

第一原理計算に基づく理論状態図の構築と 準安定物質創成に関する研究

大谷 博 司*

Construction of Theoretical Phase Diagram Based on First-principles Calculation and Study on Metastable Substance Formation



Hiroshi OHTANI*

*大谷 博司 フェロー

The purpose of this study is to construct a theoretical phase diagram based on the first-principles calculation, and to establish a technique to calculate the relative stability which the objective phase has for other phases as well as to obtain a methodology to overcome the metastability. Our previous studies have revealed that the theoretical phase diagrams composed mainly of the compounds reproduce the experimental results approximately well, but that a slight variation of the energies around a few kJ/mol may influence the phase equilibria. For the origin of this energy fluctuation, many factors such as anharmonic lattice vibration, magnetic state (especially, ferromagnetism of magnetic element, paramagnetism, etc.), solid solution effect in compound, vibration entropy effect of solid solution, and evaluation method of configuration entropy of liquid phase should be considered. In this fiscal year, the author noticed the contribution of vibrational entropy of solid solution among these factors, and examined the effect in some binary alloys as an example. As a result, it is clarified that the contribution of vibrational entropy is quite small in the system where the interaction between dissimilar atoms is small, and that the theoretical phase diagram shows comparatively good agreement with the experimental phase diagram. On the other hand, in a system with large interaction, the contribution is relatively large, which has a large effect on the equilibrium between solid solution phase and liquid phase.

本研究は第一原理計算に基づく理論状態図の構築を行い、目的の相が他の相に対して有する相対的安定性を計算する手法と準安定性を克服する方法論の確立に取り組むことを目的としている。これまでの研究により、化合物から構成される理論状態図は実験結果を概ね良く再現するが、数kJ/mol前後のエネルギーのわずかな変動が相平衡を左右する場合があることが明らかになった。このエネルギー変動の起源としては、非調和格子振動、磁性状態（特に磁性元素の強磁性、常磁性など）、化合物の元素固溶効果、固溶体の振動エントロピー効果、液相の配置エントロピーの評価方法など多くの要因が考えられる。そこで今年度はこの中から固溶体の振動エントロピーの寄与に注目し、いくつかの二元系合金を例として検討を加えた。その結果、異種原子間の相互作用が小さな系では振動エントロピーの寄与は小さく、理論状態図は実験状態図と比較的良好な一致を示すことが明らかになった。一方相互作用が大きい系ではその寄与は大きく、これが固溶体と液相との平衡に大きな影響を及ぼしていることがわかった。

1. はじめに

まず本研究の背景について述べる。図1は状態図に関する論文数の変化を示したもので、緑は実験状態図、赤は計算によって状態図を構成した論文である¹⁾。1970年代初頭に単純な熱力学モデルから状態図を計算するCALPHAD法²⁾が提唱されたことによって、確かに計算状態図に関する論文数の増加が見られた。しかし2000年頃には計算状態図研究そのものも含めて、その傾向に

陰りが見られる。その後2011年に米国で材料ゲノムプロジェクト (Materials Genome Initiative) が始動し、広い意味での状態図研究に関心が向けられて論文数も一時的に増えたが、最近はそのブームも沈静化して論文数の減少が見られる。このようにこの分野の研究は国内外を問わず低調になってきており、領域を担う人材の確保が難しくなっている状況がこの図より明らかである。この憂うべき現状には、状態図を作成するための実験には多くの時間と仕事量が必要であるにも関わらず、その労力の割に業績が上がらないという切実な研究者事情も反映されている。そこで本研究グループでは、手間のかか

2023年2月17日 受理

* 豊田理化学研究所フェロー

東北大学名誉教授、工学博士

専門分野：金属組織学、計算材料熱力学

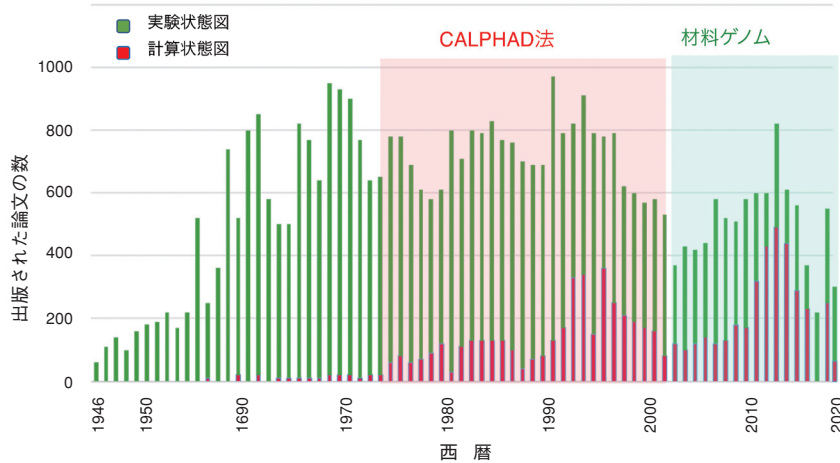


図1 合金状態図研究に関わる論文数の推移.

