

鉄の相変態および界面諸物性に対する 分子論的アプローチ

澁田 靖*

1. はじめに

材料プロセスにおける組織形成過程の理解のために、原子・分子レベルでの粒界や界面諸現象に関する知識の蓄積が不可欠である。長年にわたる実験的アプローチに加え、近年、分子レベルでの数値解析手法が開発されつつある。ここでは、原子・分子レベルの数値計算手法の一つである古典分子動力学法の概要を説明し、組織形成過程に関連した固液相変化や相変態過程での界面・粒界近傍原子の挙動を取り扱った数値計算例を紹介してみたい。具体的には、固液界面での融解・凝固過程、ナノ微粒子での融点のサイズ依存性、対称傾角粒界の粒界エネルギーとその温度依存性、鉄 fcc-bcc 変態における界面速度の結晶方位依存性等の諸現象に対する最近の研究結果を紹介し、分子動力学法計算が持つ長所・短所について考えてみたい。

2. 分子シミュレーション

原子・分子レベルの数値計算といっても、その計算手法は多岐に渡る⁽¹⁾。化学反応をより正確の再現するために、電子状態を厳密に計算するほど、取り扱える原子数および時間スケールに限られるというジレンマがあり、その目的によって適切な手法を選ばなくてはいけない。動力学に着目した主な手法としては、電子の波動関数を時間依存の問題として解く時間依存密度汎関数法、定常の密度汎関数法に原子の動力学を含めたカー・パリネロ法、第一原理計算の行列要素の一部分を経験的パラメータで与えて簡略化したタイトバインディング分子動力学法、原子間相互作用をポテンシャル関数として与える古典分子動力学法などがある。順に原子間相互作用の精度は劣るが、計算負荷は軽くなり、取り扱える原子数と

時間スケールが大きくなる。本稿では、長時間、大規模な計算が可能な古典分子動力学法を用いた計算例を紹介し、その長所と短所について議論したい。

古典分子動力学法では、得られる計算精度は原子間相互作用を表すポテンシャル関数に依存する。一般的にポテンシャル関数は、二体(ペア)ポテンシャルと多体ポテンシャルに分類される。二体ポテンシャル U_{ij} を用いると、以下のように全エネルギー U を二原子間の距離 r_{ij} のみで記述でき、取り扱いが容易である。

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j U_{ij}(r_{ij}) \quad (1)$$

代表例として、Lennard-Jones ポテンシャル⁽²⁾や Morse ポテンシャル⁽³⁾が挙げられる。鉄やその他の遷移金属に関して Morse ポテンシャルのパラメータが提案されているが⁽⁴⁾、二体ポテンシャルでは、弾性定数に関して Cauchy の関係 ($C_{12} = C_{44}$) を満たしてしまうことや(遷移金属の実験値は $C_{12} \neq C_{44}$)、表面や欠陥での振舞いを正しく表現出来ないなどの問題が知られている⁽⁵⁾。そこで、多体効果を記述できるポテンシャルの提案がなされ、遷移金属に関しては、現在では原子挿入法(Embedded Atom Method, EAM)⁽⁶⁾が主流となっている。

EAM では、全エネルギー U は二体項(クーロン相互作用) V_{ij} と電子密度 ρ_i の汎関数からなる埋め込み関数 F の項で記述される。

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j V_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i) \quad (2)$$

$$\rho = \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (3)$$

電子密度 ρ_i は、原子 i を除く近傍の原子が原子 i の位置に作る電子密度であり多体的な効果を記述できる。具体的な関数形については、Daw と Baskes によるオリジナルの EAM⁽⁶⁾

* 東京大学助教；大学院工学系研究科マテリアル工学専攻(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)
Numerical Approach to the Phase Transformation of Iron and Related Properties at the Interface by Molecular Simulation; Yasushi Shibuta (Department of Materials Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)
Keywords: *molecular dynamics simulation, iron, phase transformation, interface, kinetics*
2008年9月2日受理

に始まり，多元系への拡張が容易な generalized GEAM (GEAM)⁽⁷⁾ や，角度依存性を考慮した Modified EAM (MEAM)⁽⁸⁾ などが開発されている．より精度が高いポテンシャル関数になるにつれ，関数系が複雑になり，計算機負荷も大きくなるというジレンマがここでも存在する．また Finnis–Sinclair (FS) ポテンシャル⁽⁹⁾ は，EAM と同様な全エネルギーの記述を取り，簡便な関数形と，短距離相互作用のみで bcc 金属の物性を良好に再現できることから，頻繁に用いられてきた．本稿で紹介する計算も，簡便ながら bcc 金属の物性を良好に再現できる FS ポテンシャルを採用している．その他，ポテンシャル関数についての詳細は文献(1)を参考にさせていただきたい．

