

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01607

研究課題名(和文) 表面化学反応機構の理論的解明による耐熱材料の高精度制御

研究課題名(英文) Theoretical investigation of surface chemical reaction in high temperature materials

研究代表者

佐原 亮二 (SAHARA, RYOJI)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究センター・グループリーダー

研究者番号：30323075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、高温酸化などのプロセスを制御し、耐熱材料の適切な材料選択や材料寿命予測に資することを目的とし、そのため、密度汎関数理論に基づく第一原理計算をはじめとする計算材料科学により、チタン(Ti)合金など耐熱材料の表面化学反応の初期メカニズムを原子・電子レベルから理論的に解明した。本課題で得られた主な研究成果として特に(1)Ti表面酸化に及ぼす合金元素の効果の系統的解明、(2)全電子GW計算による軽元素添加酸化チタン(アナターゼ)の電子状態解析および本手法の電子励起ダイナミクスシミュレーションへの拡張が挙げられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般に耐熱材料は年単位という長期的な使用が想定されており、それに伴って実験や検証に時間がかかる。この短縮化のために、計算材料科学やデータ科学に基づき、巨視的な材料特性の起源を原子・電子レベルまでさかのぼって理論的に理解することは重要な課題である。しかしこの観点からの研究は極めて限定されている。本課題は、この問題を解決するため計算材料科学の観点から高温表面酸化をはじめとする材料プロセスと制御に着眼した際の、その根本原理は何かを明らかにすること、さらに、従来は計算の実行が困難であったあるいは実行できても精度が悪かった計算が実現できる新規モデル・計算手法を確立したことに、学術的・社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this project is to control processing of materials development such as high-temperature oxidation and to contribute to appropriate selection of materials and its life prediction for heat-resistant materials. For the purpose, we theoretically elucidated the initial mechanisms of surface chemical reactions of heat-resistant materials such as titanium (Ti) alloys from the atomic and electronic levels by first-principles calculations based on density functional theory (DFT) and other methods. the main results obtained in the project are (1) systematic analysis of the effect of alloying elements on Ti surface oxidation, and (2) electronic structure analysis of light-element-doped titanium oxide (anatase) by all-electron GW calculations, and extension of this method to electronic excitation dynamics simulations.

研究分野：計算材料科学

キーワード：計算材料科学 第一原理計算 耐熱材料 化学反応 チタン 表面酸化 GW計算

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

2050年カーボンニュートラルに貢献すべく、より高温で使用可能な新規耐熱材料設計、その軽量化と長寿命化は、早急に取り組むべき重要な問題である。一般に、耐熱材料は年単位という長期的な使用が想定されており、それに伴って実験や検証に時間がかかる。この短縮化のために、計算材料科学やデータ科学に基づき、巨視的な材料特性の起源を原子・電子レベルまでさかのぼって理論的に理解することは大きな課題である。しかしこの観点からの研究は極めて限定されている。この理由として、耐熱材料特性は合金元素の結合様式のみならず、不純物や欠陥、微細組織等、幅広い空間・時間スケールの要因を介して制御されることが挙げられる。近年、扱う原子数を増やすことで界面や転位の一部を切り出しモデル化した第一原理計算による機械的特性解析や、第一原理計算とよりマクロなモデル計算を連結した階層モデル構築についての進展は見られる。一方、今後解決すべき学術的な問いは、高温表面酸化、腐食、水素(脆)化などの材料プロセスと制御に着眼した際の、その根本原理は何かである。この視点に立った理論研究は遅れている。これらは全て、耐熱材料の使用環境に含まれる様々な分子の材料表面や内部での解離や再結合といった化学反応、その後の材料内への拡散と材料との反応に密接に関係し、計算材料科学により明らかにすることが重要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高温酸化をはじめとするプロセスを制御し、耐熱材料の適切な材料選択や材料寿命予測に資することである。そのため、密度汎関数理論に基づく第一原理計算と統計力学的手法などの計算材料科学を主体として、実験・機械学習との連携により、チタン(Ti)合金などの耐熱材料の表面科学反応の初期メカニズムを原子・電子レベルから理論的に解明する。各種分子の解離や再結合、固体内への拡散に伴う電子状態の変化、温度の効果の定量評価、その際の材料の表面形状や合金元素種の寄与に着眼して検討する。得られた結果は実験と定量比較し、モデルの妥当性を検証した上で、今後の耐熱材料開発の指針とする。