る実験を介さずに状態図を計算できる新たな研究手法の開発に挑んできた。著者は豊田理化学研究所におけるテーマとしてこの実績を引き継ぎ、一切のフィッティングパラメータを用いずに、原子番号だけから有限温度の理論状態図を計算する手法を確立することを掲げている。本報告ではこのような新しい状態図計算法の現在の到達点と今後の課題についてまとめる。

2. 理論状態図の計算方法

本研究で理論状態図を計算する際に用いた手法の概要を図2に示した。目的の合金系に出現する安定、準安定相の予測を行うために、遺伝的アルゴリズムによって基底状態で出現する相を予測し、その生成エネルギーを計算した³⁻⁵⁾。遺伝的アルゴリズムはダーウィンの進化論を模倣し、自然淘汰と遺伝、突然変異を採用した計算手

法である。計算の流れを簡単に記述すると次のようになる。すなわち (1) ランダムに作成した複数の構造のエネルギー計算を行い、その中でエネルギーの低いものを優先的に選択する、(2) それらの構造の構成要素 (原子間距離や構造ブロック) を遺伝子として、遺伝・突然変異させた次世代の構造群を作成してエネルギー計算を行い、エネルギーの低いものを再選択する。それらの構造をもとに次世代の構造を作成し、低エネルギー構造の再選択を逐次繰り返して行くことで最安定構造を探索する。このように、遺伝や突然変異を取り入れることでエネルギー障壁の問題を越えて、基底構造の探索を効率的に行うことができる手法である。

次にこれらの規則構造 (化合物) や固溶体、液体の有限温度での自由エネルギーを計算する。第一原理計算によって評価した熱力学的性質は絶対零度における値であ

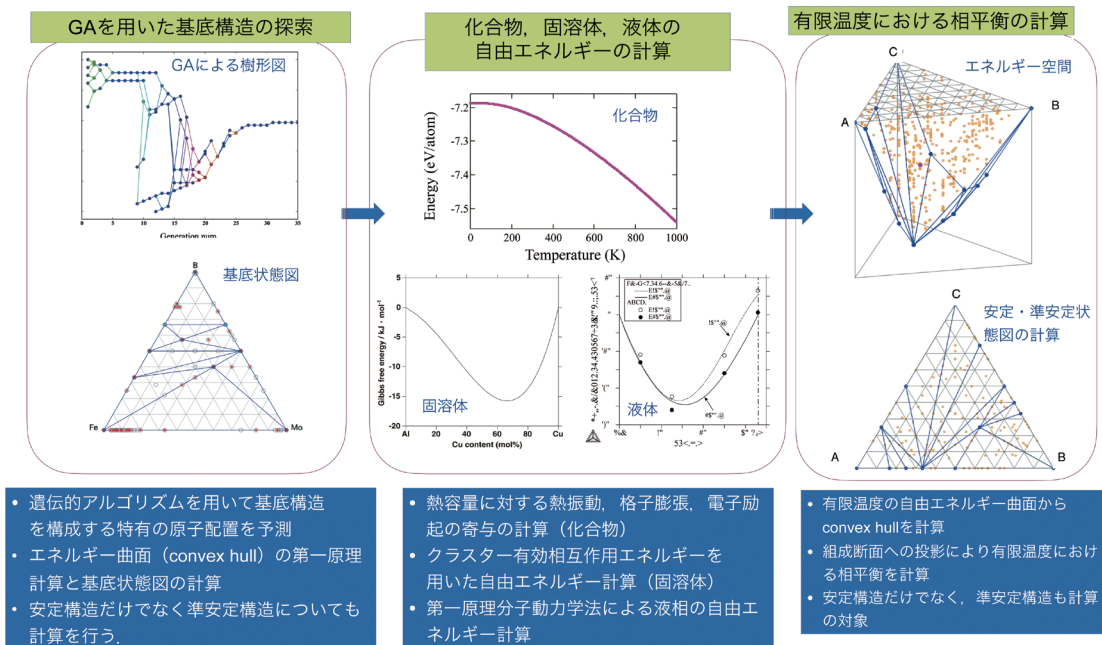


図2 理論状態図の計算手法の概要.