以下の章において，FS ポテンシャルを用いた古典分子動力学法による固液界面での融解・凝固過程，ナノ微粒子での融点のサイズ依存性，対称傾角粒界の粒界エネルギーとその温度依存性，鉄 fcc–bcc 変態における界面速度の結晶方位依存性を解析した例を紹介する．本稿で紹介する分子動力学法の具体的な計算手法としては，運動方程式の数値積分には蛙飛び法を用い，時間刻みは 2.0 fs とした．系の温度制御には Berendsen 法⁽¹⁰⁾ を用い，圧力制御には Andersen 法⁽¹¹⁾ を用いた．その他の詳細は，以下の章で適宜説明する．

3. FS ポテンシャルの融点の見積りと固液界面の挙動⁽¹²⁾

分子動力学計算で用いられるポテンシャルパラメータは，第一原理計算(もしくは実験値)で求めた格子定数，体積弾性率，エネルギー曲線といった力学的特性にフィッティングする形で構築されるのが一般的である．そのため融点等の熱力学的特性までカバーしていないことが多く，温度の定量的議論には注意を要する．そこで始めに，FS ポテンシャルのバルクの融点を以下の方法で算出した⁽¹²⁾．鉄原子 20500 個を体心立方格子 (bcc) 構造に配置した周期境界条件セルを，1000 K および 4000 K で，NVT 一定の条件で 100 ps 熱緩和し，固相および液相の構造を得た．これを図 1(a) に示すように (100)_{bcc} 面を介して結合させたものを初期構造とし，様々な制御温度で NPT 一定の条件で 50 ps の間熱緩和した．なお，周期境界条件の為，固液界面はセルの中心と端の二箇所に存在している．さらに温度制御を止めて (NPH 一定の条件)，950 ps の間緩和計算を行った．初期制御温度が融点より低い場合，凝固が起こり固液界面は液相側に移動する(図 1(b))．その際，潜熱の放出により系の温度が上がる．一方，初期制御温度が融点より高い場合，融解が起こり固液界面は固相側に進行する(図 1(c))．その際，潜熱の吸収により系の温度が下がる．最終的にある一定の温度で収束し，これを融点とみなすことができる．FS ポテンシャルを用いた bcc 鉄の場合，いずれの初期温度からでも 2400 ± 10 K に収束した⁽¹²⁾．よって，FS ポテンシャルの bcc 鉄のバルク融点はおおよそ 2400 K と見積られ，実験値 1808 K と 30% 程度のずれがあることが分かった．温度に関して直接的に実験と比較することは FS ポテンシャルを用いる限り困難であ

