

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05067

研究課題名（和文）格子欠陥自由エネルギーの精密計算法の開発

研究課題名（英文）Development of first principles calculation method of finite temperature defect energy

研究代表者

西谷 滋人（Nishitani, Shigeto）

関西学院大学・工学部・教授

研究者番号：50192688

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：小傾角の粒界エネルギーは転位論を基礎とするRead-Shockleyモデルによって解釈できるとされてきた。しかし、Alの粒界エネルギーの計測結果はこのモデルを否定するものであった。本研究では、この実験と理論の齟齬を、新たに開発した自由エネルギーの有限温度計算法によって、第一原理計算を使って解決した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Al粒界エネルギーの実験結果を再現する計算法が確立した。これによって、あらゆる金属系の平衡温度での粒界エネルギー、有限温度での粒界での溶質原子の自由エネルギー、析出物の核生成の活性化エネルギーを高精度に求めることが可能となった。この計算法を使えば、ミクロ組織を制御する工業プロセスの操業設定を計算だけで高精度に予測できる。さらにこの研究を通して、粒界に適用されていた転位モデルが誤っていること、転位エネルギーが転位芯に起因することが解明された。これは、材料制御の基礎となる転位論の再検討の足掛かりとなる。

研究成果の概要（英文）：The energies of small-angle grain-boundaries have been predicted by the Read-Shockley model based on the dislocation theory. However, experimentally observed energies on the Al tilt boundaries have been inconsistent with the theoretical prediction. This dilemma between the theory and the experiments, in this research, was solved by the newly developed finite-temperature free energy predicting method with the first-principles calculations.

研究分野：金属物理

キーワード：第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

小傾角粒界の転位モデルは Read and Shockley によって転位論の初期の段階で提案された[1]。彼らのモデルでは、粒界を転位が等間隔で整列した状態として、そのエネルギーは弾性論から弾性場のエネルギーが支配的とみなす。粒界や転位研究者の常識を記した文章として、鈴木秀次[2]より抜粋すると、

結晶境界エネルギーの測定値が、転位模型から計算した値と、以上のようによく一致すること
 ということは、転位論の発展の初期にすでに明らかにされたことであり、その当時から転位論
 の正しいことを示すもっとも重要な証拠の一つとみなされている[pp.350-1]。

として、粒界エネルギーの再現性が、転位論の妥当性あるいは、予測可能性を証明する有力な証拠とされていた。さらに、

結晶粒界エネルギーと両側の結晶のなす角の関係から、転位の芯のエネルギーを求めること
 ができる。転位のエネルギーの大部分は弾性的な歪みとみなされる領域の弾性エネルギー
 としてたくわえられており、転位のエネルギーは μb^2 に比例する[p.77].(注： μ は剛性率、
 b は転位のバーガースベクトルの大きさ)

これが、鈴木秀次らが信じていた、転位エネルギーは弾性エネルギーが支配的とする論拠となっ
 ていた。理論だけでなく、図1にある経験ポテンシャル(EAM)での計算値も、非対称な角度依存
 性を示している[3]。しかし、大抵は図1に測定値として記した通り、転位論が予測する角度の
 非対称性が認められないと報告していた[4,5].

2. 研究の目的

本研究では、粒界エネルギーの理論予測と実験の齟齬を解決することに取り組んだ。これら理論・計算の不一致の原因として

- (1) 大域的な緩和が不十分
- (2) 計算モデルが小さい
- (3) 経験ポテンシャルがおかしい
- (4) 温度効果が入っていない

が考えられる。

過去に、西谷は経験ポテンシャルによる大規模な緩和計算や、第一原理計算を行ってきたが、その不一致の原因を特定できなかった。本研究では、小さなモデルで有限温度の影響を見積もることを試みた[6]。経験ポテンシャルの影響を除くために、第一原理計算だけで値を求めることを方針とした。第一原理計算に用いたソフト VASP の計算パラメータは既報に詳しく記した[6]。また、温度依存性はフォノン法が定石であるが、粒界を含んだ複雑なモデルでの計算がうまくいかなかった。そこで、簡便な代替法となる Einstein モデルでの計算プログラムを開発した。

