

# 第一原理フェーズフィールド法

## First-principles phase field method

横浜国立大学 大学院工学研究院  
大野かおる

# 講師略歴

- 1984年 東北大学大学院 理学研究科  
博士課程 物理学専攻修了（森田 章 研究室）
- 1984年 日本学術振興会 奨励研究員
- 1986年 東北大学教養部（物理学科）助手
- 1987年 Humboldt 研究員（Mainz大、Jülich）
- 1990年 東北大学金属材料研究所 助教授
- 1995年 在外研究員（California大Berkeley校）
- 2000年～現在 横浜国立大学 教授

# 共同研究者

- Dr. Thi Nu Pham (横浜国立大学・工学研究院)
- Dr. Swastibrata Bhattacharyya (BITS Pilani, India)
- Dr. 佐原亮二 (物質・材料研究機構)
- Dr. 桑原理一 (ダッソーシステムズ(株)バイオビア)

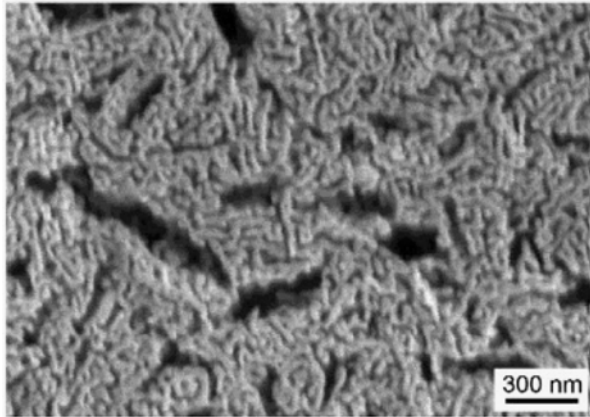
# 謝 辞

- ダッソーシステムズ(株)バイオビア  
Dr. Abhijit Chatterjee, Dr. 桑原理一
- 文部科学省 ポスト「京」重点課題7E  
(信頼性構造材料) Dr. 香山正憲

# はじめに

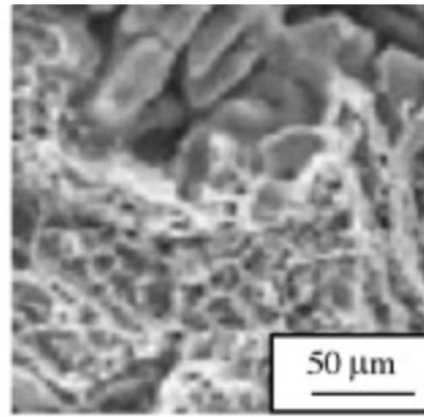
- 合金の微細構造組織

Au–Ag dealloying



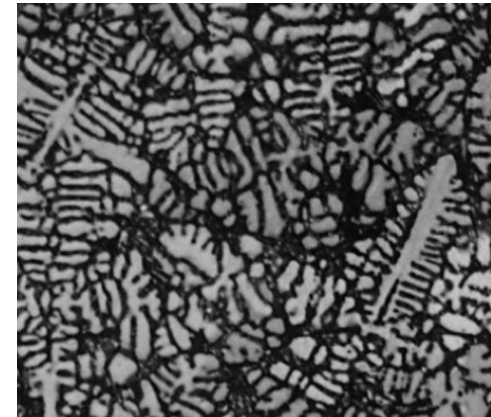
*Thin Solid Films*, 515, 7122 (2007)

Solidification of Al–Si–Mg alloy



*J. Mater. Eng. Perform.* 153, 193 (2004)