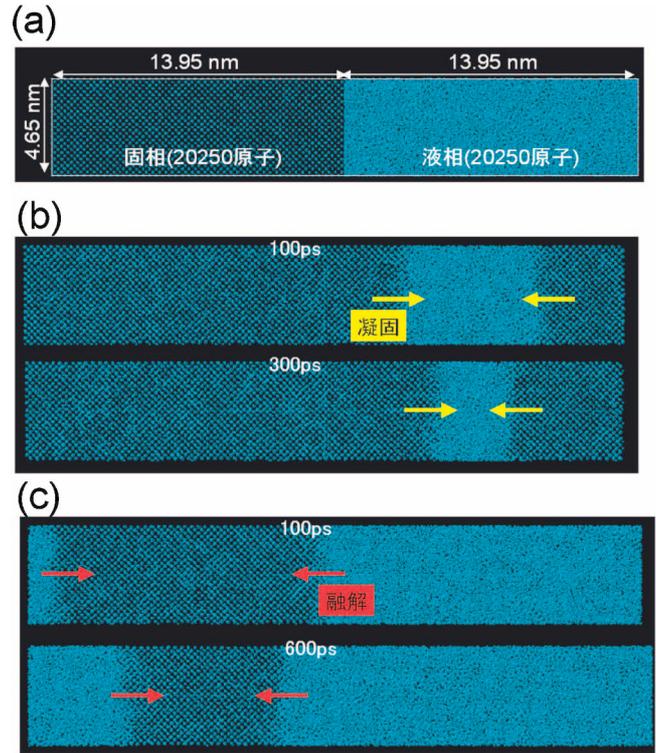


図 1 固液界面を有するバルク系における融解・凝固過程．(a)初期条件．(b)融点より低い場合．(c)融点より高い場合．

る．本稿では粒界近傍原子の挙動の温度依存性に関しては，上記で求めた融点で規格化した温度， $T_N = T/2400$ で表現した．また，FS ポテンシャルの A3 および A4 変態点は明確に定義できないため fcc–bcc 変態過程についての温度依存性などの議論はしない．これらの問題点は，個々の原子間の相互作用のみをパラメータとする分子論的手法に特有の問題であり，多数の原子が集まって初めて定義できる物性値(融点や変態点)を陽的なパラメータとする現象論の数値解法と大きく異なる点である．

4. 鉄ナノ微粒子の融解・凝固過程⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾

次に，半径 1.5–5.0 nm の鉄ナノ微粒子について，その融解・凝固過程の振舞いや融点のサイズ依存性について検討した．具体的な計算方法⁽¹⁴⁾として，まず原子数 $2n^3$ 個 ($n=10-25$) の鉄 bcc 結晶を真空下で，1 ns の間 3000 K で加熱し，様々な大きさの液滴を準備する．これを 3000 K から 0 K まで 2 K/10 ps の割合で冷却し，液滴からの凝固過程を観察した．さらに得られた鉄ナノ微粒子を 2 K/10 ps の割合で 3000 K まで再加熱し，鉄ナノ微粒子の融解過程を観察した．図 2 に凝固・融解過程の 31250 原子 ($n=25$) からなる鉄ナノ微粒子の断面図を示す．図中，赤色の原子は bcc 配位を持つ原子，白色の原子はそれ以外を示す．凝固過程では，液滴の表面近傍で初期核が発生した後，凝固が液滴全体に伝播していく様子が観察された．一方，融解過程では，鉄ナノ

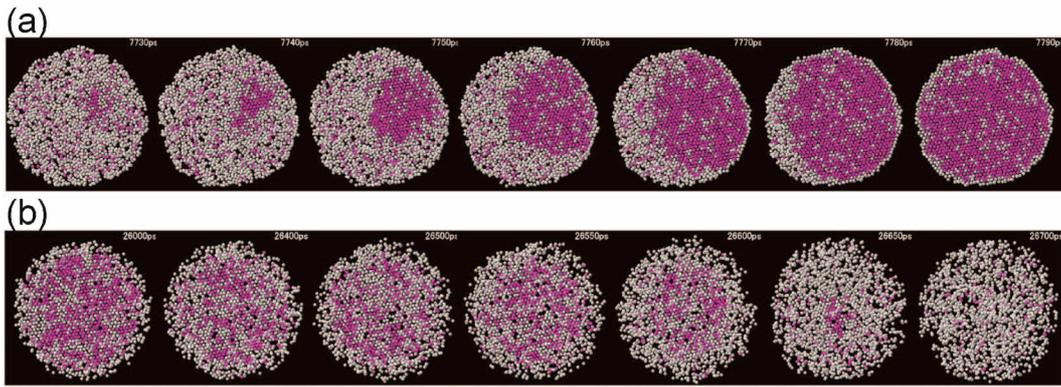


図2 31250原子からなる鉄ナノ微粒子の凝固および融解過程. 赤色の原子は bcc 配位をとる原子, 白色の原子はそれ以外を表す.

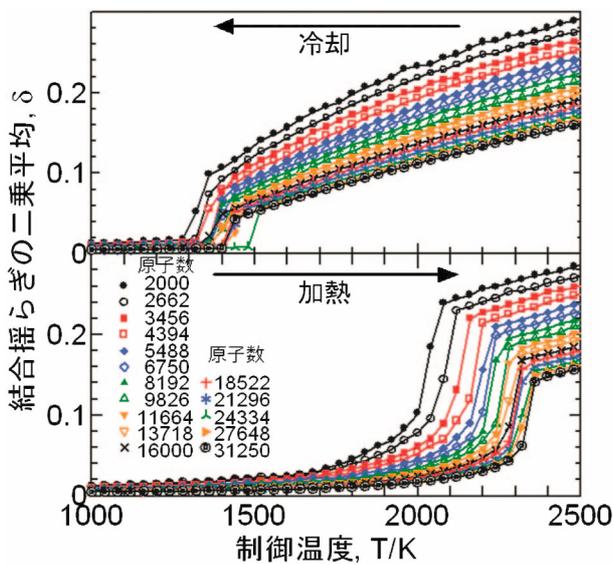


図3 鉄ナノ微粒子の冷却および加熱過程における結合揺らぎの二乗平均.