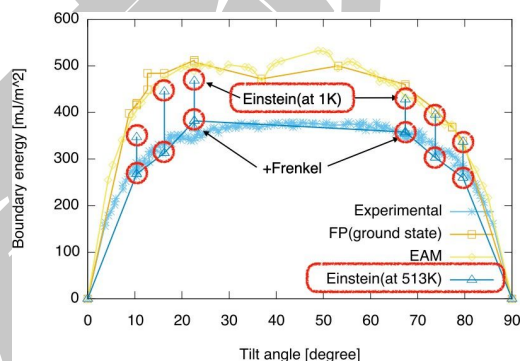


図1 Al<100>対称傾角粒界エネルギーの測定値(Experimental), および基底状態(ground state), 経験ポテンシャル(EAM)、有限温度(Einstein at 513K)の計算値。

3. 研究の方法

有限温度計算に用いた Einstein 法と Frenkel 法を模式的に示すと図2となる。Einstein 法は、原子の周囲からの相互作用によるエネルギー変化をあるサイトに釘付けされた調和振動子置き換える。ここから現実の第一原理計算で得られる(VASP)系の非調和効果を含めた自由エネルギーを熱力学的積分によって求めるのが Frenkel 法である。

図3は、108原子に対して計算した Einstein モデルによる熱膨張、自由エネルギー、定圧比熱について、高精度のフォノン計算法 Phonopy[7]および実験結果との比較を示している。定圧比熱は自由エネルギーの計算値からフィッティングにより求めている。熱膨張の結果は、第一原理計算に使う電子相関(GGA)の影響で実験より1%程度大きく出る。温度依存性は Phonopy と同程度の再現性である。自由エネルギーは、Phonopy が実験とほぼ一致しているのに対して、Einstein 法ではずれが確認できる。しかし、298K からの差として比べた場合、500K ではその差は微小である。また、比熱は低温でのよく知られた Einstein の不一致が確認できるが、高温の非調和効果による差の方が大きいことがわかる。

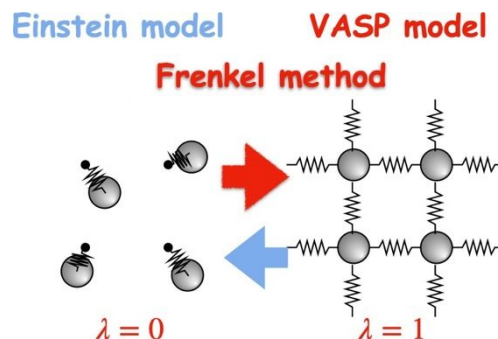


図2 Einstein 法と Frenkel 法の関係。

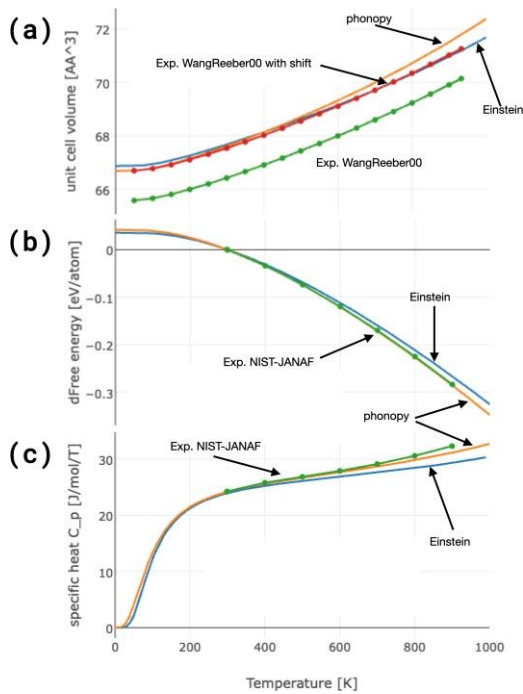


図3 完全結晶での Einstein 法による熱物性の再現性。

このとおり、Einstein モデルによる自由エネルギーの再現性は、500K 程度の温度域においては、フォノンの結果に比べて大きく劣っているわけではないことが確認できる。