Al–Si–Cu Alloy

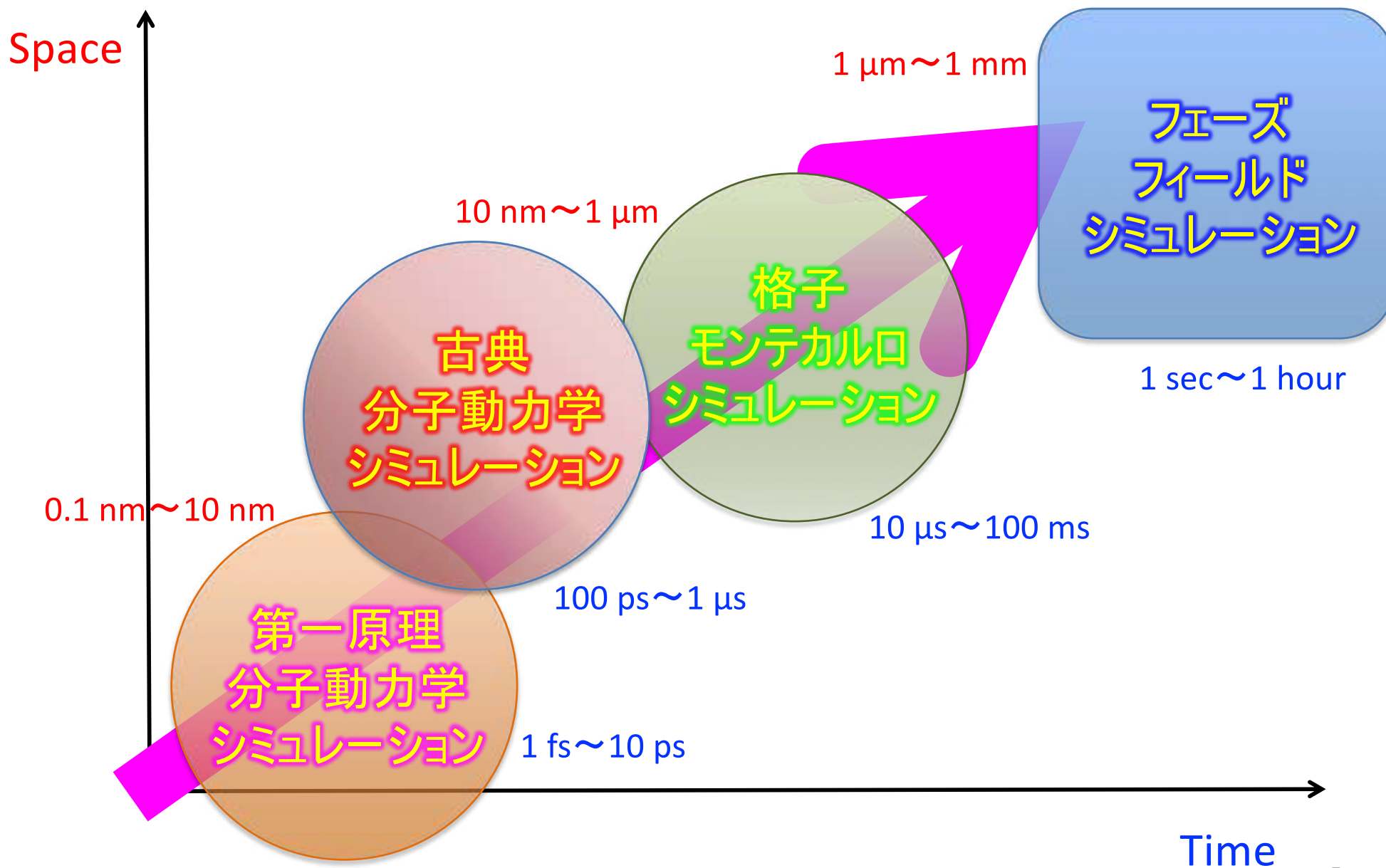


*Metall. Mater. Trans. A* 32, 147, (2001)