ここでは本課題で得られた主な研究成果として、(1)Ti表面酸化に及ぼす合金元素の効果の系統的解明、(2)全電子GW計算による軽元素添加酸化チタン(アナターゼ)の電子状態解析および本手法の電子励起ダイナミクスシミュレーションへの拡張について述べる。なお、酸化チタン(TiO₂)は光触媒材料として知られている。そのバンドギャップ(E_g)がUV域に対応しているが、C、Nなどの元素添加により可視光応答化する。応用例として、チタンの酸化反応を利用した可視光応答型抗菌機能を有する生体材料開発が挙げられる[1]。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、Ti表面酸化に及ぼす合金元素(p電子系Al, Ga, Geおよびd電子系Zr, Hf, Nb, Mo)の影響を系統的に明らかにする。さらに酸化速度定数 K_p を予測する機械学習モデルを構築し、様々なTi合金の実験値と比較し、その妥当性を検証する。 α -Ti(0001)表面を模擬するために11層からなるスラブモデルを導入する。各層は4×4のTi原子から構成される[2]。テスト計算に基づき合金元素が表面に偏析したモデルを構築した。次に酸素原子を表面第1層上、1-2層間、2-3層間に配置し、酸素の表面被覆率 θ を変えながら、酸素原子が固体内拡散するための活性化エネルギー E_{act} を、合金元素とTi間の電気陰性度差 ΔEN の関数として整理した。本研究では密度汎関数理論に基づく第一原理計算にはQuantum ESPRESSOを使用した。

(2)アナターゼ型TiO₂の2×2×1スーパーセルに炭素(C)、窒素(N)を単体であるいは共添加し且つ酸素空孔を導入した様々なモデルを構築し、DFTにより形成エネルギーを評価して、相安定性を求めた。相安定性は700Kにおいて μ'_O (酸素化学ポテンシャルまたは酸素分圧)の関数で整理した。得られた安定なモデルについて、全電子GW計算により電子状態を解析した。全電子GW計算にはTOMBO(Tohoku Mixed Basis Orbitals ab initio program)[3]を用いた。

4. 研究成果

(1) 図1に各 θ において、 E_{act} と ΔEN の関係を示す。 θ 増加に伴い(0.06ML→0.50ML→1.00ML)、 E_{act} が小さくなるのが分かる。また、電気陰性度はTiの耐酸化性に及ぼす合金元素の影響を議論する上で良い記述子といえる[4]。

(2) 図2に、C添加、N添加、およびC、N共添加モデルの安定なモデルに対する E_g の酸素分圧依存性と、 E_g が最小となるC、N共添加モデル(中程度の酸素分圧における $C'_O + C_i + 2N'_O$)の E_g 狭窄メカニズムを示す。 $C'_O + C_i + 2N'_O$ モデルは可視光応答型光触媒として最も有望である[5]。