4. 研究成果

格子欠陥を含んだ系では全てのサイトについて x , y , z 方向に微小偏位させてバネ定数を求める必要がある。図4の左パネルは $5\langle 100 \rangle$ 対称傾角粒界の40原子モデルを示している。矢印で示したサイトが粒界の整合性から必要となる転位の転位芯を示している。

このサイトの微小偏位に伴うエネルギー変化を右パネルに示した。格子定数が小さい時にはあまり目立たないが、4%膨張させた時の x 方向の偏位では、放物線から大きくずれた二重井戸型のポテンシャルとなっていることが確認できる。左図のサイトそれぞれの楕円は、513Kの熱エネルギー 0.0442eV までのこれらのポテンシャルに対する振動領域を表している。転位芯では1 程度の揺らぎが認められるが、それ以外では顕著な差は見られない。

こうして得られた粒界、完全結晶の各自由エネルギーを用いて、粒界エネルギーの温度依存性が図5のように求められる。実験結果の温度依存性とよく一致している。 0° 側 (0_5_40) と 90° 側 (90_5_56) モデルでその温度依存性に差が見られることが確認できる。これは、 0° 側が前掲図4の転位の転位芯に大きな空隙があり振動エントロピーが大きく、高温になるにつれて安定性が増す効果が大きく寄与している。一方、 90° 側の転位は空隙がなく、温度依存性が小さい。こうして得られた粒界エネルギーの角度依存性は、図1に Einstein (513K) と示した結果で、大槻の実験において適用した平衡温度 (513K) での測定値を誤差範囲で再現し、傾角に対して対称な依存性となることが確かめられた。また、+Frenkel で示した非調和の影響が小さいことが確認できる。