- 析出、粒界、転位、欠陥

→ 材料の巨視的な性質（強度、延性、塑性、  
靱性、磁性、耐熱性、耐食性、その他の物性）  
を左右する → 予測には理論計算が必要

# マルチスケールシミュレーション



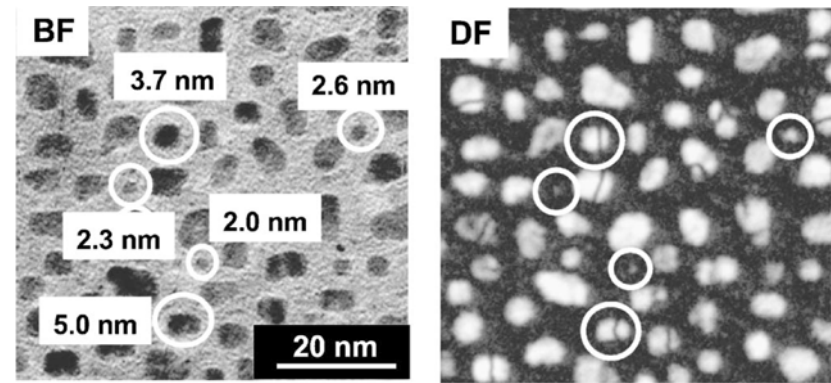
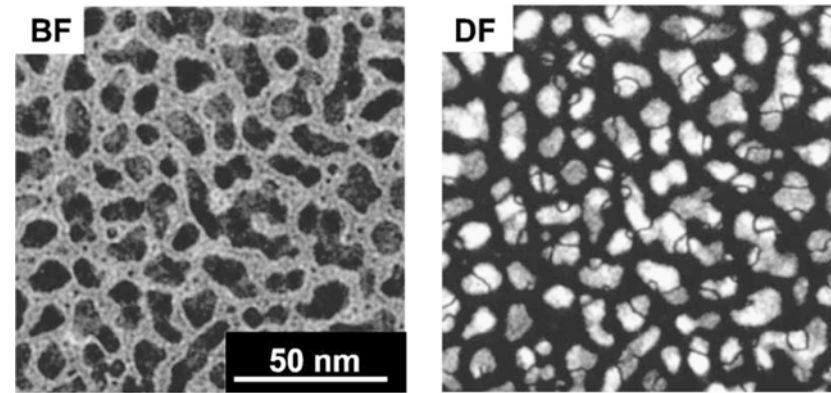
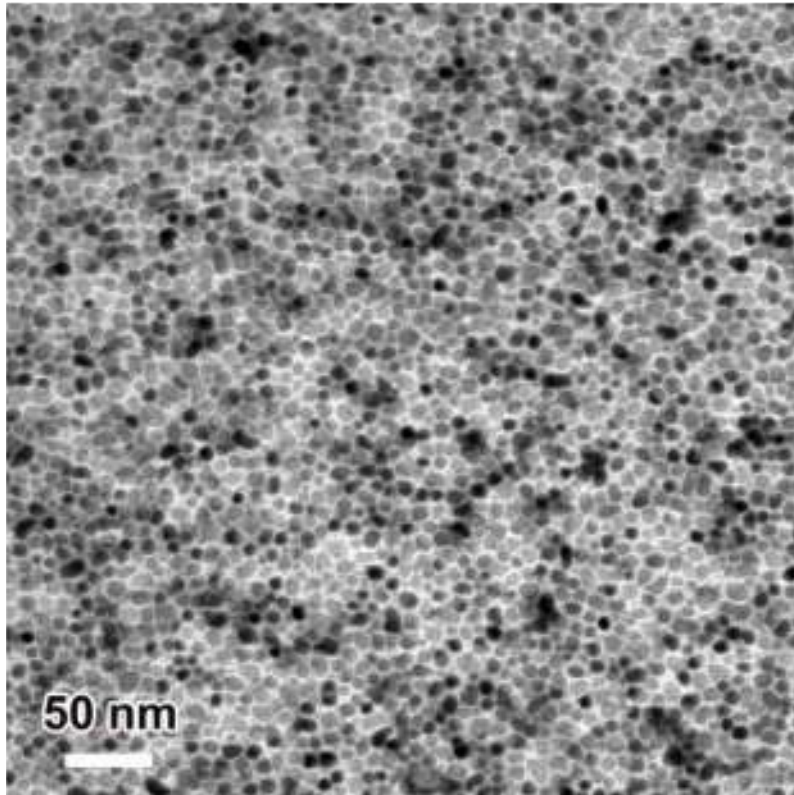
# 格子モンテカルロシミュレーション