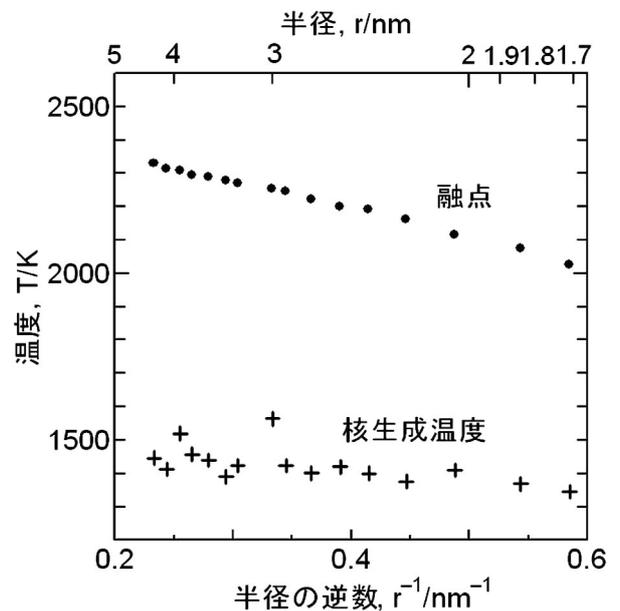


図4 鉄ナノ微粒子の融点および核生成温度のサイズ依存性.

微粒子は表面から均一に融解していく様子が分かる. また融解の直前では, 固液共存のいわゆる表面融解(surface melting)の状態が確認された.

ナノ微粒子の凝固・融解温度は, それぞれ冷却・加熱過程における結合揺らぎの二乗平均(Lindemann Index)⁽¹⁵⁾ δ を調べることで確認できる. 結合揺らぎの二乗平均は,

$$\delta = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{i < j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle} \quad (4)$$

で表される. $\langle \rangle$ は時間平均を表す. 図3に冷却・加熱過程における原子数 $2n^3$ 個 ($n=10-25$) の鉄ナノ微粒子の結合揺らぎの二乗平均を示す. 結合揺らぎの二乗平均は温度が上昇するにつれて大きくなるが, 固相から液相に相転移する際に不連続的に変化する. よって図3において δ が不連続に変化する温度から, 各サイズの鉄ナノ微粒子の凝固および融解温度(融点)が分かる. この結果より, 鉄ナノ微粒子の凝固温度は融点より 500-1000 K も低いことが分かった. これは, 冷却過程では核生成障壁を考慮するため過冷却が起こるが,

加熱過程では障壁がないため過加熱が起こらず平衡融点で融解するという実験的経験と一致している. なお, 結合揺らぎの二乗平均の他に, 比熱からも融点を見積ることができる⁽¹⁴⁾. 凝固・融解は潜熱を伴う一次の相転移であり, 相転移温度において比熱はピークを示す. 比熱がピークを示す温度は結合揺らぎの二乗平均が不連続になる温度と対応しており, これら二つの指標より, 鉄ナノ微粒子の融点を定義できる.

図4に, 鉄ナノ微粒子の融点および核生成温度のサイズ依存性を示す. 融点は微粒子のサイズが小さくなるにつれ単調減少するが, 核生成温度については, 基本的にはサイズの減少とともに低下するが, 過冷却液滴中での初期核発生確率との関連から, 温度依存性に多少偏差が生じているのが特徴である. なお, 融点の低下は, 半径の逆数に比例しており, Pawlow モデル⁽¹⁶⁾ と合致している.