るため、有限温度における状態図を構成するためには自由エネルギー計算が必要である。有限温度でエネルギーに大きな寄与を持つ成分は、フォノンにより生じるもの、もう一つは固溶による原子サイトのランダムネスによるものの二種類に大別される。前者については、第一原理計算を用いてフォノンの状態密度を計算し、さらに体積膨張の影響を取り入れることで温度による生成エネルギーの変化を考慮することができる⁶⁾。この方法は化合物の自由エネルギー計算に適用した。一方後者については、多数の規則構造について計算された凝集エネルギーを様々な大きさのクラスターで展開し、クラスター変分法⁷⁾で有限温度の固溶体の自由エネルギーを決定した。

液体については、第一原理分子動力学法によってその熱力学量を計算した。しかしこの方法で原子振動を調和振動により記述しようとする、そのエントロピーの積分が発散する点がかねてより指摘されていた。最近この問題に対して、原子振動の状態密度分布を気体成分と固体成分に分離することで発散を抑えるtwo-phase model⁸⁾が提案された。そこで、本研究ではこの手法に基づいて振動エントロピーを計算し、磁性、電子系のエントロピーも考慮しながら合金の全エントロピーを評価した。一方エンタルピー項は、全エネルギーのステップ依存性を解析して得られたエネルギー分布から計算した。

このようにして有限温度での自由エネルギー空間が評価されれば、その凸包、いわゆるconvex hullを求めることで、安定相ばかりでなく準安定状態の相平衡も計算することができる。このような一連の計算は極めて煩雑であるため、本年度はこの計算プロセス全体を自動化できる工夫をした。具体的にはそれぞれの計算段階をグラフィカルユーザーインターフェースによってまとめ、一連の処理をバッチ形式で流せるようにした。これによって理論状態図まで画像として出力できるモジュールを開発した。さらに理論状態図の結果に加えて、相平衡や熱力学量などの実験値を入れて状態図を計算できるモ

ジュールも、先行研究が開発したモジュール⁹⁾をベースにして作成した。これにより状態図計算に必要な熱力学量をCALPHAD法の記述に従って再評価し、熱力学データベースとして書き出すことも可能になった。このような本年度の成果により、理論状態図と実験状態図のエネルギー的な差異を検討できる土台が構築された。

3. 計算結果と考察

昨年度に引き続き、本年度はこの計算手法を用いて有限温度におけるいくつかの合金系の相平衡を計算し、実験結果と比較することで計算精度や今後の検討課題を考察した。

3.1. 主として化合物から相平衡が構成される合金系

相平衡の大半が化合物により構成される合金系の計算結果の一例として、図3(a)および図3(b)において、実験により相平衡が調べられている $T=1323\text{ K}$ におけるFe-Mo-B三元系の理論状態図¹⁰⁾とCALPHAD法を用いて解析した計算状態図¹¹⁾を比較した。理論状態図は熱力学的解析による計算状態図と実験的知見をよく再現することから、本研究で提案する電子論ベースの新しい状態図計算手法の有効性が確認された。しかし詳細に構造を観察すると、両者にはわずかな相違が観察された。例えば MoB_4 は実験状態図では観察されるものの理論状態図では準安定であり、 FeB_2 はその逆のパターンである。これは主として安定構造と準安定構造のエネルギーのわずかな差に起因する。計算で得られている構造のエネルギーを微量変化させれば実験状態図に近づくが、そのエネルギー差は数kJ/mol前後の小さな値である。従ってこの差の原因を追求し、できるだけ差を縮めることが今後の検討課題となることを指摘した。

3.2. 固溶体や液相を含む合金系

前項の結果より、化学量論組成を有する金属間化合物によって相境界が構成されている合金状態図の場合は、理論状態図と実験結果がかなり良く一致していることが確認された。したがって、たとえば酸化物をはじめとす

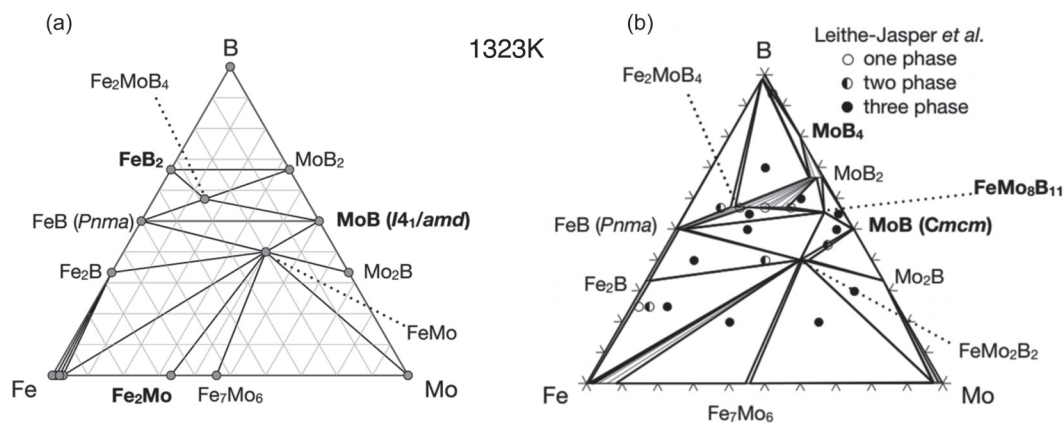


図3 Fe-Mo-B三元系 (a) 理論状態図, (b) 実験値を熱力学的に解析したCALPHAD法による計算状態図^{10, 11)}.