- 原子空孔を含むクラスター展開法
- ポテンシャル繰り込み理論
- これらにより第一原理計算が適用可能
- パラメータが不要なため、予測能力がある

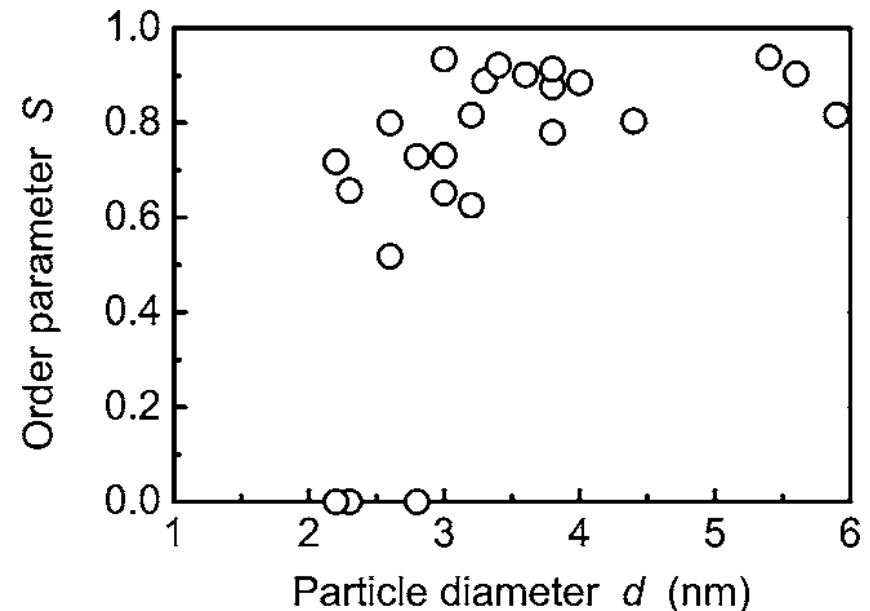
# フェーズフィールドシミュレーション

- 熱力学、力学的な情報を含むパラメータが必要
- パラメータの多くは経験的で、実験事実に適合するように決める必要がある
- したがって予測能力がなく、信頼性を欠く

# FePt合金クラスター(熱アシスト ト磁性材料)の組織制御



T. Miyazaki, O. Kitakami, S. Okamoto, Y. Shimada, Z. Akase, Y. Murakami, D. Shindo, Y. K. Takahashi, and K. Hono (NIMS), Phys. Rev. B **72**, 144419 (2005).

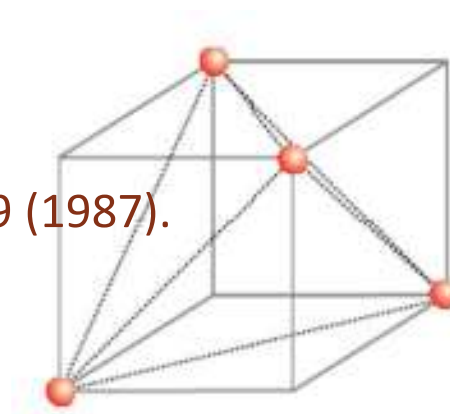


# クラスター展開法 (Cluster expansion method)

J. W. D. Connolly and A. R. Williams, Phys. Rev. B 27, 5169 (1983).

## 4原子の単位胞 (四面体近似)

K. Terakura, T. Oguchi, T. Mohri, and K. Watanabe, Phys. Rev. B 35, 2169 (1987).



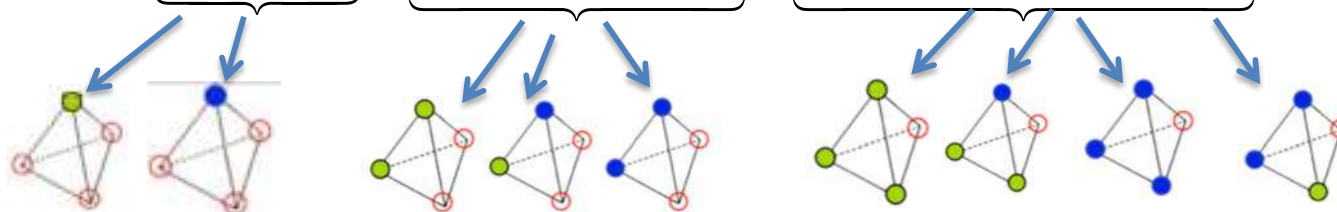
## 原子空孔を含むクラスター展開法

S. Masatsuji, Y. Misumi, S. Ishii, and K. Ohno, Mater. Trans. 49, 2424 (2008).

$$\text{Fe}_n\text{Pt}_m \quad 0 \leq n + m \leq 4 \quad \text{e. g., Fe}_2, \text{FePt}_2, \text{Pt}_3$$

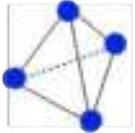
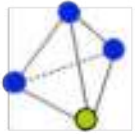
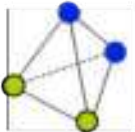
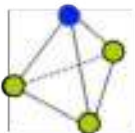
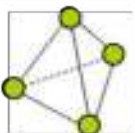
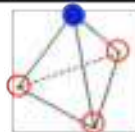
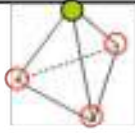
$$\hat{S}_i(\sigma), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad \hat{S}_i = \begin{cases} +1 & \text{Atom Fe} \\ -1 & \text{Atom Pt} \\ = 0 & \text{Vacancy} \end{cases}$$