次に、傾角だけではなく、AI のねじり粒界での計算を行なった。図6は温度依存性を実験結果とともに示している。同時に示した傾角の結果に比べて温

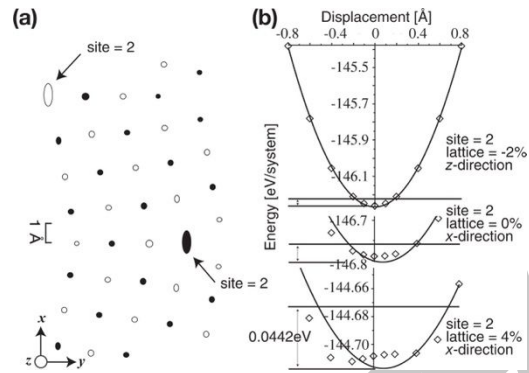


図4 傾角粒界での振動幅とバネ定数フィッティング。

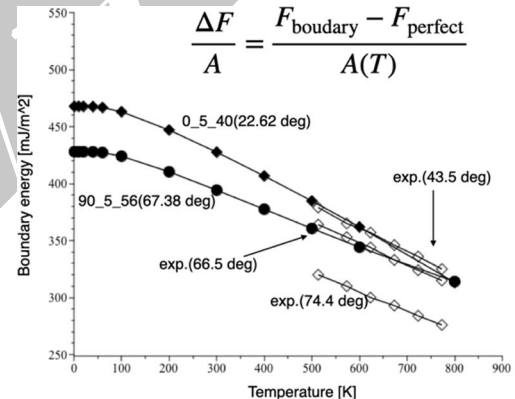


図5 対称傾角粒界エネルギーの温度依存性。

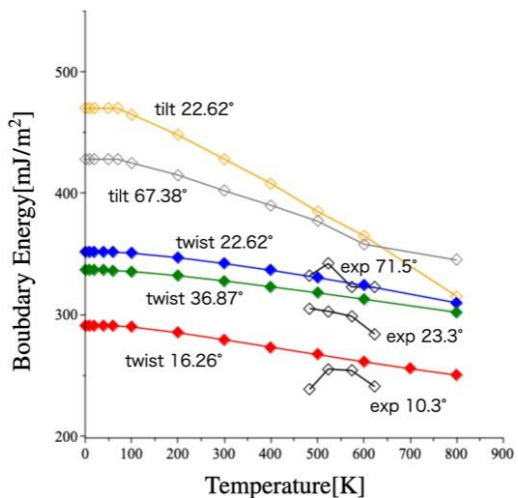


図6 AI<100> ねじり粒界エネルギーの温度依存性。

度依存性が小さいことが確認できる。これは、粒界近傍サイトの空隙が小さいため、振動エントロピーを得ることができず、完全結晶とそれほど変わらないことが原因と考えられる。こうして得られた粒界エネルギーの有限温度第一原理計算結果は、実験結果を支持するものであった。では、転位モデルのどこに問題があるのだろうか。得られた計算結果から、「小さいモデルでエネルギーが再現できる」ということを論拠として、「転位芯エネルギーが支配的」と考えるのが妥当であろう。これはマイクロメカニクスにおける Eigen 歪、つまり「欠陥により生成したエネルギーの緩和した名残」が周囲の弾性場と考える描像が妥当である。この結果は、転位論全般を見直す必要性を示唆している。

さらに、Al の工業利用において重要な添加元素となる Mg, Zn について、粒界・粒内の有限温度自由エネルギーを求めた。これは、ジュラルミンなどの工業的に利用される材料の組織制御における時効温度、時間などの条件を定めるために必要な基礎データである。

<引用文献>

1. W. Shockley and W.T. Read, "Quantitative predictions from dislocation models of crystal grain boundaries," Phys. Rev. 75 (1949), p. 692.
2. 「転位論入門」鈴木秀次, (1967 アグネ).
3. M.A. Tschopp and D.L. McDowell, "Asymmetric tilt grain boundary structure and energy in copper and aluminium," Phil. Mag. 87 (2007), pp. 3871-92.
4. 「アルミニウムの粒界エネルギーに関する研究」大槻 徹, 博士論文(1990 京都大学).
5. A. Otsuki, "Energies of [001] small angle grain boundaries in aluminum," J. of Mater. Sci. 40 (2005), pp. 3219-23.
6. S. R. Nishitani, "Finite-temperature first-principles calculations of Al <100> symmetric tilt grain-boundary energy," Phil. Mag. 101(2021), 622.
7. A. Togo, "First-principles Phonon Calculations with Phonopy and Phono3py," J. Phys. Soc. Japan 92 (2023), 012001.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Can Zhao, Tomoaki Suzudo, Takeshi Toyama, Shigeto Nishitani, Koji Inoue and Yasuyoshi Nagai	4. 巻 62
2. 論文標題 Investigation of Cu Diffusivity in Fe by a Combination of Atom Probe Experiments and Kinetic Monte Carlo Simulation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 929-934
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2021028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 西谷 滋人	4. 巻 60
2. 論文標題 変態と欠陥を研究する学科へようこそ	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 まてりあ	6. 最初と最後の頁 727
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/materia.60.727	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. R. Nishitani	4. 巻 101
2. 論文標題 Finite-temperature first-principles calculations of Al 100 symmetric tilt grain-boundary energy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Philosophical Magazine	6. 最初と最後の頁 622-642
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/14786435.2020.1855371	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 西谷滋人
2. 発表標題 Al点欠陥の有限温度第一原理計算
3. 学会等名 物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kyohei Horikawa, Junpei Amakawa and Shigeto R. Nishitani
2. 発表標題 Finite temperature first principles calculation of Al <100> twist boundary energy
3. 学会等名 Calphad (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西谷滋人, 河野大登, 堀川恭平
2. 発表標題 Al の格子欠陥の有限温度第一原理計算
3. 学会等名 物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀川恭平, 天川純平, 西谷滋人
2. 発表標題 Al<100> twist 粒界の有限温度第一原理計算
3. 学会等名 物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西谷滋人
2. 発表標題 Al<100> 対称傾角粒界エネルギーの有限温度第一原理計算(Finite-temperature first-principles calculations of Al <100> symmetric tilt grain-boundary energy)
3. 学会等名 日本学術振興会 合金状態図第172委員会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西谷滋人
2. 発表標題 AI 粒界エネルギーの有限温度第一原理計算
3. 学会等名 金属学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西谷滋人
2. 発表標題 AIの対称傾角粒界エネルギーの有限温度第一原理計算
3. 学会等名 物理学会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会
〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------