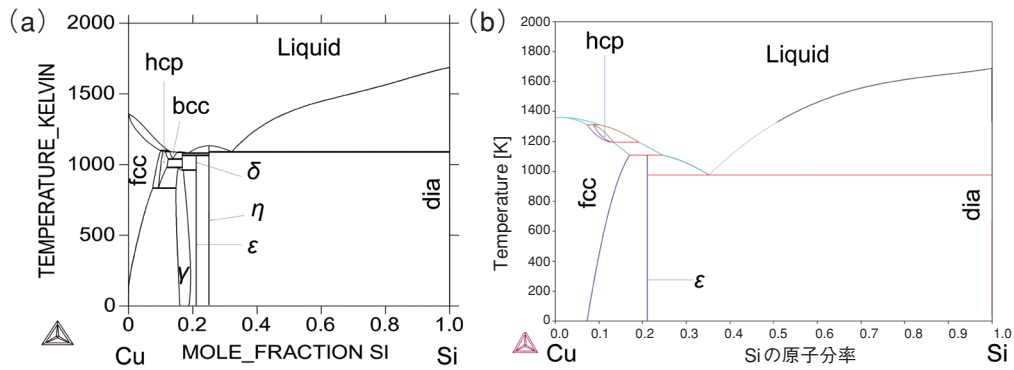


図4 Cu-Si二元系 (a) 実験状態図, (b) 理論状態図.

る無機化合物の状態図では、この手法を適用した有限温度の相平衡は実験結果を良好に再現することが期待される。しかし、合金系ではこのような化合物ばかりでなく、元素を相互に固溶した固溶体の存在が相平衡を大きく左右する。そこで次に、このような固溶体や液相が関与する理論状態図の検討を行った。計算の対象は三元系ではなく、その基本となる二元系状態図とした。実際三元系状態図では、その構成要素となる二元系状態図が確定していれば、理論状態図と実験状態図の違いはほとんど解消される。ここでは、はじめにCu-Si二元系について考えた。この二元系の実験状態図は図4(a)に示したように液相, fcc, hcp, bcc, diaの各固溶体, 金属間化合物である γ , ϵ , η , δ 相から構成されていて、Cu側に様々な相の出現が見られる。一方、図4(b)の理論状態図では全体の形状は再現されているものの、 γ , η , δ , bcc固溶体は出現せず、不変系反応温度にも違いが見られる。

そこで実験的に調査されている相平衡を再現するために、各相の自由エネルギーをどの程度変化させる必要があるかを検討することにした。このために、相境界や熱容量, 生成エントロピーなどの熱力学量の実験結果に一致するように、各相の自由エネルギーをマルコフ連鎖モンテカルロ法⁹⁾によって無制限に変化させて、その違いを検証した。図5は理論値を変化させながら相境界や熱

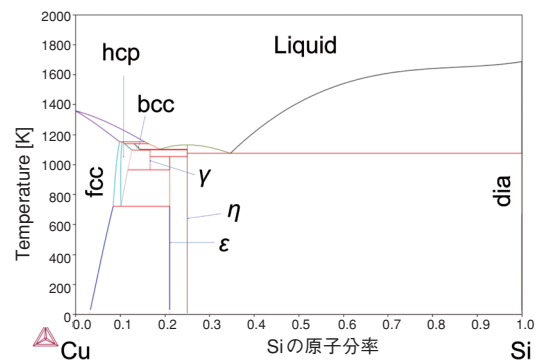


図5 理論値を変化させながら実験結果(相境界, 熱力学量)にフィッティングさせたCu-Si系状態図.

力学量の実験値にフィッティングさせた状態図であり、まだ細かな違いはあるものの全体的には実験結果によく一致していると考えられる。図6(a)に理論計算による1073 Kにおける各相の自由エネルギー、図6(b)に実験値を再現できるようにした場合の自由エネルギーを示した。これらの図からわかるように、エネルギーの相対的關係にはほとんど違いは見られない。例えば γ 相の生成自由エネルギーで比較すると、両者の間の差異はわずか1.63 kJ/mol程度であり、ほとんどの相のエネルギー差は1 kJ/mol未満である。これは通常私たちが経験的に体

