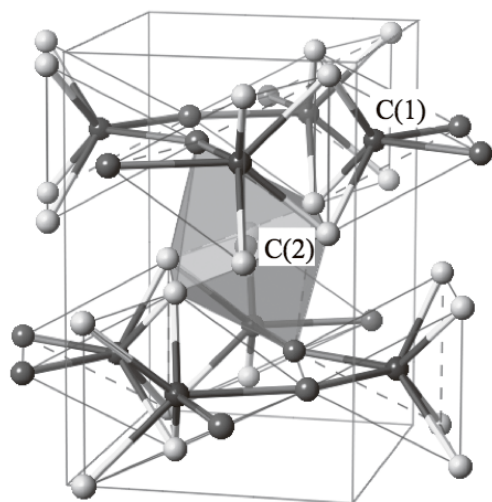


図5 セメンタイトの結晶構造と二種類の炭素原子の固溶サイト

での条件で探索した26のクラスターのうち、第一原理計算で算出された各規則構造のエネルギーをもっともよく再現する11のクラスターを抽出した。クラスターの大きさは三角クラスターまでを考慮した。

図6はセメンタイトの組成変化も考慮して計算した自由エネルギー曲線である。横軸はC原子と空孔の存在するサイトでのCの分率を示しているが、化学量論化合物Fe₃Cは50%の位置に相当する。この図において、低温領域の自由エネルギー曲線上の25mol%Cと33mol%Cの組成点で変曲点が現れている。これは、これらの組成点で安定な規則構造が生成することを示しているが、このうち25mol%Cはセメンタイト構造そのものに相当する。一方33mol%Cでは、過剰の炭素が4つのC (2) サイトの2つを占有することで形成される規則構造である。このようなC原子と空孔の混合は配置エントロピーを生成するので、その影響で、エネルギー曲線の極小値の組成が次第に高C側にずれていく。

図7はC (1) サイトとC (2) サイトにおける格子占有率の温度変化を3つの組成について示したものである。温度の上昇とともにC (1) サイトの格子占有率は減少し、逆にC (2) サイトでは増加することがわかる。図8はセメンタイトの組成変化に伴うエントロピーの温度変化の計算値である。本研究ではセメンタイトのC原子位置について、侵入型位置での固溶を考慮したために、化学量論化合物では発生しない配置エントロピーの寄与が大きくなり、これが高温でのセメンタイトの熱力学的安定性の上昇をもたらすと考えられる。

このような計算値をCALPHAD法に導入して計算したFe-C2元系状態図を図9に示した。詳細は現在投稿準備中の論文に譲るが、セメンタイト以外にフェライト、オーステナ

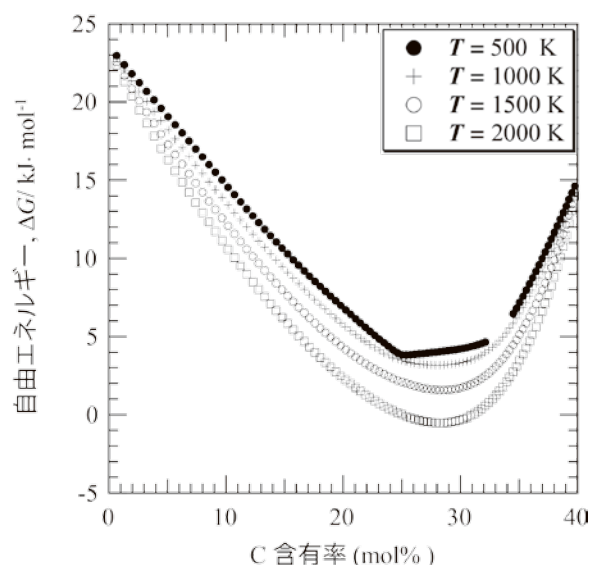


図6 セメンタイトの自由エネルギー組成曲線

イトの自由エネルギーもクラスター変分法で計算し、さらに固溶体における活量の実験値も考慮して計算したものである。本研究ではセメンタイトのC原子位置について、侵入型位置での固溶を考慮したために、化学量論化合物では発生しない配置エントロピーの寄与が大きくなり、これが高温でセメンタイトの熱力学的安定性を促進する結果となった。また、点線で示したのはフェライトにおける準安定2相分離曲線とスピノーダル曲線である。これはFe-C系マルテンサイトの焼き戻しなどで観察される準安定ナノクラスターや準安定炭化物の生成と関連がある可能性がある。

このようにセメンタイトが高温で安定化されるようなFe-C2元系状態図はこれまで報告がなく、実験的な検証が必要である。また計算においてもいくつか仮定を置いているため、現時点ではこの2元系状態図の正しさを強く主張するだけの根拠はない。しかしオーステナイトやフェライトと平衡する

