

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420007

研究課題名(和文)レアイベント計算技術を基盤とした相変態ナノキネティクスの解明

研究課題名(英文) Understanding of the nano-scale kinetics in phase transformation phenomena based on the rare event technique

研究代表者

原 祥太郎 (Hara, Shotaro)

千葉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：10401134

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、従来の分子動力学法の時間スケールでは追従できなかった、原子スケールで生じる相変態現象の基礎プロセスを、これまでに培ってきたレアイベント計算技術を用いて解明を試みた。具体的には、レアイベント技術を次のような三つのエネルギー材料における劣化現象(1) Ni/NiO界面での空孔拡散現象、(2) YSZ表面でのカチオン析出現象、(3) ジルコニアにおける立方晶から正方晶への相変態現象、に応用し、各現象を支配する速度論的情報の導出に成功した。

研究成果の概要(英文)：The degradation phenomena such as the phase transformation in energy materials tend to link with very slow kinetic processes at an atomic scale, which makes it difficult to study the detailed mechanism simply in the framework of classical molecular dynamics due to its limited time scale. In this work, the rare event techniques have been applied to the fundamental processes such as (1) vacancy migration near Ni/NiO interface, (2) cation segregation near zirconia surface and (3) phase transition in zirconia, which successfully allows us to capture the underlying essential physics from an atomic scale.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：分子動力学 マルチスケール 相変態 析出

1. 研究開始当初の背景

固体内部のミクロ組織を決定づける相変態核の発生プロセスは、「熱ゆらぎとひずみ場の中で生じる原子の集団的・協調的動き」であるため、実験による把握が難しい。そこで本研究では、熱活性化タイプの相変態現象を対象に、その複雑な発生メカニズムとキネティクスを提示できるマルチスケール計算技術を確立する。本研究の特色は、計算技術の中に、これまで開発してきた複数の「レアイベント計算技術」を、より高度化した形で活用する。この技術により、従来原子計算手法では観測できなかった実験温度・応力領域での固相変態核発生の知見獲得を実現し、産業的需要が高い系へと展開する。

2. 研究の目的

本研究では、以下の相変態問題として、拡散型相変態問題と変位型相変態問題の基礎プロセスを申請者が開発してきたレアイベント計算法を用いて解明することを目的とする。具体的には、以下の(1)~(3)に示した、エネルギー材料で生じる表面・界面近傍での原子析出現象(拡散型相変態現象)やバルク相変態現象を研究対象とした。

- (1) Niの酸化プロセスで生じるNi/NiO界面でのポイド析出過程の基礎メカニズム解明に向けた、界面近傍での原子空孔挙動の解明
- (2) イットリア安定化ジルコニア(YSZ)表面でのドーパント材料の析出過程の基礎メカニズム解明に向けた、表面近傍での原子空孔挙動の解明
- (3) YSZバルク中で生じる立方晶(cubic)一正方晶(tetragonal)相転移の基礎メカニズム解明に向けた原子スケール解析

3. 研究の方法

(1) Ni/NiO 界面における空孔挙動評価

本研究では、(001)<100>_{Ni}|| (001)<100>_{NiO} 界面について空孔挙動解析を行った。この界面には、NiOとNiの格子定数の違いから、界面上に周期的にミスフィット転位が存在する。セルサイズは71.9×31.8×31.8 Åとし、x方向の長さを引き延ばすことで、真空部分を作成した。境界条件には周期境界条件を用いた。まず、界面近傍での空孔拡散の生じやすさについて調べるために、界面平行方向への拡散と、界面垂直方向への拡散のそれぞれについてNi空孔が1つ拡散する際の最小エネルギー経路をNEB法によって計算した。また、本研究では、ポテンシャル関数には、酸化物質層と金属層の間での電荷の変化に対応するために、Charge transfer ionic potential (CTIP)を用いた。図1にモデル図を示す。

