

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18226

研究課題名(和文) 熱的揺動による核生成のマルチスケールモデリング

研究課題名(英文) Multi-scale modeling of nucleation induced by thermal fluctuation

研究代表者

上島 伸文 (Ueshima, Nobufumi)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：10733131

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)： 固液界面エネルギーのサイズ依存性に関して分子動力学法を用いて調査を行い Tolmanの式を用いておおよそ説明することが可能であることを示した。分子動力学法を用いた核生成の計算の結果、現実的な計算時間で核生成が起きるほど過冷却した場合には、正二十面体の短距離規則性が冷却後即座に現れることが明らかとなった。Phase-Fieldモデルへの揺動の導入の結果、古典核生成理論に従う結果が得られるモデルを構築した。

研究成果の概要(英文)： Size dependence of solid-liquid interfacial energy of Fe was investigated by using molecular dynamics calculation. As a result, it is found that the trend of the decrease in interfacial energy can be explained by Tolman equation. In addition, the fluctuation was examined by molecular dynamics calculation. When the undercooling is sufficiently large to make nucleation interval short enough to finish calculation in a practical time, the liquid phase cannot be frozen but becomes icosahedral. In introduction fluctuation into phase-field modeling, phenomenological modeling was adopted. The result shows that pairs of variants which is stable in terms of elastic strain energy was nucleated. Although the fluctuation need to be large to make nucleation happen in practical calculation time, the nucleation interval follows classical nucleation theory.

研究分野：計算材料学

キーワード：Phase-Field法 核生成 熱的揺動 分子動力学法

1. 研究開始当初の背景

(1) 核生成・成長を含むマクロモデル

材料の組織を予測することはその特性を予測するために非常に重要である為、これまでに核生成・成長をモデル化し析出物・母相の粒径分布を予測する試みが多数なされてきた。そのようなマクロモデルとしては、析出物のモデリングとして、Kampmann and Wagner Numerical (KWN) model が、再結晶のマクロモデルとしてはジョンソン・メーラ・アブラミの式がある。現在では様々な系へ拡張され、商用の合金の析出のモデル化にも用いられている。しかし、マトリクスが均一になるという仮定があり、また、計算前に核の形状を入力として与える必要がある。

(2) Phase-Field モデルにおける核生成

Phase-Field 法は小林 [Physica D, 63(1993)410.]が dendrite の計算に成功して以降、材料組織の計算・予測手法として様々な系へ拡張されてきた。しかしながら、モデル自体が、自由エネルギーが下がる方向に相が変化するという仮定を用いている為、核生成を直接考慮することができず、核を意図的に配置するという対処法が広く行われてきた。[Int. J. Plasticity, 52(2014)105.など] このような手法を用いた場合、マクロモデルとは異なり、マトリクス中の溶質拡散や、核生成サイトなどを考慮できるようになったものの、核の形状は事前に入力として与える必要があった。核生成確率は核の形状にも依存する為、この部分を正確にする必要があると考えられる。

2. 研究の目的

原子レベルの揺動を Phase-Field モデルに組み込み、ミクロンスケールでの核生成のシミュレーションを可能とすることを目的とする。また、そのモデルの妥当性を核生成頻度の観点から評価を行う。核生成頻度の観点で現実を再現可能なモデルを作成できた場合には、よりマクロなモデルにおけるパラメータの決定に Phase-Field 法を用い、決定することも目指す。

3. 研究の方法

(1) 分子動力学法

Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) を用いた [J. Comput. Phys., 117(1995)1.] 分子動力学計算を行うことで原子レベルの揺動の定式化、検証を試みた。原子間ポテンシャルには、Mendeleev らによって作成された Fe の Embedded Atom Method (EAM) ポテンシャルを用いた [Philos. Mag., 83(2003)3977.]. このポテンシャルでは BCC-Fe の各種物理定数が実験と合うように作成されており、溶融のエンタルピーもおおよそ実験と合うことから今回の目的として適切と判断した。計算は原子数一定の条件で行い、必要に応じて温度制御と圧力制御を行った。LAMMPS 内では能勢 フォーバー法によるサーモスタットを用いた温度制御を行い、圧力は x, y 軸をカップリング、 z 軸を独立に制御した。温度制御と圧力制御の緩和時間である T_{damp} と P_{damp} パラメ