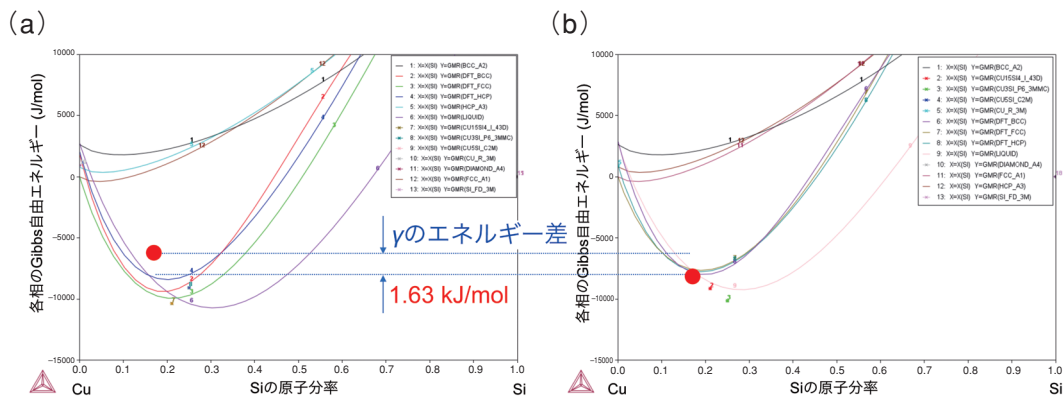


図6 1073 KにおけるCu-Si二元系各相の自由エネルギー (a) 純粋な理論状態図の場合, (b) 実験値を考慮した状態図の場合.

感している第一原理計算における精度の限界に近い。したがって、2章に示したそれぞれの段階での第一原理計算手法は良い精度で自由エネルギーを評価しており、相互の手法間に矛盾はないと判断される。

3.3. 実験結果と計算値の間の差異の原因について

これまでの考察により、化合物だけでなく固溶体、液相の自由エネルギーにも数kJ/molオーダーのエネルギーの差異が見られることが明らかになった。例えば第一原理計算に含まれるBorn-Oppenheimer近似や零点振動の影響、さらに交換相関相互作用への経験的パラメータの導入などのいくつかの仮定によって、第一原理計算といえども1 kJ/mol程度の誤差は含まれることは経験的にわかっている。また第一原理計算の精度以外にも、非調和格子振動、磁性状態（特に磁性元素の強磁性、常磁性など）、化合物の元素固溶効果、固溶体の振動エントロピー効果、液相の配置エントロピーの評価方法など、本研究手法におけるいくつかの課題が指摘できる。しかしこれらの多くはケースバイケースで作用している可能性があり、全ての系や相に対して常に同じように働いているとは限らない。したがって多くの要因が複雑に作用しているエネルギーの差異の起源を整理し、最も確からしい理論状態図を提示することが本研究の喫緊の課題である。

そこで本年度はこれらの要因のうち、自由エネルギーへの寄与が大きいと考えられる固溶体の振動エントロピー効果について考察した。振動エントロピーは異種原子間の相互作用エネルギーの大きさと関連し、相互作用が強い系では純物質を基準とした場合に比べて合金化による振動エントロピーは相対的に小さくなることが予想される。そこで本研究では相互作用の小さい系としてCu-Ti二元系、引力的相互作用の大きい系としてFe-Si二元系を選択して理論状態図を構成し、振動エントロピーの寄与について考察することにした。

3.3.1. Cu-Ti二元系

Cu-Ti二元系の理論状態図と熱力学的解析による計算状態図の比較を図7に示した。図7(a)は熱力学的解析を行った計算状態図であり、これは実測値に基づく計算結果であるので実験結果を代表するものと考えてよい。一方(b)の理論状態図は全て2章に示した第一原理的手法で構成したものであるが、(a)のCALPHAD法による計算状態図と比較すると、Cu-rich領域でhcp固溶体が発生するなどの違いはあるものの、実験結果にかなりよく一致する結果となっている。この原因を振動エントロピーの観点から考えると、Cu-Ti二元系は異種元素間の相互作用が比較的弱く、固溶体の振動エントロピーが純物質のそれと大きな違いがないため、固体内ではその影響を考慮しなくても相応の自由エネルギー状態が得られたものと考えられる。

3.3.2. Fe-Si二元系

Fe-Si二元系の熱力学的解析による計算状態図と理論状態図の比較を図8に示した。(a)の熱力学的解析を行った計算状態図を(b)の理論状態図と比較すると、特にbcc固溶体と液相の平衡が大きく相違していることがわかる。

そこで、はじめにそれぞれの相における第一原理計算による熱力学量を検討した。液相では1073 Kにおける生成エンタルピーが組成中央部付近で約-8.2 kJ/mol程度であったが、fccとbccでは-7.2 kJ/mol前後、hcpでは-9.1 kJ/molでほぼ一致することがわかった。このような傾向は、固液が共存する液相線温度近傍では一般に観察される現象である¹²⁾。2章で述べたように、液相の熱力学量は第一原理分子動力学法、固相についてはクラスター展開・変分法とそれぞれ異なる手法で計算しているが、このような異なる計算方法での結果がほぼ一致することから、液相における相互作用に基づく熱力学量に関してはほぼ正確に導出されていると考えられる。一方