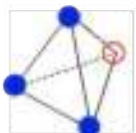
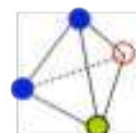
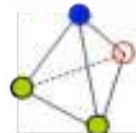
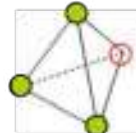
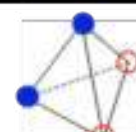
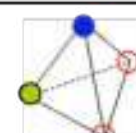
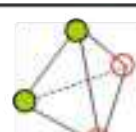
$$\text{全エネルギー} \quad E(\sigma) = E_0 + \underbrace{\sum_i J_i \hat{S}_i(\sigma)}_{\text{1-atom}} + \underbrace{\sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i(\sigma) \hat{S}_j(\sigma)}_{\text{2-atom}} + \underbrace{\sum_{i,j,k} J_{ij} \hat{S}_i(\sigma) \hat{S}_j(\sigma) \hat{S}_k(\sigma) + \dots}_{\text{3-atom, 4-atom, ...}}$$





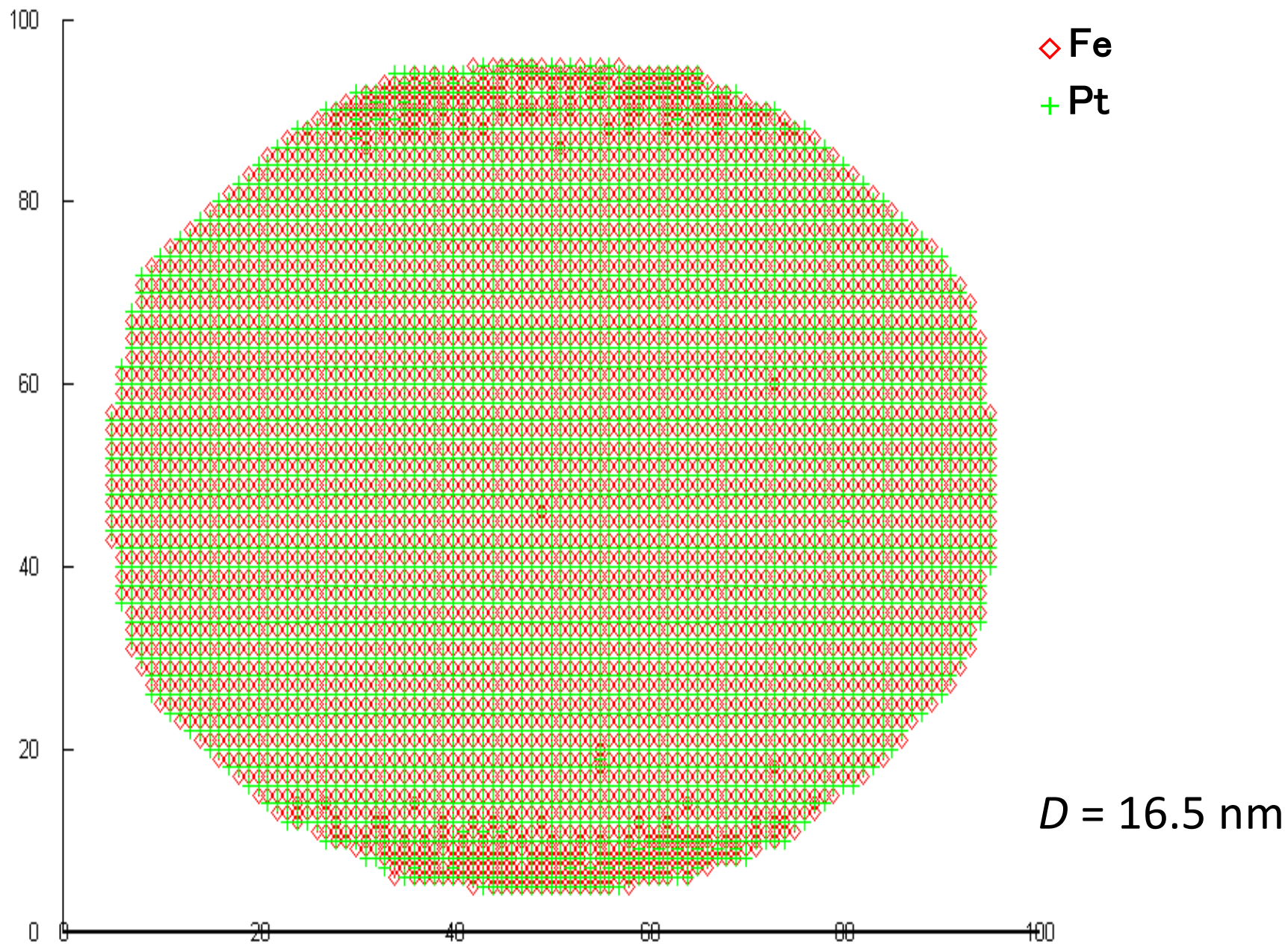
## Cluster expansion with vacancies for FePt alloys