ータはそれぞれ 0.1 ps, 1 ps とした。境界条件には周期境界条件を用い、時間ステップは 0.5 fs とした。

(2) 界面エネルギーの曲率依存性

核生成をモデル化するにあたって、核がナノサイズの場合には界面エネルギーのサイズ依存性が問題となる可能性が考えられた。そこで界面エネルギーのサイズ依存性を計算することとした。界面エネルギーの曲率依存性を計算するためには、曲率を持った固相と液相を平衡させる必要がある。単純に液相中に球状の固相核を置き、等温等圧 (NPT アンサンブル) で保持した場合、半径が臨界核半径より大きければ固相が成長し、小さければ融解する。そのため、曲率を持った固相と液相を平衡させることができず、界面エネルギーの曲率依存性の計算は困難である。そこで、温度を制御せず圧力のみ制御する NPH アンサンブルと、体積と内部エネルギーを一定とする NVE アンサンブルを用いて、曲率を持つ固相を液相と平衡させることとした。この場合、融解・凝固の際に吸収・発生する潜熱によって、平衡が達成できる。具体的には、核の半径が臨界核半径より小さく融解した際には、温度が低下し臨界核半径が小さくなり、核の半径が臨界核半径より大きく凝固した際には温度上昇し、臨界核半径が大きくなるために、有限な計算領域中では、ある半径で平衡状態となる状況を作り出せる。固液の平衡状態を作り出す手順を図 1 に示した。

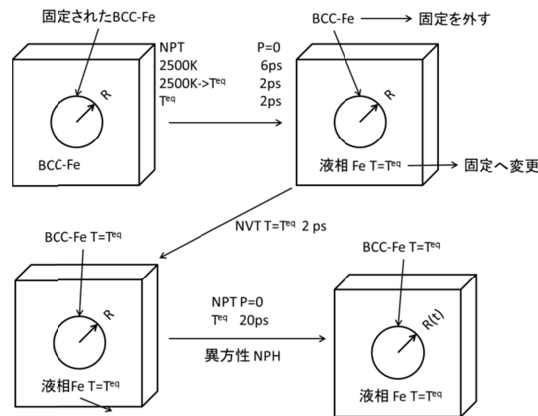


図 1 曲率を持つ固相と液相の平衡手順

まず、二次元的な BCC-Fe のスーパーセルを作成し、固相核に相当する部分の原子位置を固定する。その周りの部分を NPT アンサンブルで圧力 0 atm、温度 2500 K で 6 ps 保持後、2 ps で Gibbs-Thomson の式から推測される平衡温度 (T^c) まで冷却後 2 ps 保持し液相とした。その後、液相部分に存在する原子の位置を固定し、固相核部分に存在する原子の固定を外して、NVT アンサンブルで T^c で 2 ps 保持した。次に、液相部分の固定を外し、 T^c に相当するランダムな原子速度を与えた後、系全体を NPT アンサンブルで圧力 0 atm、温度 T^c で 20 ps 保持した。最後に、NPH アンサンブルに変更し、6 ns 保持し、平衡した際のスーパーセルの厚み l_c を求めた。そ

の l_z に z 軸方向の計算領域サイズを固定して同様の計算を行い、平衡状態での半径、温度の関係を求めた。

半径を算出するにあたって始めに Common Neighbor Analysis (CNA)[Comput. Mater. Sci., 2(1994)279.]による解析を試みた。しかし、液相中に BCC の近距離秩序が生じることが多かった為、上手くいかなかった。そこで、配位数からほぼ確実に固相である部分と、その中心を求めた後、その中心から動径分布関数 (Radial Distribution Function: RDF) を求め、密度が急激に変化する部分までを半径とした。手順の詳細を下に示す。