(2) YSZ 表面における空孔挙動評価

本研究では、イットリアが表面エネルギーの最も小さな(111)表面へと析出する現象を対象とし

た。YSZ表面解析モデルは、螢石型ZrO₂構造を並べ、セルサイズは25×25×68 Åとし、Zr空孔を一つ導入した後、Y₂O₃のモル分率に応じた数のY³⁺にZr⁴⁺を置換し、さらに系全体の電気中性を保つだけのO²⁻を取り除くことで作成した。また、表面からバルク側に7つカチオン層を設定し、各隣り合う層間のカチオン拡散過程の活性化エネルギーをNEB法によって解析した。原子間ポテンシャルにはBorn Mayer Buckingham (BMB) potentialを用いた。

(3) バルク YSZ における cubic—正方晶 tetragonal 相転移解析

ジルコニアにおける相変態のダイナミクスを解明するため、本研究では加速化分子動力学法を適用した。本手法では分子動力学の加速化のため、もとのポテンシャル場に対し、バイアスポテンシャルを足し合わせる。ここでは、図2に示すように立方晶(cubic)一正方晶(tetragonal)相転移において、一方向に対して、酸素空孔の原子位置変化することを利用し、立方晶からの酸素空孔変位量をオーダーパラメータとしたbond-boost法に基づくバイアスポテンシャルを新規構築した。(2)の解析同様、原子間ポテンシャルにはBMBポテンシャルを用いた。解析モデルは、螢石型ZrO₂構造を6×6×6並べ、2592原子モデルとした。また、オーダーパラメータは系に含まれるすべての酸素原子に対して平均化した値を用いた。ただし、YSZについては酸素拡散の影響が含まれるため、0.1 nm以上の変位があった酸素原子については平均化から取り除くこととした。

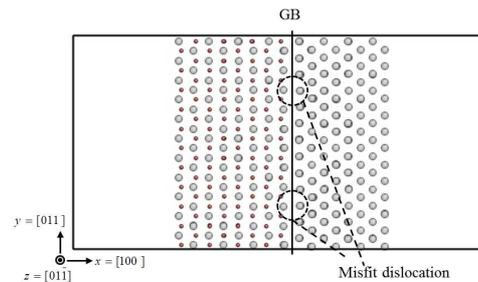


図1 Ni/NiO 結晶粒界モデル

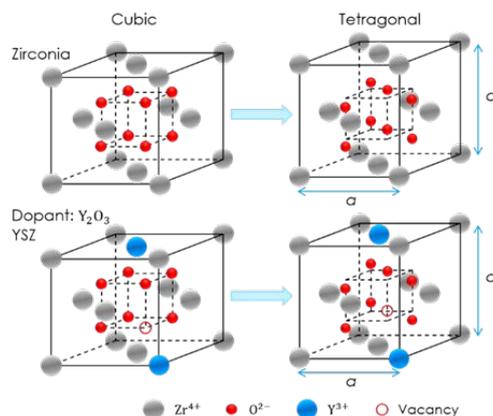


図2 ジルコニアあるいは YSZ 中の立方晶(cubic)一正方晶(tetragonal)相転移に伴うオーダーパラメータ変化

4. 研究成果

(1) Ni/NiO 界面における空孔挙動評価

ミスフィット転位の交点において Ni 空孔は最も安定となるため、界面平行方向への拡散の最小エネルギー経路を計算するパスとしては、ミスフィット転位上の直線を選んだ。この直線状を空孔が移動する際の最小エネルギー経路を、NEB 法により導出した結果を図3に示す。この結果から、界面平行方向の拡散は、ミスフィット転位近傍で空孔拡散が生じる際には、その移動エネルギーが 0.1 eV 以下と小さい値となることが分かった。界面垂直方向についても同様に、界面上のミスフィット転位の交点を通るパスを Ni 空孔が拡散する際の最小エネルギー経路を計算した。その結果を図4に示す。この結果から、界面最近接の Ni 層から、界面最近接の NiO 層へ Ni 空孔が拡散する際の移動エネルギーは 0.80 eV、界面から 2 層目の Ni 層へと拡散する際の移動エネルギーは 1.61 eV と、平行方向への拡散に比べどちらも高いエネルギーが必要であることが分かった。

以上の結果から、界面平行方向への拡散過程は、界面垂直方向に比べはるかに生じやすいことが分かる。このことから、NiO 側から空孔が界面まで拡散してきた場合、その空孔は界面から離れるのではなく、界面平行方向で拡散し、界面上で安定な配置へ再配置すると考えられる。

