析出核生成による自由エネルギーの第一原理計算

世古敦人^{1,*} 西谷滋人² 田中 功¹ 足立裕彦³

¹京都大学工学研究科材料工学専攻

²関西学院大学理工学部情報科学科

³京都大学名誉教授

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 12 (2004), pp. 973-976
Special Issue on Computer Aided Phase Diagram Assessment and Its Extension to Materials Design
© 2004 The Japan Institute of Metals

First Principles Calculation of Free Energy on Precipitate Nucleation

Atsuto Seko^{1,*}, Shigeto R Nishitani², Isao Tanaka¹ and Hirohiko Adachi³

¹Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501

²Department of Informatics, Kwansei University, Sanda 669-1337

³Professor Emeritus of Kyoto University, Kyoto 606-8501

We developed the method to calculate free energy of precipitate nucleation. This method divides the free energy into the cluster energy and entropy terms. The former, consisting of the enthalpy of driving force and the interface energy, is precisely calculated by first-principles calculations. The latter, which is entropy loss from scattered atoms condensing into a cluster, is estimated by the ideal solution model. Model calculations have been performed for an Fe-Cu alloy, Ni added Fe-Cu alloy, and vacancy behavior around Cu clusters.

(Received July 20, 2004; Accepted September 15, 2004)

Keywords: first principles calculation, precipitate nucleation, activation energy, critical number, iron-copper, vacancy

1. はじめに

状態図の重要な利用分野の一つに析出過程がある。仕込み組成と固相線、析出相の組成との比などに基づく、析出物の量や大きさの制御は金属材料設計の基本である。しかし、その析出過程において、核生成の自由エネルギー変化に活性化の山が存在しないのではないかという疑問が1970年代から藤田によって投げ掛けられている¹⁾。

古典的核生成論は、相転移において新相のエンプリオが核として成長する前段階では系のエネルギーは正となり、それを超えるための活性化過程があるとする。エンプリオを半径 r の球状として、そのエネルギーを表現する式、

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \varepsilon + 4\pi r^2 \gamma \quad (1)$$

において、 r が小さいと r^2 を含む表面エネルギー γ による右辺第二項が r^3 を含む体積エネルギー ε による第一項を優先し、Fig. 1 に示すように、成長初期には ΔG が上昇し、核生成は活性化過程をとまうとする。これに対する藤田のジレンマは、界面エネルギーは析出物の体積エネルギーよりも小さいはずであり、古典的核生成論が述べているような理屈によって活性化の山が出来るはずがないというものである²⁾。

Fig. 1 Free energy in classical treatment.

著者らが調べた範囲において、この疑問に対して解答を与えた論文は見当たらない³⁾。

本論文では、著者らが開発した析出過程の自由エネルギーを求める第一原理計算法を紹介し、藤田ジレンマへの解答を試みる。ここでは実用材料として重要な Fe-Cu 系の bcc-Cu の析出クラスターの自由エネルギー変化の起源、第三元素添加の影響を第一原理計算から明らかにする。

2. 核生成自由エネルギーの計算手法

古典的核生成理論において、クラスター形成による自由エ

* 京都大学大学院生 (Graduate Student, Kyoto University) Corresponding author, E-mail: zeko@240z.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

エネルギー変化は、前述のとおりクラスター体積(半径の3乗,あるいは原子数 n の1乗)に比例する駆動力 ΔF_V と、クラスター表面積(半径の2乗,あるいは原子数の2/3乗)に比例する界面エネルギー H_σ の和で表される。本論文では、前者の駆動力をエンタルピー項 ΔH_V とエントロピー項 $-T\Delta S_V$ に分割し、エンタルピー変化と界面エネルギーを同時に取り扱う。そのようにくると、自由エネルギー変化は、

$$\Delta F(n) = (\Delta H_V(n) + H_\sigma(n)) - T\Delta S_V(n) \quad (2)$$

と表現される。

式(2)のような自由エネルギー表式は、上条・福富らによって初めて提案された⁴⁾。右辺第1項はクラスターエネルギー変化であり、溶質原子や溶媒原子の結合変化によるエンタルピー変化と界面エネルギーから成り立つ。このクラスターエネルギー変化は温度に依存しないものと仮定した場合、密度汎関数理論に基づいた精密計算が可能である。また格子のミスフィットによる歪エネルギーは、格子緩和を考慮した第一原理計算によりクラスターエネルギーに含まれる。式(2)の右辺第2項は、配置のエントロピー変化であり、

理想溶体近似による見積もりが可能で、

$$\Delta S_V(n) = k_B(n-1) \ln(x) \quad (3)$$

と表記される⁴⁾。ここで、 k_B は Boltzmann 定数、 x は初期溶質濃度である。

このような核生成の自由エネルギー計算は、模式的に Fig. 2 に示したような始状態と終状態を考えていることに相当する。Fig. 2 において、核生成の始状態は母相中に溶質原子がお互いに相互作用する事なく分散した状態であり、希薄極限に相当する。一方、核生成の終状態はサイズ n のクラスターが析出した状態で、バルク状態ではなくこの小さな原子集団が持つエントロピーを考慮する必要がある。核生成の自由エネルギー変化はこの二つの状態のエンタルピー変化とエントロピー変化の和で表される。エンタルピー変化にはボンドの組み換えに伴う界面エネルギーも含まれる。