Fe <sub>4</sub>		-35.68
Fe <sub>3</sub> Pt <sub>1</sub>		-35.16
Fe <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>		-33.95
Fe <sub>1</sub> Pt <sub>3</sub>		-31.48
Pt <sub>4</sub>		-27.94
Vac <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub>		-4.46
Vac <sub>3</sub> Pt <sub>1</sub>		-2.44

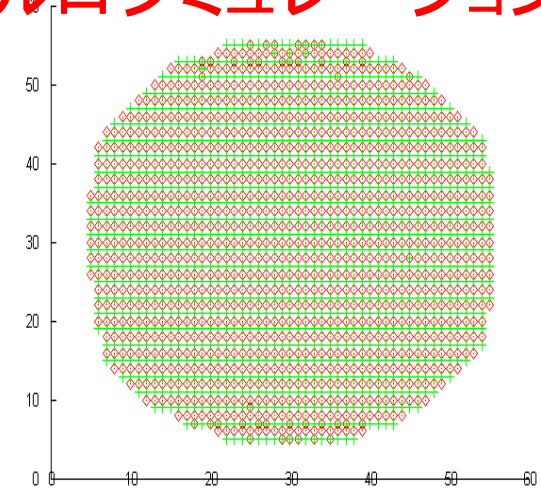
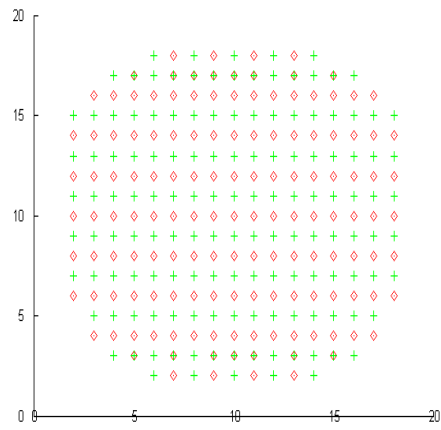
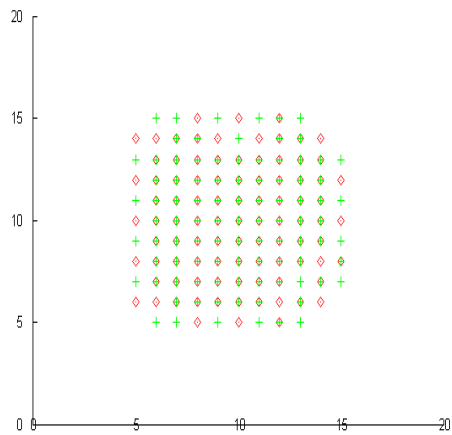
Vac <sub>1</sub> Fe <sub>3</sub>		-24.22
Vac <sub>1</sub> Fe <sub>2</sub> Pt <sub>1</sub>		-24.07
Vac <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub> Pt <sub>2</sub>		-23.00
Vac <sub>1</sub> Pt <sub>3</sub>		-21.35
Vac <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>		-13.57
Vac <sub>2</sub> Fe <sub>1</sub> Pt <sub>1</sub>		-13.24
Vac <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>		-11.44