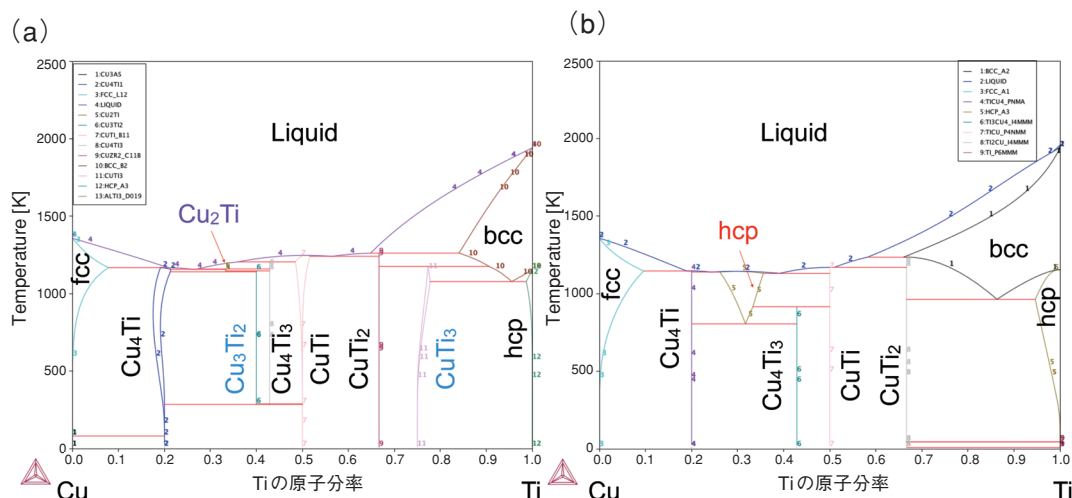


図7 Cu-Ti二元系 (a) CALPHAD法による計算状態図, (b) 理論状態図.

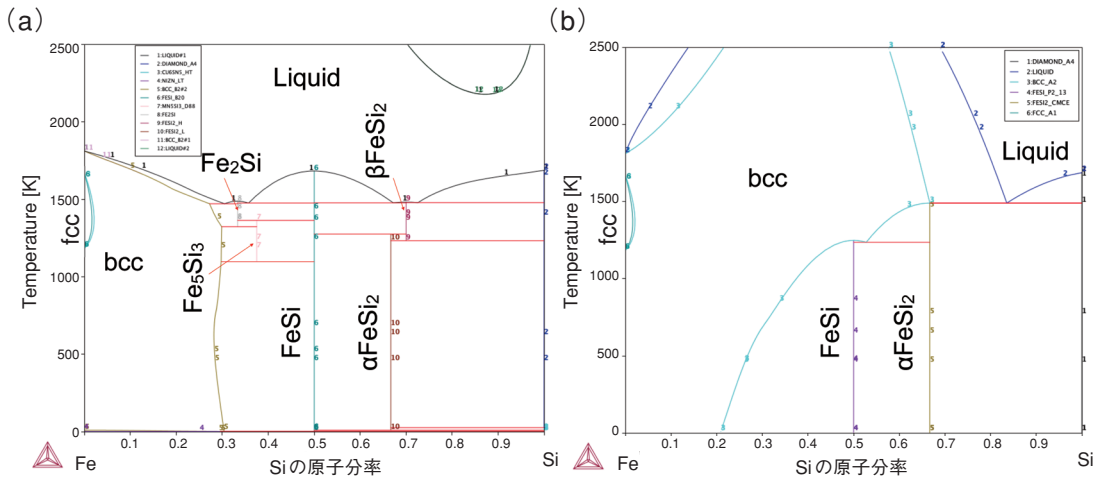


図8 Fe-Si二元系 (a) CALPHAD法による計算状態図, (b) 理論状態図.

クラスター展開・変分法では、純物質を除いて振動エントロピーの効果が取り入れられていないため、これが固液平衡における実験値との大きな乖離の原因である可能性が指摘できる。

そこで次に Special Quasirandom Structure (SQS)¹³⁾を用いて振動エントロピーの効果を取り入れ、固定した組成でのランダム固溶体の熱力学量を計算することにした。この方法は、単一でランダムな微視的構造を用いて不規則固溶体の熱力学的な物性を第一原理計算によって導出するものであり、ランダム構造の動径分布関数などの比較から多くの無秩序構造が提唱されている。図9にbcc構造のSQSの例を示した。このような構造をFe-Si二元系の異なる組成において作成し、2章に示した方法で有限温度(1500 K)での純物質基準の振動エントロピーを計算した結果を図10に示した。この図には液相や化合物相における計算値も示されているが、bcc固溶体ではそれらと同等かやや絶対値の大きい振動エントロピーの寄与があることがわかった。この振動項をfccやhcp相にも導入し、自由エネルギーを再計算した結果が図11である。振動エントロピーの寄与によりbcc固溶体の自由エネルギーは組成中央部で7 kJ/mol前後も上昇し、液相の自由エネルギーにはほぼ匹敵するエネルギー状態と

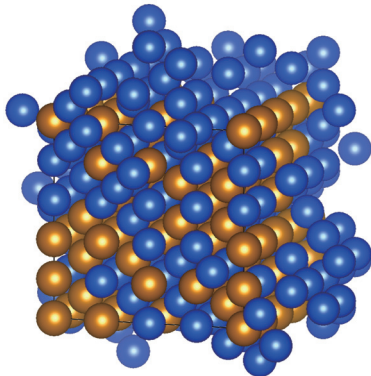


図9 SQSによる不規則bcc構造の例.