3. Fe-Cu 系への適用

モデル計算として前章で述べた手法を Fe-Cu 系に適用した。クラスターエネルギー変化 $\Delta H_V + H_\sigma$ の計算には密度汎関数理論を用いた。プログラムコードには Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)^{5,6)}を用いた。ウルトラソフト擬ポテンシャル⁷⁾、平面波基底、スピン分極考慮のもとで、交換相関ポテンシャルとして GGA (Perdew-Wang 91)⁸⁾を用いた。計算により求めた格子定数は bcc-Fe が 0.287 nm, bcc-Cu が 0.290 nm であった。さらにクラスターエネルギーの計算において、歪エネルギーを取り入れるため、格子緩和を行った。計算に用いた周期的境界条件の supercell サイズはクラスター間の相互作用をできるだけ小さくするため、クラスターサイズが1から5原子のとき $3 \times 3 \times 3$ (54原子)、6から16原子のとき $4 \times 4 \times 4$ (128原子)とした。また

Fig. 2 Initial and final states of the precipitate nucleation process.

Fig. 3 Atomic configurations of the cluster for the minimum energy at a specific cluster size n .

quasi-harmonic 近似において、有限温度における始状態と終状態の振動の自由エネルギー差は非常に小さいことから⁹⁾、有限温度効果として配置のエントロピーのみを考慮した。モデルとした Fe-rich な Fe-Cu 系では、過飽和固溶体からの核生成初期段階において、準安定な bcc 構造の球状 Cu クラスタが析出し、整合界面を持つことが報告されている¹⁰⁾ことから、bcc-Fe の一部のサイトを Cu 原子に置き換え、モデルを構築した。

考えられるクラスタの原子配置の中で、エネルギーが最小であるクラスタの形状を Fig. 3 に示す。またその配置に対応する segregation limit からのクラスタエネルギーを Fig. 4 に示す。Fig. 4 における直線は dilution limit でのエンタルピーを外挿したものであり、Fig. 2 における始状態を表す。また終状態は closed-circle であるので、式(2)におけるクラスタエネルギー変化は closed-circle と直線の差である。

自由エネルギー変化はこのクラスタエネルギーとエントロピー変化の和で表される。古典的な取り扱い¹⁰⁾と比較するため、773 K, 1.4 at%Cu においてエントロピー変化を見積もった。計算した自由エネルギー変化を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、配置のエントロピーの減少によって活性化エネルギーが生じるという知見が得られた。また求められた臨界原子数と活性化エネルギーはそれぞれ 13 原子、 1.07×10^{-19} J (0.67 eV) であった。これらは古典的取り扱い¹⁰⁾によって求めた臨界原子数 13 原子、活性化エネルギー 0.96×10^{-19} J

(0.6 eV) によく一致する。次に古典的な取り扱いにおける自由エネルギーと比較するため、界面エネルギーを一定であると仮定し、クラスタエネルギーを次式でフィッティングした。

$$\Delta H + H_o = An + Bn^{2/3} \quad (4)$$

ここで A, B はフィッティングパラメータである。しかし、クラスタエネルギーはクラスタ原子数 $n=1$ を基準としているので、 $B = -A$ である。フィッティング曲線から見積もられた界面エネルギーは 0.25 J/m^2 であり、古典的取り扱い¹⁰⁾の 0.4 J/m^2 より少し小さい。第一原理計算によって求めたスラブモデルの界面エネルギーは、 0.60 J/m^2 ({001}), 0.24 J/m^2 ({011}), 0.34 J/m^2 ({111}) であった。フィッティング曲線からの界面エネルギーは、{011} のものに非常に近く、これは Fig. 3 に示されているクラスタの界面がほとんど {011} であることに一致する。

4. 3 元系への拡張

次に Fe-Cu-X (X = Ni or vacancy) 3 元系を考える。3 元系において配置のエントロピーは、

$$\Delta S_V/k_B = (n-1) \ln x_{Cu} - n + \frac{3}{2} \ln n + \frac{1}{2} \ln (2\pi) + \ln x_X \quad (5)$$

と記述される¹¹⁾。ここで、 x_X は X の初期濃度である。濃度とクラスタサイズが同じであるとしたとき、エントロピーは同じであるので、クラスタの原子配置はクラスタエネルギー変化 $\Delta H_V + H_o$ によって決定される。