Using Potential Renormalization at T = 1650 K

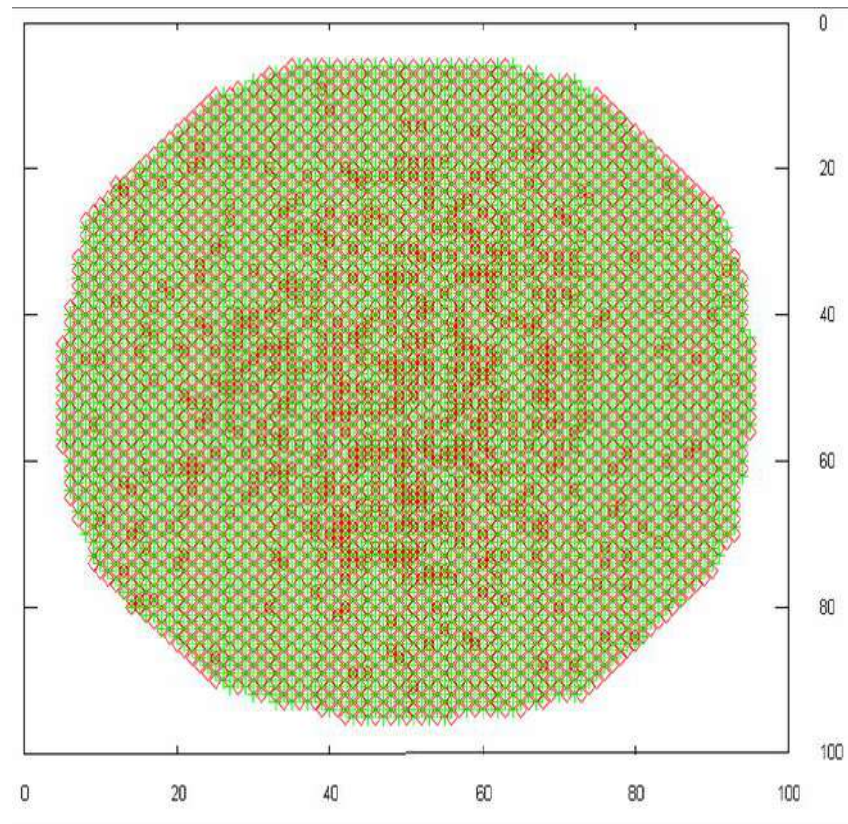
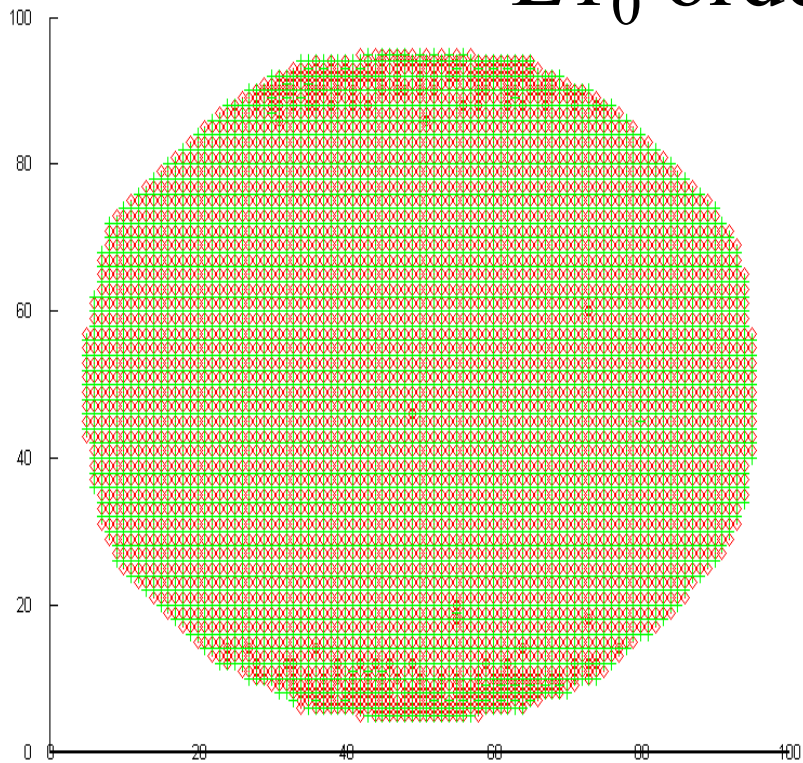
# FePt 合金クラスター(格子モンテカルロシミュレーション)