5. 鉄対称傾角粒界の粒界エネルギーと予融解⁽¹²⁾⁽¹⁷⁾

鉄対称傾角粒界に関して、その粒界エネルギーの傾角依存性についての計算例は数多く存在する⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾が、それらのほとんどは0 Kで静的に評価したものである。一方、実験においては、高温下で界面の移動が促進された状態で、複数の界面の熱力学的な釣り合い状態から粒界自由エネルギーを算出している。静的なエネルギー計算による粒界エネルギーにはエントロピー項の効果が含まれておらず、厳密には実験値と直接対応していない。しかし、数値計算によりエントロピー項の効果を検討することは、手法、計算機能力の両面において困難であるのが現状である。本稿では、有限温度下で、対称傾角粒界を有する系を緩和し、粒界を有しない同原子数の系との内部エネルギー差から、粒界エネルギーを算出した例⁽¹²⁾を紹介する。この方法を用いると、粒界エネルギーの温度依存性、および高温下における界面近傍原子の挙動等が可能である。しかし、エントロピー項の効果を検討するためのツールとしての必要十分性は満たしておらず、さらなる物理的考察が必要な事を明記しておく。

図5に、鉄bcc構造において、 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ 方位を回転軸とした対称傾角粒界の粒界エネルギーの傾角依存性を示す。図中、粒界エネルギーはステレオ極点図に投影された面指数上に三次元的に表現している。粒界エネルギーは有限温度下で導出したが、FSポテンシャルの融点の実験値とずれているため、ここでは3章で求めたバルクの融点で規格化した温度、 $T_N = T/2400$ で表現している。その他、詳細な計算条件は文献(12)をご参考いただきたい。粒界エネルギーは傾角に大きく依存し、特に(112) Σ 3面で大きなエネルギーカuspが確認された。一方、同じ Σ 値を持つ(111) Σ 3面ではエネルギーカuspは確認されなかつ

た。また(221) Σ 9, (310) Σ 5, (210) Σ 5面などに小さなエネルギーカuspが確認された。これらの傾向は、0 K下での静的なエネルギー計算に導出された粒界エネルギー⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾と合致している。

有限温度下での分子動力学法を用いる利点は、高温下での界面近傍の原子の挙動を直接観察できることである。図6は、(111) Σ 3および(112) Σ 3面の粒界を含むbcc結晶を、規格化温度0.416および0.916で1000 ps緩和した際の粒界近傍原子の軌跡を示したものである。図中の軌跡は、500 psから1000 ps間の10 ps毎の原子位置をたどったものである。規格化温度0.416では、どちらの粒界面においても、原子が平衡位置近傍で振動し、対称傾角粒界の形を保っているが、規格化温度0.916では、(111) Σ 3面近傍で構造の乱れが観察された。これは一種の予融解(premelting)状態と考えられ、高温下において、粒界エネルギーが上昇する因子であると考えられる⁽¹²⁾。予融解は図5で計算されたほとんどの粒