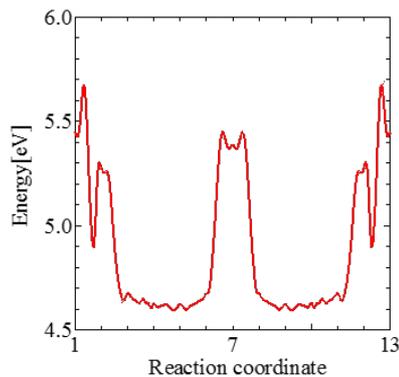


図3 界面平行方向での空孔の移動エネルギープロフィール

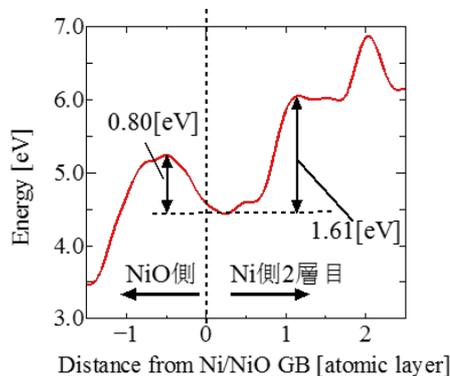


図4 界面垂直方向での空孔の移動エネルギープロフィール

(2) ジルコニア表面におけるカチオン拡散挙動評価

図5にジルコニア(111)表面における Zr, Y, Ca 陽イオンの表面層近傍の拡散の活性化エネルギーを示す。図より最外表面において最も活性化エネルギーが低いことがわかる。表面での活性化エネルギーはバルクの半分程度であり、表面近傍ではカチオン拡散が非常に高いといえる。また、カチオン種によって活性化エネルギー値が大きく異なることも明らかとなり、Ca の表面近傍での活性化エネルギーは Y や Zr に比べ非常に小さい値となった。実験的にジルコニア表面にはジルコニアに元来含まれる Ca が表面に析出しやすいことが知られており、本研究から得られる傾向は実験結果とも一致した。今後様々な不純物原子に対して本手法を適用することで、より現実的な表面での原子描像の把握が可能になると考えられる。

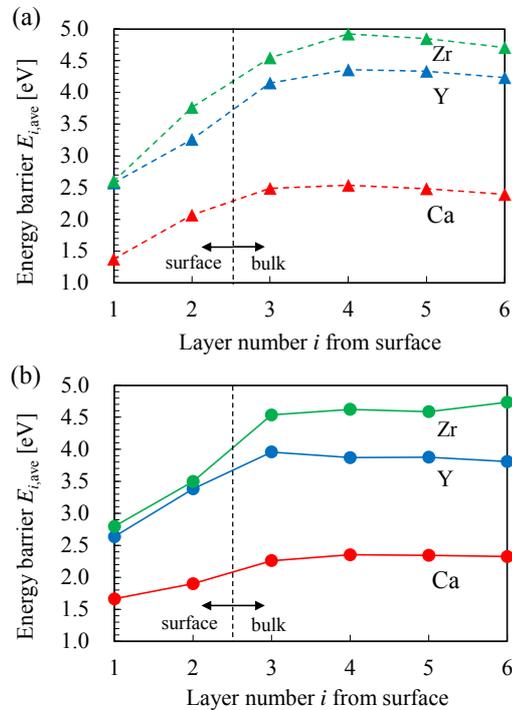


図5 YSZ(111)表面近傍におけるカチオン移動の活性化エネルギー

(3) バルクジルコニアと YSZ における立方晶 (cubic) - 正方晶 (tetragonal) 相転移解析

図6に加速化分子動力学法から得られたジルコニア中の相変態の活性化エネルギーの温度依存性を示す。また、図7には 2 mol % YSZ 中の相変態に伴う活性化エネルギーの温度依存性を示す。