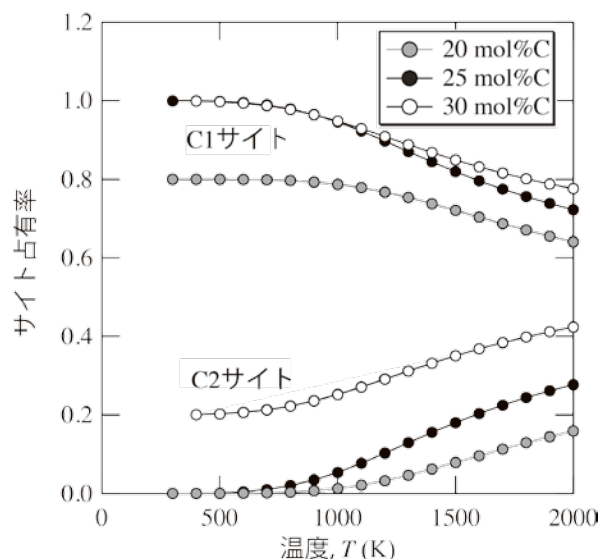


図7 C (1) サイトとC (2) サイトにおける格子占有率の温度変化

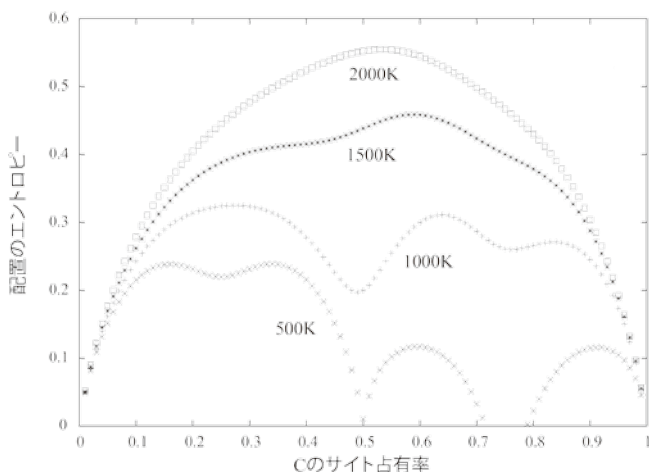


図8 セメンタイトの組成変化に伴うエントロピーの計算結果

セメンタイトと黒鉛の生成自由エネルギーの差はきわめて小さく、1kJ/molにも満たない値である。このような自由エネルギー差は、本研究で考えた微量の空孔の導入によって容易に逆転しうるものであり、セメンタイトの非化学量論性を検討することは学術的にもきわめて重要であると考えられる。

5 理論状態図計算の今後の展開

最後に実験値を全く用いることのない計算状態図の今後の展望について述べる。ある系の状態図を作成するにあたり、その状態図を構成する相が何であるかは最も基本的で重要な情報と言える。しかしながら、計算材料科学では物質の組成が決まっただけでは、それがたとえ単純な組成であっても、その安定構造を予言できないことが古くから由々しき問題として認識されてきた。この問題は主に2つの要因に起因する。一つは構造を記述する次元の数が $3N+3$ (N : 単位胞に含まれる原子数) と、大きな自由度を取り扱う必要があり、すべての構造のエネルギーを網羅的に計算することが不可能であるためである。もう一つは、原子イオンにかかる力を計算することで構造緩和を行う場合でも、局所的安定状態が無数に存在しエネルギー障壁に阻まれて最安定状態に到達できないことである。

近年、この問題に対して遺伝的アルゴリズムを用いることで、第一原理計算からの最安定構造の予測を行う取り組みが行われている¹²⁻¹⁴⁾。遺伝的アルゴリズムはダーウィンの進化論を模倣し、自然淘汰と遺伝と突然変異を採用した計算手法である。計算の流れを簡単に記述すると、(1) ランダムに作成した複数の構造のエネルギー計算を行い、その中でエネルギー

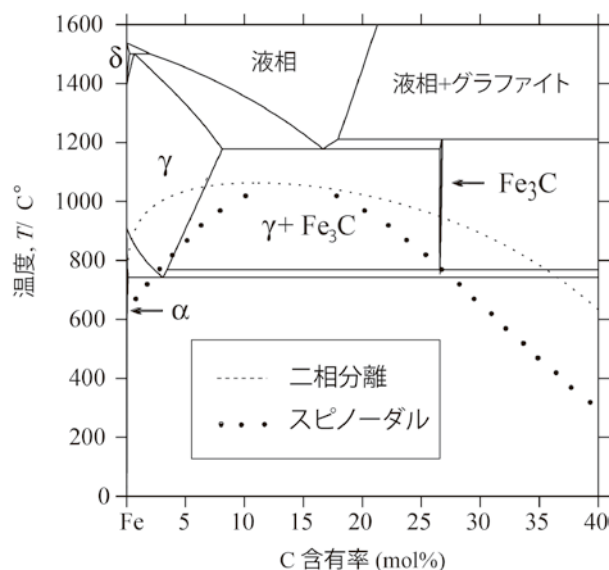


図9 セメンタイトの組成変化を考慮したFe-C2元系計算状態図

ギーの低いものを優先的に選択する。(2) それらの構造の構成要素(原子間距離や構造ブロック)を遺伝子として、遺伝・突然変異させた次世代の構造群を作成しエネルギー計算を行い、エネルギーの低いものを再選択する。それらの構造を基に次世代の構造を作成し、低エネルギー構造の再選択を逐次繰り返し行っていくことで最安定構造を探索する。このように、遺伝や突然変異を取り入れることでエネルギー障壁の問題を越えて、安定構造の探索を効率的に行うことができる。