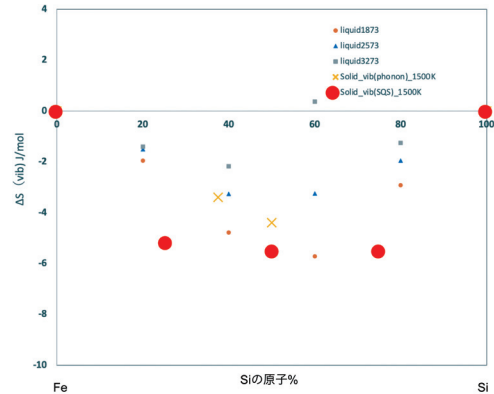


図10 1500 KにおけるFe-Si二元系bcc固溶体の振動エントロピーの計算結果(赤丸).

なる。さらにこの結果からFe-Si二元系の理論状態図を再計算した結果を図12に示した。図8(b)に比べて固液平衡温度が大きく低下し、実験状態図に近い結果が得られていることがわかる。これはわれわれのこれまでの考察からの予想を上回るエネルギー差であり、相互作用の大きな系においてはこの振動項を考慮することが理論状態図の計算において必要であることが明らかになった。

このように理論状態図と実験状態図の相違において、特に異種原子間の相互作用の強い合金系では固溶体の振動状態を考慮することが重要である。そこで今後は、この振動項を与えられた温度や組成に対して効率的にエネルギー計算に取り入れる手法について考察していく予定である。

4. ま と め

1970年代に始まった現象論的な状態図計算法の著しい発展によって、平衡状態図に関する研究と熱力学データベース構築は大きな躍進を遂げた。しかし実験で明らかにできない準安定領域や非平衡相についての情報は、この手法ではほとんど得られない。そこで本研究では、