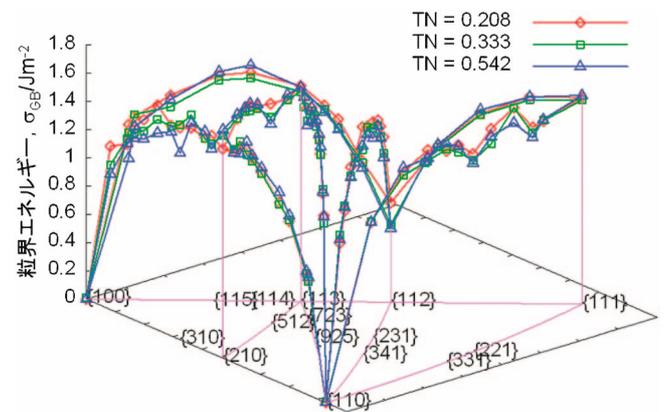


図5 α (bcc)鉄対称傾角粒界の粒界エネルギーの傾角依存性。

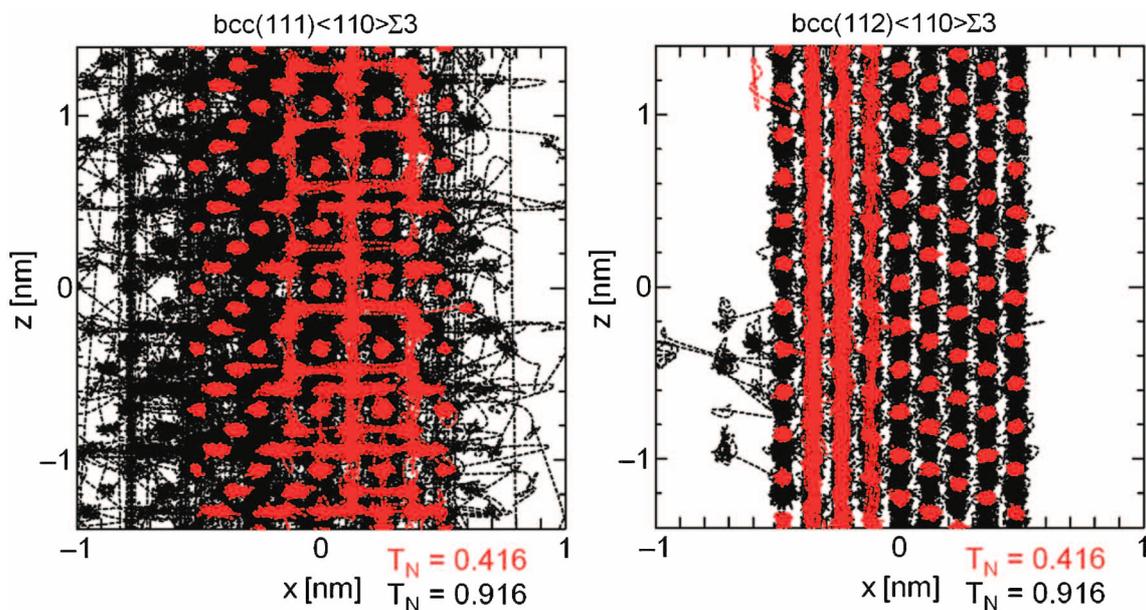


図6 (111) Σ 3および(112) Σ 3面の粒界を含むbcc結晶を、規格化温度0.416および0.916で緩和した際の粒界近傍原子の軌跡。

界面で観察されたが、大きなエネルギーカuspを示した(112) Σ 3面でのみ観察されなかった。また面心立方格子(fcc)構造についても同様に、 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ 方位を回転軸とした対称傾角粒界の粒界エネルギーを求めたが、大きなエネルギーカuspを示した(111) Σ 3面でのみ、高温下で予融解が確認されなかった⁽¹²⁾。このような、融点近傍での粒界近傍原子の振る舞いの傾角依存性は、実験で優先的に観察される方位や、複数の界面の釣り合い状態での方位関係などと密接に関連しており、興味深いトピックの一つである。

6. 鉄 fcc-bcc 変態における界面のキネティクス⁽²¹⁾

鉄 fcc-bcc 変態過程における界面のキネティクスやその結晶方位依存性については、長年にわたる実験的研究およびそれを裏付ける理論により、多くの知識が蓄積されてきた⁽²²⁾⁽²³⁾。そのような背景のもと、分子スケールの数値解析が新たに貢献できる方法を考えてみたい。これまで何度か述べてきたように分子動力学法の利点は、界面や粒界近傍の原子の挙動を直接観察できる点であり、*in situ* で見ることが困難な実験に対し有効な方法である。固相変態過程に関し、実際に界面のキネティクスを分子スケールで議論することは実験的には未だ困難である。そこで、ここでは様々な方位の鉄 fcc-bcc 界面を有する系を熱緩和し、fcc-bcc 異相界面近傍の原子の挙動を直接観察することで、界面のキネティクスを検討してみた。

bcc と fcc の異相界面としては、 $(110)_{\text{bcc}} // (111)_{\text{fcc}}$ の関係を満たす界面のうち、 $[001]_{\text{bcc}} // [1\bar{1}0]_{\text{fcc}}$ を満たす西山-Wasserman (N-W) 方位関係、 $[1\bar{1}1]_{\text{bcc}} // [1\bar{1}0]_{\text{fcc}}$ を満たす Kurdjumov-Sachs (K-S) 方位関係が良く知られている。K-S 方位関係は N-W 方位関係から $[111]_{\text{fcc}}$ 軸に対し 5.26° 回転させた関係にあたる。ここでは、N-W, K-S 方位関係および、これらの中間である K-S 方位関係から $[111]_{\text{fcc}}$ 軸に対し 2.00° , 4.00° だけ回転させた方位関係の4つの条件に対し、これらの界面を有する系を作成し、系全体を規格化温度 0.5 で熱緩和させた場合の界面の移動速度およびその優先方位について比較した。