原子配置を 1 ps 毎に出力し、50 ps 間の平均を取る。

で計算した原子配置から配位数を計算。

配位数が 4 以下の原子を取り除く。

残った原子を用いて再度配位数を計算。

配位数が 4 以下の原子を取り除き へ戻る。取り除く原子が無ければ残った部分を BCC 固相とみなし中心位置を計算し へ。

の原子配置と で求めた固相中心位置から RDF を計算し 50 ps 間の平均をとる。RDF をハイパボリックタンジェント関数にフィッティング後、固相と液相の平均の原子密度となる部分までの距離を半径とした。

なお、配位数計算の際には 2.73 Å 以内にある原子を数えた。これは今回用いたポテンシャルの融点付近での BCC 相の最近接距離と第二近接距離の平均である。液相部分には配位数 4 以下の原子が存在するが、BCC 固相部分の配位数は通常 8 である為、上述の計算手順でおおよその固相中心を算出可能である。

上述の方法を用いて算出した半径と、対応する温度の時間平均をとり、Gibbs-Thomson の式を用いて固液の界面エネルギーを算出した。ここで、融解エントロピーには 0.162 eV/atom を用い、融点は 1772 K とした [Philos. Mag., 83(2003)3977.]。

(3) Phase-Field 法への熱的揺動の導入

計画段階では分子動力学法によって計算された原子レベルの揺動を、Phase-Field 法へ導入する予定であった。しかし、当初予期していなかった正二十面体の規則構造が、分子動力学計算において現れた為、分子動力学法の揺動は用いず、現象論的に古典核生成を再現するようなモデルを構築することとした。

Wang らの論文[J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995) 657.]を参考にし、位置 r における時刻 t での相 p の Phase-Field 変数 ϕ_p に対する熱的揺動 $\xi_p(r, t)$ を与えた。ここでは、 $\xi_p(r, t)$ の確率分布を分散 $2k_B T M$ のガウス分布とし、位置、時間について全く相関を与えない条件とした。ここで k_B はボルツマン定数、 T は温度、 M は易動度である。支配方程式は次式で表した。

$$\frac{\partial \phi_p}{\partial t} = -M \frac{\delta F}{\delta \phi_p} + \xi_p(r, t) \quad (1)$$

ここで、 F は自由エネルギーである。熱的揺動項を加えることで、Phase-Field 計算においても

事前に核を置いたり、アドホックに計算途中に核を生成させたりすることなく、自由エネルギー的に安定となるように、自動的に核の配置が決定されるようになる。

自動的に核配置が決定されることを検証する為に、ひずみエネルギーにより核配置が決まる場合の最も単純な条件である、立方晶からの正方晶核生成を考えることとした。具体的には FCC 相から $L1_0$ 相の核生成を考え、化学的な自由エネルギー項、界面エネルギー項、弾性ひずみエネルギー項を考慮し、次式により自由エネルギーを計算した。

$$F = F_{chem} + F_{interface} + F_{strain} \quad (2)$$

$$F_{interface} = F_{grad} + F_{barrier} \quad (3)$$

$$F_{chem} + F_{barrier} = \int_r \Delta G_c \left\{ \frac{A}{2} \sum_i \phi_i^2 - \frac{B}{3} \sum_i \phi_i^3 + \frac{C}{4} \left(\sum_i \phi_i^2 \right)^2 \right\} dr \quad (4)$$

$$F_{grad} = \frac{1}{2} \kappa_s \int_r \left\{ \sum_i (\nabla \phi_i)^2 \right\} dr \quad (5)$$

$$F_{strain} = \frac{1}{2} \int_r C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^{elastic} \varepsilon_{kl}^{elastic} dr \quad (6)$$