本研究で提案した加速化手法によって、実験での温度に近い環境でのジルコニアあるいは YSZ 中の相変態現象を分子スケールから抽出することが可能となり、相変態に伴う活性化エネルギーのおおよその値を見積もることができた。また、同じ温度で比較すると、イットリウム濃度の増加に伴い、相変態活性化エネルギーは急激に上昇することを明らか

にした。この傾向はジルコニアにイットリアを添加することで立方晶相が安定化するという実験結果とも一致した。今後、提案した相変態に対応した加速化分子動力学法を表面や界面といった系に応用し、より工学的課題の解明につなげることが可能と考えられる。

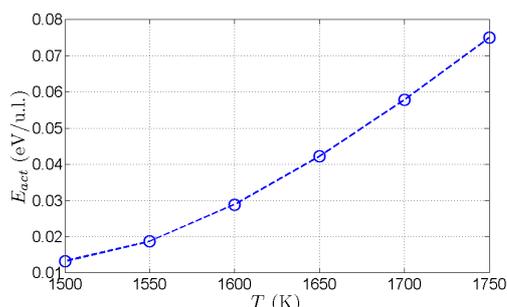


図6 ジルコニア中の c-t 相変態の活性化エネルギーの温度依存性

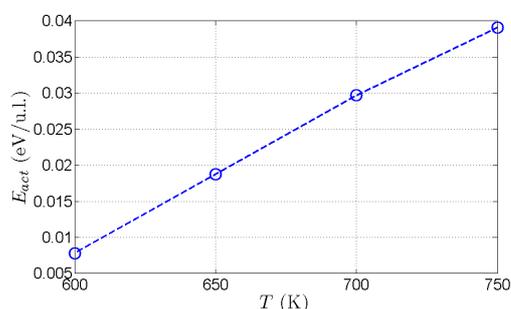


図7 2 mol% YSZ 中の c-t 相変態の活性化エネルギーの温度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

1. Y. Sun and S. Hara, "Atomistic study of segregation and diffusion of yttrium and calcium cations near electrolyte surfaces in solid oxide fuel cells", J. Euro. Ceram. Soc., (査読有) vol. 35 (2015) pp. 3063-3074.

〔学会発表〕(計8件)

1. 原祥太郎, 「固相焼結中の微細構造変化予測に向けた計算機シミュレーションと実験的検証」, 第64期第1回分子動力学部門委員会・第51回マイクロマテリアル部門委員会 合同委員会, 日本材料学会 3階会議室(京都府京都市), 2015年11月2日(招待)
2. 原祥太郎, "固体材料における微細構造時間発展の評価技術の開発", 第79回形の科学シンポジウム, 千葉工業大学(千葉県習志野市), 2015年6月13日
3. Tianwei Wang, Shotaro Hara, Satoshi Izumi, Shinsuke Sakai, "Accelerating molecular dynamics simulations of cubic-to-tetragonal phase transition in zirconia and yttria-stabilized zirconia", 第20回分子動

力学シンポジウム, 山形大学(山形県米沢市), 2015年5月22日

4. S. Hara, A. Ohi, N. Shikazono, "Prediction of Microstructural Evolution during Sintering Process using Meso-scale Simulation and FIB/SEM Tomography.", International Conference Multiscale Materials Modeling MMM2014, Berkeley USA, October 6, 2014.
5. S. Hara, A. Ohi, N. Shikazono, "Kinetic Monte Carlo Simulations on NiO-YSZ Sintering in Solid Oxide Fuel Cell System." International Conference on Sintering 2014, Dresden Germany, August 24, 2014.
6. S. Hara, S. Izumi, S. Sakai, "Charge transfer molecular dynamics simulations on Ni vacancy behavior at Ni/NiO semi-coherent interfaces", TMS2014, Sandiego, USA, February 16, 2014.
7. 村中亮太, 楊晶, 孫瑜, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, 3C-SiC 中の転位の移動度の反応経路解析, 第18回分子動力学シンポジウム, 東京工業大学(東京都目黒区), 2013年5月17日.
8. 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, Ni 酸化機構解明に向けた空孔拡散挙動に関する原子スケール解析, 第18回分子動力学シンポジウム, 東京工業大学(東京都目黒区), 2013年5月17日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 祥太郎 (HARA SHOTARO)
千葉工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 10401134