図7(a)に、鉄47640原子で構成される N-W 方位関係の界面を有する系の熱緩和過程を示す。図中、界面の伝播過程を見やすくするために bcc 配位の原子のみを表示している。茶色の原子がバルクの bcc 配位(考慮している原子の隣も bcc 配位を満たす場合)を、橙色の原子が bcc 以外の原子(fcc 等)と接する bcc 配位の原子である。N-W 方位関係の場合、界面が初期配置の方位関係を保ったまま、平面的に fcc 側に進行する様子が確認された。界面ではレッジとよばれる階段状の乱れはあるものの、N-W 方位関係を持った界面は基本的に平面状に伝播していくことが分かる。図7(b)に99910原子で構成される K-S 方位関係の界面を有する系の熱緩和過程を示す。K-S 方位関係の場合、最初のうちは N-W 関係同様、界面は平面的に fcc 側に伝播するが、だんだん界面の乱れが大きくなり、途中で特定の方位に向かい針

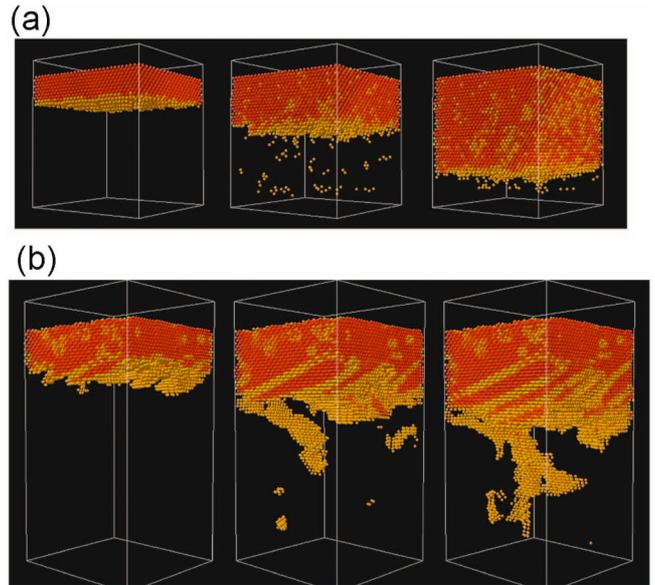


図7 (a)西山-Wasserman 方位関係、(b)Kurdjumov-Sachs 方位関係にある fcc-bcc 異相界面を有する系の熱緩和過程。

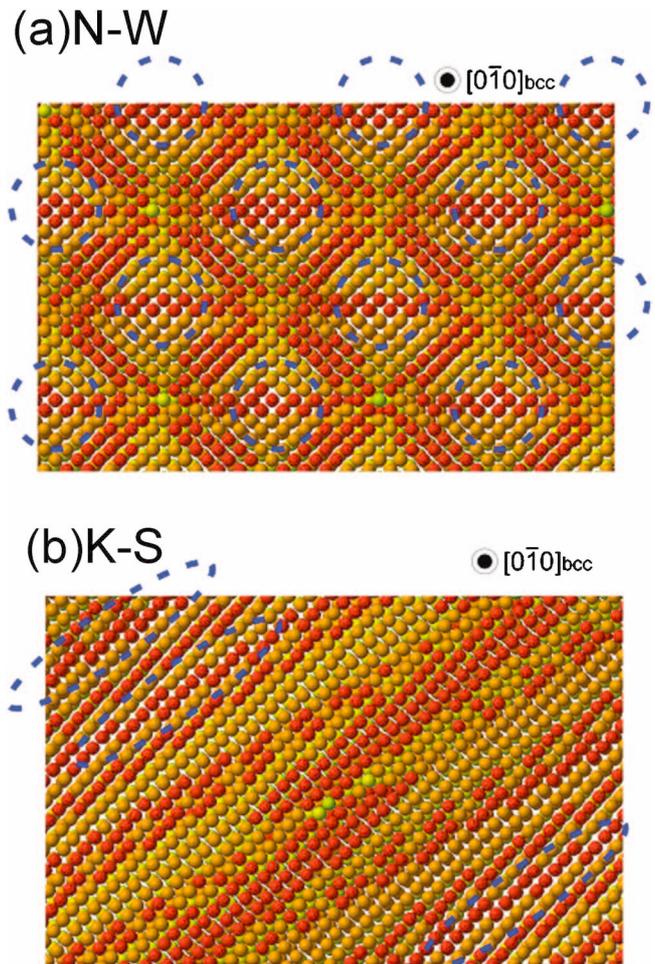


図8 西山-Wasserman (N-W) および Kurdjumov-Sachs (K-S) 方位関係における整合領域の分布の違い。