計算に用いる物性値としては以前の報告[J. Appl. Phys., 115 (2014) 073501.]で用いたものをベースとした。ただし、核生成頻度を現実的な計算時間で求めるために、勾配エネルギー係数 κ_s を $1.0 \times 10^{-15} \text{ Jm}^2/\text{mol}$ とし、弾性係数テンソル C_{ijkl} の各要素には FePd のものを 1/2 倍した値を用いた。また、熱的揺動項の計算に用いる温度のみを、意図的に大きくして計算を行った。計算領域サイズを 256×256 メッシュ、メッシュサイズを臨界核半径よりも小さくなるように $1 \times 1 \text{ nm}^2$ とし、境界条件は周期境界とした。FCC 単相状態から $L1_0$ 相の 2 種のバリエーションの Phase-Field 変数の時間発展を計算し、核生成するまでの時間の温度依存性を調べた。核生成頻度 J はこの核生成までの時間の逆数とした。

4. 研究成果

(1) 界面エネルギーのサイズ依存性

初期の固相半径を $10a_{bcc}$ 、スーパーセルのサイズを $50 \times 50 \times 10$ とした際の原子位置の時間変化を図 2 (a) に示した。可視化には Atomeye[Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 11(2003)173.]を用いた。0 ps 時点では BCC のスーパーセルが並んだ状態となっている。その後、固相の周りの部分を 2500 K で 6 ps 保持することで液相の Fe を得た後、液相部分を 1716 K (Gibbs-Thomson の式から予想される平衡温度)まで 2 ps かけて冷却し、2 ps 保持し 1716 K の液相を得た。液相部分を固定し、初期固相核部分の固定を外し、固相核部分を 1716 K で 2 ps 保持することで、固相核部分も 1716 K とした (図 2 (a) 12 ps)。その後、スーパーセル全体を 20 ps 間 NPT アンサンブルで保持することにより温

度と圧力を緩和させ 1716 K、0 bar の固液共存状態を得た(図 2 (a) 32 ps)。最後に NPH アンサンブルで長時間計算することで平衡状態を得た。図 2 (b)に、固相と判断された原子を示した。図 2 (a)で薄い灰色に見える部分が、規則性が高く、背景が透けている部分であり、図 2 (a)と(b)を比較すると、固相原子をうまく判別できていることが分かる。分子力学計算により得られる、温度、スーパーセル体積、圧力、固相半径は計算開始 0.5 ns 以後ではほぼ時間変化しておらず、平衡に達していると考えられる。

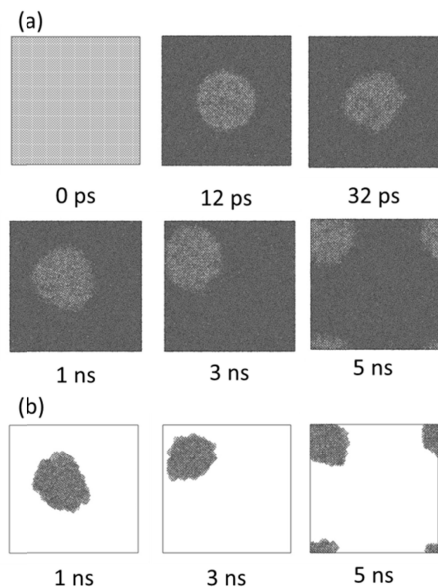


図 2 分子動力学法による曲率を持った固相と液相の平衡計算結果

次に、1 ns から 6 ns までの温度、固相半径を時間平均し、温度と固相半径の関係を求めた。その結果を、図 3 (a)に示す。

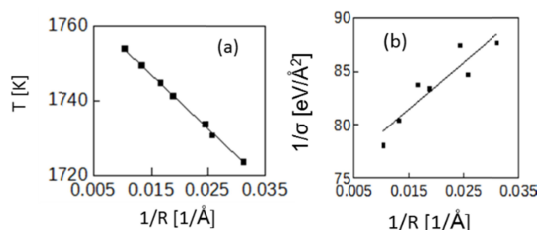


図 3 (a)平衡温度と固相半径の関係。(b)界面エネルギーと固相半径の関係。

図から分かるように温度 T と $1/R$ は直線の関係があり、Gibbs-Thomson の式を満たしていると考えられる。Gibbs-Thomson の式は、円柱の場合には次式で表される。