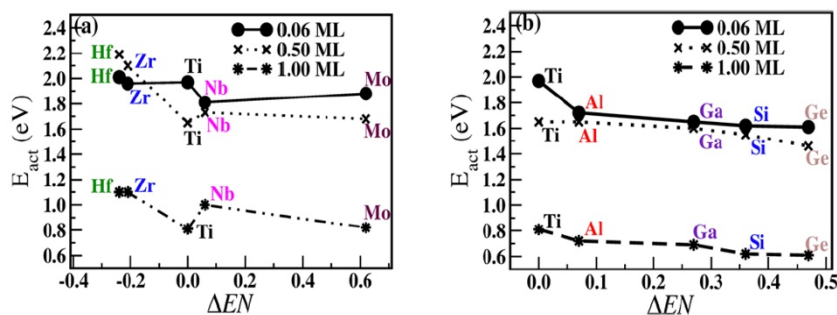


図1 酸素原子の固体内拡散活性化エネルギー E_{act} と合金元素の電気陰性度(Tiと合金元素間の差分 ΔEN)の関係

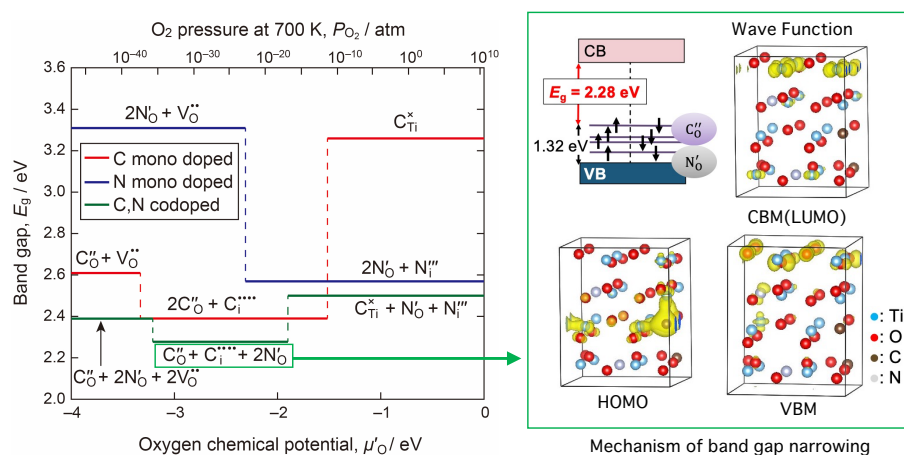


図2 (左)安定なモデルの E_g の酸素分圧依存性と(右) E_g が最小となるC, N共添加モデルの E_g 狭窄メカニズム

現在標準的におこなわれている第一原理分子動力学法は、基底状態の理論である密度汎関数法に基づく。そのため電子励起経路での化学反応、特に触媒反応を正しく記述できない。本研究では本 GW 計算結果を踏まえ、拡張準粒子理論[6]に基づき、電子励起状態を取り扱うことが可能な GW 近似を採用した第一原理分子動力学法を世界に先駆けて開発した。水素社会の基盤となる水素生成法の一つであるメタン分子からの水素生成の基礎過程を現象論的なパラメータを一切使わず追跡することに成功した[7]。

- [1] T. Ueda, N. Sato, R. Koizumi, K. Ueda, K. Ito, K. Ogasawara, and T. Narushima, *Dental Materials* **37** (2021) e37.
- [2] S. Kr. Bhattacharya, R. Sahara, S. Suzuki, K. Ueda, and T. Narushima, *Appl. Surf. Sci.* **463** (2019) 686–692.
- [3] S. Ono, Y. Noguchi, R. Sahara, Y. Kawazoe, and K. Ohno, *Comput. Phys. Commun.* **189** (2015) 20–30.
- [4] K. Kohli, S. Kr. Bhattacharya, K. Ueda, T. Narushima, R. Sahara, and P. Ghosh, *Langmuir* **38** (2022) 1448–1457.
- [5] T. Ishikawa, R. Sahara, K. Ohno, K. Ueda, and T. Narushima, *Computational Materials Science* **220** (2023) 112059.
- [6] K. Ohno, S. Ono, and T. Isobe, *J. Chem. Phys.* **146**, (2017) 084108.
- [7] A. Manjanath, R. Sahara, K. Ohno, and Y. Kawazoe, *J. Chem. Phys.* **160** (2024) 184102.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Souissi M., Fang C.M., Sahara R., Fan Z.	4. 巻 194
2. 論文標題 Formation energies of γ -Al ₂ Cu phase and precursor Al-Cu compounds: Importance of on-site Coulomb repulsion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 110461 ~ 110461
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2021.110461	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 -
1. 著者名 Ohno Kaoru, Tsuchiya Monami, Kuwahara Riichi, Sahara Ryoji, Bhattacharyya Swastibrata, Pham Thi Nu	4. 巻 191
2. 論文標題 Study on Ni-Ti alloys around equiatomic composition by the first-principles phase field method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 110284 ~ 110284
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2021.110284	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 -
1. 著者名 Kohli Kanika, Bhattacharya Somesh Kr., Ueda Kyosuke, Narushima Takayuki, Sahara Ryoji, Ghosh Prasenjit	4. 巻 38
2. 論文標題 Electronegativity Difference as a Descriptor for the Oxidation-Inhibiting Effect of the Alloying Element during the Early Stages of Titanium Oxidation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 1448 ~ 1457
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c02633	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 -
1. 著者名 Ohno Kaoru, Kuwahara Riichi, Pham Thi Nu, Bhattacharyya Swastibrata, Sahara Ryoji	4. 巻 12
2. 論文標題 All-proportional solid solution versus two-phase coexistence in the Ti-V alloy by first-principles phase field and SQS methods	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 10070
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-022-13906-7	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 -

1. 著者名 Narushima Takayuki, Suzuki Satoshi, Ueda Kyosuke, Bhattacharya Somesh Kr., Sahara Ryoji	4. 巻 62
2. 論文標題 Analysis of the Oxidation and Nitridation of Ti-17 (Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr) Alloys with Added Si under Atmospheric Heating	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1512 ~ 1521
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.isijint-2022-053	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 -

1. 著者名 Ishikawa Takashi, Sahara Ryoji, Ohno Kaoru, Ueda Kyosuke, Narushima Takayuki	4. 巻 220
2. 論文標題 Electronic structure analysis of light-element-doped anatase TiO ₂ using all-electron GW approach	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 112059 ~ 112059
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2023.112059	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 -

1. 著者名 Han K., Sahara R., Abe T., Oikawa K., Ueshima N., Ohnuma I.	4. 巻 965
2. 論文標題 Phase equilibria of the Co-Cr-Mn ternary system at 700	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 171315 ~ 171315
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2023.171315	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 -