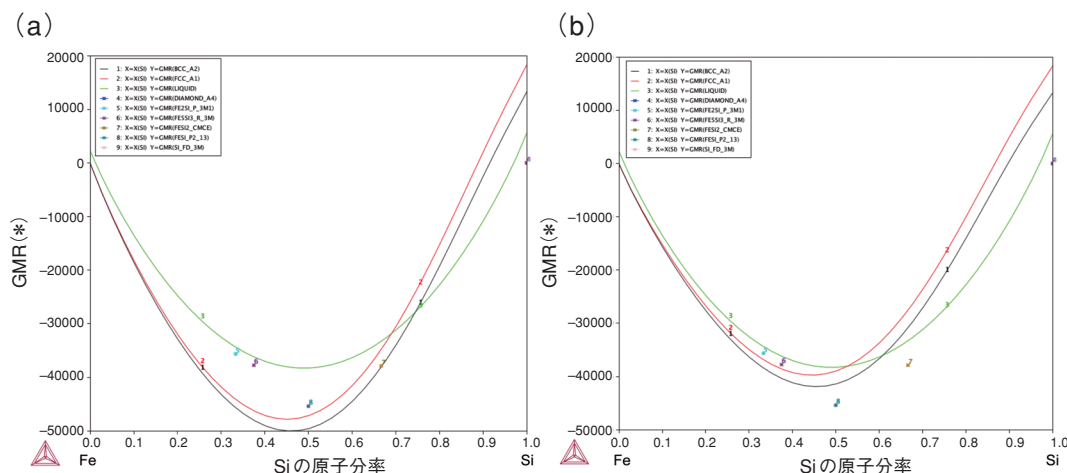


図11 1500KにおけるFe-Si二元系各相の自由エネルギー (a) 純粋な理論状態図の場合、(b) 格子振動エントロピーを考慮した場合。

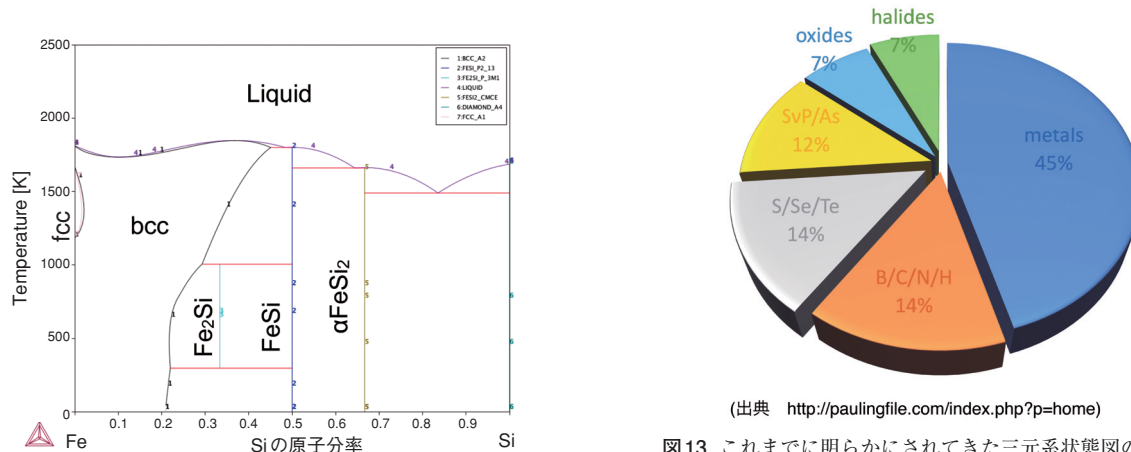


図12 格子振動エントロピーを固溶体に対して考慮したFe-Si二元系理論状態図。

(出典 <http://paulingfile.com/index.php?p=home>)

図13 これまでに明らかにされてきた三元系状態図の内訳¹⁾。

第一原理計算を基盤とした理論状態図の構築方法の確立とその課題の抽出に関する検討を行っている。これまでの研究によって、第一原理計算を基盤に評価した自由エネルギーには数kJ/mol前後のわずかなエネルギー変動があり、これが状態図の相平衡に大きな影響を与えることが明らかになっている。この原因としては第一原理計算そのものの計算精度以外にも、非調和格子振動の影響や磁性状態、元素固溶効果、固溶体の振動エントロピーの寄与、液相の配置エントロピーの評価方法など多くの要因が考えられる。本年度はこれらの要因のうち、本研究でこれまで考慮していなかった固溶体における振動エントロピーをSQSにより評価し、相互作用の強い合金系ではこの効果がきわめて顕著であることを明らかにした。今後はこの複雑な計算をより効率的かつ迅速に行える手法についても検討していく。

図13は現在までに明らかにされてきた状態図の数の統計である¹⁾。三元系として調べられている状態図の総数はおよそ3万3000前後、代表的な80元素から構成さ

れる三元系の数に対して見ると約40%が部分的にせよ明らかになっていることになる。これは必ずしも悪い数ではないが、実際にその全容が明らかにされている系はこれよりもずっと少なく、おそらく5%以下であると考えられる。これは広大な物質探索空間に関する知識を我々はまだ手に入れていないことを意味している。この無限の物質空間を最大限に活用し、それを実用材料の開発に結びつける道筋を迅速に見つけ出す新たな方法論の創成が本研究の遂行により期待される。

謝 辞

本研究は東北大学多元物質科学研究所の榎木勝徳博士と共同で行なっているものです。またここに示した多くの計算結果は東北大学大学院工学研究科博士課程に在籍する鈴木昂生氏 (JX金属株式会社) により行われたものです。この研究へのお二人の多大の貢献と有益な議論に心から感謝いたします。この研究成果の一部は、JSPS 科研費 16H02387 および 21H01602 の助成を受けて得られました。ここに謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) <http://paulingfile.com/index.php?p=physical%20properties#statistics> より再描画し引用.
- 2) N. Saunders and A. P. Miodownik, "CALPHAD, Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide", Pergamon, Oxford, 1998.
- 3) A. R. Oganov and C. W. Glass, *J. Chem. Phys.*, **124** art. (2006) 244704.
- 4) A. R. Oganov, A. O. Lyahov and M. Valle, *Acc. Chem. Res.*, **44** (2011) 227.
- 5) A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes and Q. Zhu, *Comp. Phys. Comm.*, **184** (2013) 1172.
- 6) S. Iikubo, H. Ohtani and M. Hasebe, *Mater. Trans.*, **51** (2010) 574.
- 7) R. Kikuchi, *Phys. Rev.*, **81** (1951), 998.
- 8) S.-T. Lin, M. Blanco and W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 11792.
- 9) ESPEI: <https://espei.org/en/latest/>
- 10) M. Enoki, K. Takahashi, S. Mitomi and H. Ohtani, *ISIJ International*, **60** (2020) 2963.
- 11) 高橋宏太, 石川恭平, 藤岡政昭, 榎木勝徳, 大谷博司, *鉄と鋼*, **106** (2020) 310.
- 12) 大谷博司, 陳 迎, 多田羅尚子, *セラミックス*, **37** (2002) 529.
- 13) A. Zunger, S-H. Wei, L. G. Ferreira and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 353.