$$\Delta T^{cq} = \sigma / (\Delta S_v R) \quad (7)$$

ここで ΔT^{cq} は平衡状態における過冷度、 ΔS_v は体積当たりの溶融エントロピー、 R は固相の半径である。 $\Delta T^{cq} = T^{cq} - T$ であることから、図 3 (a)の近似直線の傾きが σ/R 、切片が平滑界面の場合の平衡温度(融点)である。図 3 (a)からそれぞれ $0.011 \text{ eV}/\text{Å}$ 、 1769 K となった。これらは今回用いたポテンシャルで報告されている融点 1772 K 、溶融エントロピー $0.0109 \text{ eV}/\text{Å}^2$ とよく一致した。

曲率が大きな部分、つまり半径が小さい部分での直線からのずれは確認されず、図 3 (a)からは固液界面エネルギーのサイズ依存性は無いように見える。

次に界面エネルギーの曲率依存性を調べるために、融点と潜熱、分子動力学計算により求めた固相半径と平衡温度を式(7)に代入し、各曲率での界面エネルギーを求めた。Tolman [J. Chem. Phys., 17(1949)333.]によると、液滴の界面エネルギーはその曲率に依存し、

$$\sigma/\sigma_0 = 1/(1+2\delta/R) \quad (8)$$

で表せる。ここで、 σ_0 は平滑界面の界面エネルギー、 δ は Tolman length と呼ばれるパラメータ、 r は液滴の半径である。この式を半径の逆数の一次式となるように変形すると、

$$1/\sigma = 1/\sigma_0 + 2\delta/(\sigma_0 R) \quad (9)$$

となる。そこで、 $1/\sigma$ と $1/R$ の関係を図 3 (b) に示した。Tolman の式は気液界面について述べたものであるが、今回の固液界面の界面エネルギーについても同様の整理が可能であった。図 3 (b)の近似直線から σ_0 と δ を求めると、それぞれ $0.0134 \text{ eV}/\text{Å}^2$ 、 5.84 Å となった。Tolman は δ がおよそ 1 から 100 Å 程度のオーダーであると述べている。今回得られた値はその範囲に入っており、妥当な値であると言える。平滑界面の界面エネルギー σ_0 は報告値から 20%以上のずれがあり、これについてはさらなる検討が必要と考えられるが、今回用いた方法により、界面エネルギーの曲率依存性を計算可能である。

今回求めた界面エネルギーのサイズ依存性及び範囲は半径が約 100 Å までであり、この時、既に $0.0128 \text{ eV}/\text{Å}^2$ と平滑界面の界面エネルギーに近い。半径 100 Å 以下では、例えば半径が $10a_{\text{bcc}}$ 30 Å の時に $0.0114 \text{ eV}/\text{Å}^2$ であり、界面エネルギーは半径の減少とともに小さくなる。核生成と成長を同時に計算し、析出物のサイズ分布を計算可能である KWN モデルでは、核生成と成長に同じ界面エネルギーを用いると、析出物成長などのフィッティングがうまくいかず、経験的に核生成計算に用いる界面エネルギーを小さく設定することが行われている。また、核が生じた際に不連続にエネルギーが変化することは、物理的に不自然であり、徐々に変化するモデルも提案されている。これらの面からも、今回得られた計算結果は、妥当な結果であると言える。