1. 著者名 Ohno Kaoru, Kuwahara Riichi, Sahara Ryoji, Pham Thi Nu, Bhattacharyya Swastibrata, Kawazoe Yoshiyuki, Fujisaki Keisuke	4. 巻 63
2. 論文標題 Microstructures in Iron-rich FeSi Alloys by First-principles Phase Field and Special Quasirandom Structure Methods	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 553 ~ 558
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.isijint-2022-465	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 -

1. 著者名 Mizuseki Hiroshi, Sahara Ryoji, Hongo Kenta	4. 巻 3
2. 論文標題 Order-disorder competition in equiatomic 3d-transition-metal quaternary alloys: phase stability and electronic structure	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials: Methods	6. 最初と最後の頁 2153632
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/27660400.2022.2153632	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 -

1. 著者名 Manjanath Aaditya, Sahara Ryoji, Ohno Kaoru, Kawazoe Yoshiyuki	4. 巻 160
2. 論文標題 Non-adiabatic excited-state time-dependent GW molecular dynamics (TDGW) satisfying extended Koopmans' theorem: An accurate description of methane photolysis	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 184102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0202590	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 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 R. Sahara, S. Kr. Bhattacharya, K. Ueda, and T. Narushima
2. 発表標題 Mechanisms of oxidation of pure and Si-segregated Ti surfaces
3. 学会等名 2nd International Conference on Materials Genome (ICMG II), ACCMS Theme Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐原亮二, 石川立, 大野かおる, 上田恭介, 成島尚之
2. 発表標題 全電子混合基底法GW 計算による軽元素添加TiO2の電子状態計算
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 A. Manjanath, R. Sahara, K. Ohno, and Y. Kawazoe
2. 発表標題 Probing chemical reaction dynamics through excited-state time-dependent GW simulations
3. 学会等名 13th Annual ISAJ Symposium Frontiers of Materials, Life & Earth Sciences and Beyond (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 R. Sahara
2. 発表標題 Theoretical investigation of oxidation mechanism in Ti and its alloys
3. 学会等名 The first JAIST-KIST Joint Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐原亮二, K.Kohli, S. Kr. Bhattacharya, P. Ghosh, 上田恭介, 成島尚之
2. 発表標題 計算材料科学によるチタン表面酸化に及ぼす合金元素の影響評価
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季(第172回)講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Saengdeejing, R. Sahara, and Y. Toda
2. 発表標題 Thermodynamic Database of the Al-Ni-Ti Ternary System from First-principles Calculations
3. 学会等名 2023 Spring Meeting of JIM
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐原亮二, 石川立, 大野かおる, 上田恭介, 成島尚之
2. 発表標題 全電子GW計算による軽元素添加TiO ₂ の電子状態計算
3. 学会等名 ナノ学会第21回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 R. Sahara, S. K. Bhattacharya, K. Kohli, P. Ghosh, K. Ueda, and T. Narushima
2. 発表標題 Theoretical investigation of oxidation mechanism in Ti and its alloys
3. 学会等名 World Titanium Conference 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Saengdejing, R. Sahara, and Y. Toda
2. 発表標題 First-principles Thermodynamic Database for the Al-Ni-Ti
3. 学会等名 CALPHAD 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Manjanath, R. Sahara, K. Ohno, and Y. Kawazoe
2. 発表標題 Time Dependent GW Simulation of Chemical Reactions
3. 学会等名 11th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Manjanath, R. Sahara, K. Ohno, and Y. Kawazoe
2. 発表標題 Probing chemical reaction dynamics through excited-state time-dependent GW simulations
3. 学会等名 5th Congress of the Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Saengdeejing, R. Sahara, and Y. Toda
2. 発表標題 Thermodynamic Database of the Al-Nb-Ni Ternary System from First-principles Calculations
3. 学会等名 JIM Autumn Meeting 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Manjanath, R. Sahara, K. Ohno, and Y. Kawazoe
2. 発表標題 Probing chemical reaction dynamics through excited-state time-dependent GW simulations
3. 学会等名 NIMS Award Symposium 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 新家光雄 (工学博士) / 池田勝彦 (博士 (工学)) / 成島尚之 (博士 (工学)) / 中野貴由 (博士 (工学)) / 細田秀樹 (博士 (工学)) 編著	4. 発行年 2023年
2. 出版社 内田老鶴園	5. 総ページ数 20
3. 書名 チタンの基礎と応用 (第3章の担当: 上杉徳照、佐原亮二著)	

〔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
研究 分 担 者	成島 尚之 (Narushima Takayuki) (20198394)	東北大学・工学研究科・教授 (11301)	
研究 分 担 者	上田 恭介 (Ueda Kyosuke) (40507901)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	

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1件

国際研究集会	開催年
The first NIMS - TU Delft Joint Research Seminar	2023年～2023年

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
---------	---------