そこで、クラスタの原子配置の簡単な比較として、1stNN と 2ndNN の原子から成り、Ni 原子あるいは原子空孔を 1 つ含む 15 原子のクラスタにおいて、クラスタエネルギーを計算した。特徴的なモデルとして、Ni 原子あるいは原子空孔が (a) クラスタの中心にある場合、(b) 界面にある場合、(c) 母相中にある場合の 3 つを考えた。それぞれの場合について計算したクラスタエネルギーを Table 1 に示す。Ni 原子の場合、クラスタエネルギーは (b) 界面にある場合が最も低く、Ni 原子が母相/クラスタ界面に偏析することを示している。これは atom probe-field ion microscopy による比較的大きなサイズの析出物の観察の結果¹²⁾と一致する。また核生成を考えたとき、(b) 界面と (c) 母相の場合を比較すると、クラスタエネルギーが $0.94 \times 10^{-19} \text{ J}$ (0.59 eV) 減少する。さらに式(5)より計算した 773 K, 1.4 at%Cu, 0.5 at%Ni, 15 原子におけるエントロピーの減少は $0.22 \times 10^{-19} \text{ J}$ (0.14 eV) である。よってクラスタエネルギーとエントロピーの減少に伴い、核生成の活性化エネルギーが減少すると考えられる。これは Ni 添加によって析出

Fig. 4 Cluster energies measured from segregation limit.

Fig. 5 Free energy change of precipitate nucleation in Fe-Cu system (773 K, 1.4 at%Cu).

Table 1 Cluster energies at size of 15 including one Ni atom or vacancy. One Ni atom or a vacancy is located (a) at the center of the cluster, (b) at the matrix/cluster interface, and (c) in the matrix. (unit: J(eV))

	(a)	(b)	(c)
Ni	4.37×10^{-19} (2.73)	3.76×10^{-19} (2.35)	4.70×10^{-19} (2.94)
Vacancy	1.23×10^{-19} (0.77)	1.95×10^{-19} (1.22)	2.70×10^{-19} (1.69)

が促進されるという実験結果と一致する¹³⁾。

次に、原子空孔の場合、(a)クラスターの中心にある場合のクラスターエネルギーが最も低く、原子空孔は Cu 原子に囲まれる傾向を持つ。これは陽電子消滅法による測定¹⁴⁾や、分子動力学法やモンテカルロ法によるシミュレーション結果^{15,16)}と一致する。さらに Ni の場合と同様の理由により、活性化エネルギーが減少すると考えられる。しかし、原子空孔の濃度の減少によって拡散係数が減少する可能性が考えられ、原子空孔導入による析出促進の起源は、この平衡エネルギーの計算だけからでは結論づけることはできない。

5. ま と め

Fe-Cu 系は構成元素間のサイズ、質量、剛性率にほとんど差がなく、有限温度の振動エントロピーによる影響を無視することが可能である。藤田が考えていたボンドの変化によるエネルギー変化は、ここでは cluster energy に相当する。そこでは確かに活性化エネルギーの山は存在せず、単調に減少する関数となっている。山は、分散した溶質原子がクラスターへ凝集することによる配置エントロピーのロスによって現れていることが明らかとなった。

本論文で述べた核生成自由エネルギーの計算手法は、化学的駆動力のエンタルピー項や界面エネルギーを第一原理計算で精確に計算し、エントロピー変化を統計力学的手法によって解析的に求めている。これによって、動的シミュレーションではステップ数を極端に多くする必要のある、熱平衡状態

の微妙な自由エネルギー変化に関連する、臨界半径や活性化エネルギーの予測が可能となった。さらに適用範囲を広げる事によって、実験での観測が困難である、ナノサイズの系の自由エネルギー変化や、準安定相の析出過程が計算から求める事が可能になる。

文 献

- 1) E. F. Fujita: J. Mater. Sci. Soc. Jpn. **10**(1973) 105-111.
- 2) E. F. Fujita: *The Problems of Defects Physics—Solve them and grasp the Nature!*, editors, S. R. Nishitani, M. Aoki and S. Muto, (Yoshiokashoten, Japan, 2003) pp. 143-155.
- 3) E. F. Fujita: J. JILM **53**(2003) 224-230.
- 4) T. Kamijo and H. Fukutomi: Philos. Mag. A **48**(1983) 685.
- 5) G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B **47**(1993) 558.
- 6) G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B **54**(1996) 11169.
- 7) D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **41**(1990) 7892.
- 8) J. P. Perdew and Y. Wang: Phys. Rev. B **45**(1992) 13244.
- 9) K. Yuge, A. Seko, S. R. Nishitani and H. Adachi: Mater. Trans. **45**(2004) 1473-1477.
- 10) S. R. Goodman, S. S. Brenner and J. R. Jow Jr.: Metal. Trans. **4**(1973) 2363.
- 11) A. Seko, N. Odagaki, S. R. Nishitani, I. Tanaka and H. Adachi: Mater. Trans. **45**(2004) 1978-1981.
- 12) M. K. Miller, P. Pareige and M. G. Burke: Mater. Charact. **44**(2000) 235.
- 13) K. Osamura, H. Okuda, S. Ochiai, M. Takashima, K. Asano, M. Furusaka, K. Kishida and F. Kurosawa: ISIJ Int. **34**(1994) 359.
- 14) Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai and M. Saneyasu: Phys. Rev. B **63**(2001) 134110.
- 15) A. Takahashi, N. Soneda, S. Ishino and G. Yagawa: Phys. Rev. B **67**(2003) 024104.
- 16) N. Sonoda and T. Diaz de la Rubia: Philos. Mag. A **78**(2003) 995.