つづいて、分子動力学法によって核生成する際の熱的揺動モデルの検証を試みた。しかしながら、液相から核生成させるための保持温度まで冷却したところ、計画段階で予期していなかった正二十面体の規則構造が観察された。その後、正二十面体の規則構造の中から BCC 相が核生成し、全体に広がる結果となった。このような準安定相は実験でも報告されており、現実を再現している可能性も考えられる。しかし、核生成のモデル化へ準安定相を考慮するとモデルが複雑化する為、現象論的に古典核生成を再現するようなモデルを目標として揺動をモデル化することとした。

(2)熱的揺動を導入した Phase-Field 計算結果
図 4 に変態ひずみを考慮した場合の、熱的揺

動による核生成の計算結果の一例を示す。分かりやすさの為に、例外的に早く核生成した場合を示している。図中黒色部が母相である FCC 相、赤と緑が異なるバリエーションを表している。母相単相の状態が初期状態である。

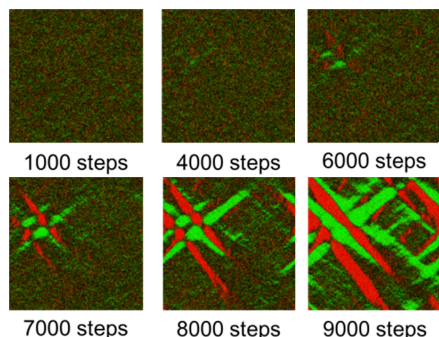


図 4 変態ひずみを考慮した場合の Phase-Field 法による核生成計算結果。

計算開始直後は初期状態である FCC 母相に、熱的な揺動が加えられた状態であり、そのままの状態が 4000 step まで続いた。4000step 時点で小さな核が形成され、その直後に方位の異なる相が、最初に形成した核の近傍に生成している。最初の核生成までに 4000 step 以上かかっているにもかかわらず、次の核は即座に生成し、一つの核が計算領域全体に成長するのではなく、成長過程において他の核が次々と核生成していることが確認できる。本研究では、核生成までの計算時間を短くするために、揺動計算のみに意図的に高い温度を使用している為、成長の部分を実験的に議論することはできないが、核生成後と生成前で核生成頻度が異なることは明らかである。このような現象は、固相変態では一般に知られていることであり、定性的に、実験を再現するモデルを構築できたとと言える。

図 4 に示したような計算を各温度で 10 回ずつ行い、核生成までのステップ数の逆数を、核生成頻度 J とした。 J の自然対数を取り、熱的揺動の計算に用いた温度の逆数に対してプロットしたのが、図 5 である。

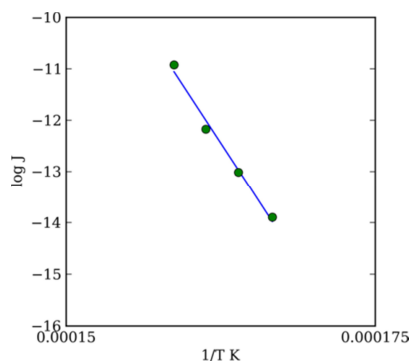


図 5 核生成頻度と温度の逆数の関係

$\log J$ が温度の逆数に対して直線関係にあることが分かる。つまり古典核生成理論と整合した結果が得られており、今回導入した熱的揺動の妥当性が示されたといえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文) (計 0 件)

(学会発表) (計 2 件)

N. Ueshima, "Size dependence of solid-liquid interfacial energy quantified by molecular dynamics calculations", 2018 EMN Meeting on Alloys and Compounds, Mövenpick Hotel Berlin at Potsdamer Platz, Berlin, 2018/6/16-20, Invited.

上島伸文, 「分子動力学計算による固液界面エネルギーのサイズ依存性計算」、SIP「革新的構造材料」マテリアルズインテグレーション シンポジウム 2016、東京大学 駒場リサーチキャンパス、東京、2016/11/1-2 口頭発表

(図書) (計 0 件)

(産業財産権)

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

(その他)

ホームページ等

<http://www.material.tohoku.ac.jp/~koso/ueshima/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上島 伸文 (UESHIMA, Nobufumi)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 10733131

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者