図10は我々が遺伝的アルゴリズムを用いて計算したTi-O2系の生成エンタルピーである。計算では組成と単位胞中の元素数を指定しただけであり、複数の安定構造(白丸)を自動的に導出することができた。更に、図10の計算結果の注目すべき点は、最安定構造だけではなく、それよりもわずかにエネルギーが高い準安定構造も同時に多数抽出できる点である。計算結果は絶対零度の生成エンタルピーであるが、3.1節で記述したように各安定・準安定構造の格子振動、格子膨張、電子励起の効果を計算することで最終的に計算のみで状態図を作成することができる。また準安定構造における有限温度の自由エネルギーは、より正確な状態図を得るだけでなく、合成反応の遷移過程を議論できる有力な情報源になると期待できる。このように、これまで実験情報のない状況下において状態図作成は構成する相が不明なことに起因して困難とされてきたが、遺伝的アルゴリズムなどの新しい安定構造探索手法の利用によって大きな進展が望める段階にある。

6 おわりに

私たちがふだん目にする実際の材料では、準安定相の生成

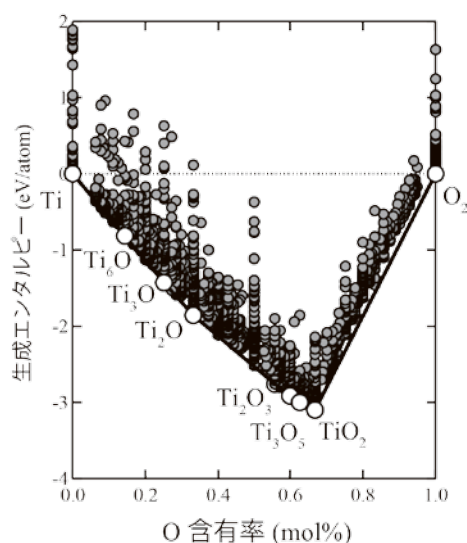


図10 遺伝的アルゴリズムを用いて計算したTi-O2系のconvex-hull。白丸が予想される基底構造

が特性に影響を与えている場合がしばしばみられるが、準安定相の生成要因や動的形成過程についてはいまだに不明な点が多い。本稿で紹介した電子論に基づく熱力学物性の計算によって、安定相ばかりでなく、熱力学的には不安定な相の物性をパラメータ化することが可能になり、相平衡や動力学的な計算の幅が大きく広がりつつある。このような不可視領域の物性に関する情報は、フェーズフィールド法や分子動力学などのさまざまなレベルにおけるシミュレーション技術の基盤として、今後たいへん重要な役割を果たしていくものと考えられる。

謝辞

本研究の一部は(独) 科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業(CREST)「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」(玉尾皓平研究統括) 研究領域による研究助成を受けて遂行されました。心より御礼申し上げます。

(参考文献)

- 1) V.T.Witusiewicz, A.A.Bondar, U.Hecht, S.Rex and T.Ya. Velikanova : J.Alloys Compd., 456 (2008) , 143.
- 2) Y.Nakama, H.Ohtani and M.Hasebe : Mater.Trans., 50 (2009) , 984.
- 3) S.Iikubo, H.Ohtani and M.Hasebe : Mater.Trans., 51 (2010) , 574.
- 4) J.P.Poirier : Introduction to the Physics of the Earth's Interior, 2nd ed, Cambridge University Press, New York, (2000)
- 5) J.L.Meijering : Rev.Metall., 49 (1952) , 906.
- 6) L.S.Darken and R.W.Gurry : J.Met., 3 (1951) , 1015.
- 7) L.S.Darken and R.W.Gurry : Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill Publ.Co., New York-London-Toronto, (1953)
- 8) R.F.Mehl and C.Wells : Trans.AIME, 125 (1937) , 429.
- 9) C.Wells : Trans.ASM, 26 (1938) , 289.
- 10) 梅本実, 土谷浩一 : 鉄と鋼, 88 (2002) , 117.
- 11) C.Jiang, S.A.Maloy and S.G.Srinivasan : Scripta Mater., 58 (2008) , 739.
- 12) A.R.Oganov and C.W.Glass : J.Chem.Phys.art., 124 (2006) 244704.
- 13) A.R.Oganov, A.O.Lyakhov and M.Valle : Acc.Chem.Res., 44, (2011) , 227.
- 14) A.O.Lyakhov, A.R.Oganov, H.T.Stokes and Q.Zhu : Comp.Phys.Comm., 184 (2013) , 1172.

(2014年7月22日受付)