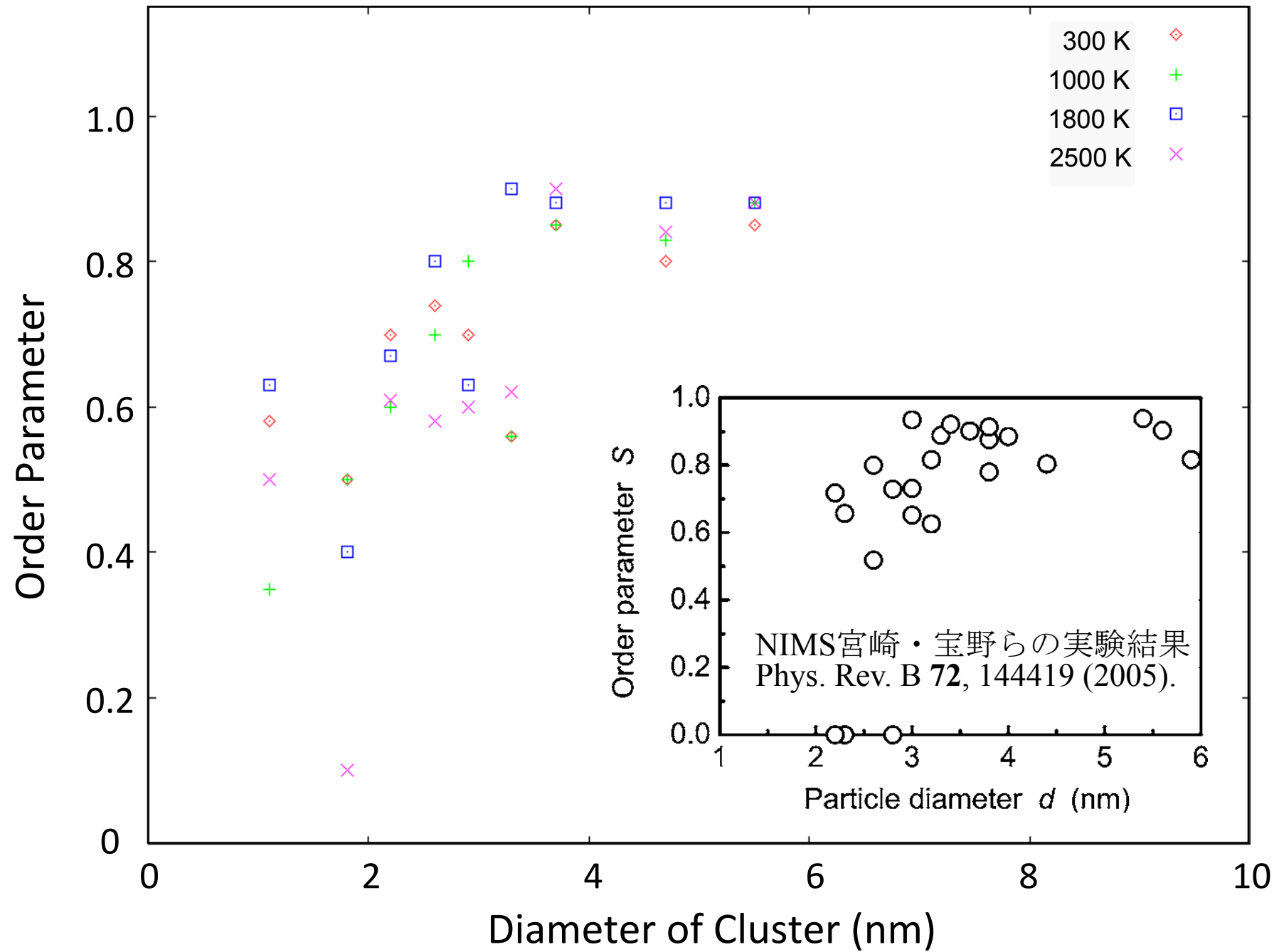
# FePt 合金クラスター(格子モンテカルロシミュレーション)



$L_0$  order



# FePt 合金クラスター(格子モンテカルロシミュレーション)



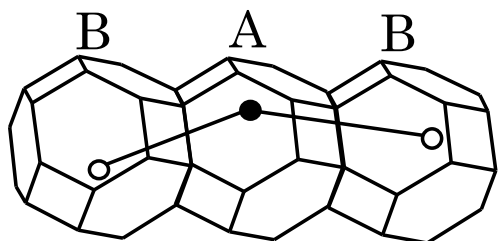
# ポテンシャル繰り込み理論

ポテンシャルエネルギー



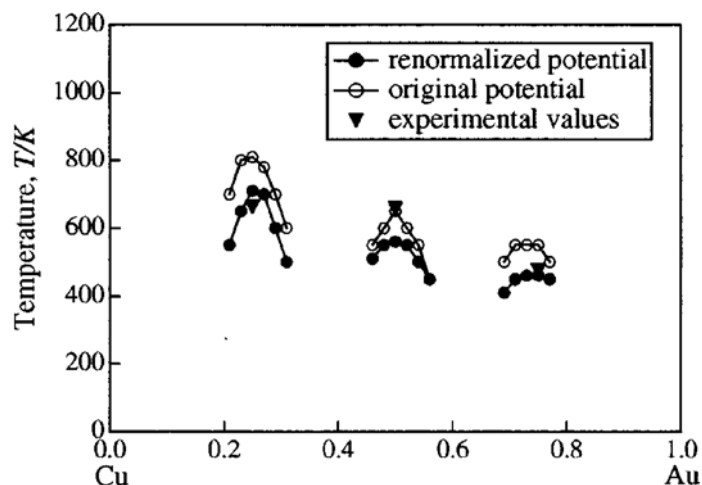
局所自由エネルギー

$$\iiint \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T}\right] d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = \sum_{S_1, \dots, S_N} \exp\left[-\frac{F(S_1, \dots, S_N)}{k_B T}\right]$$

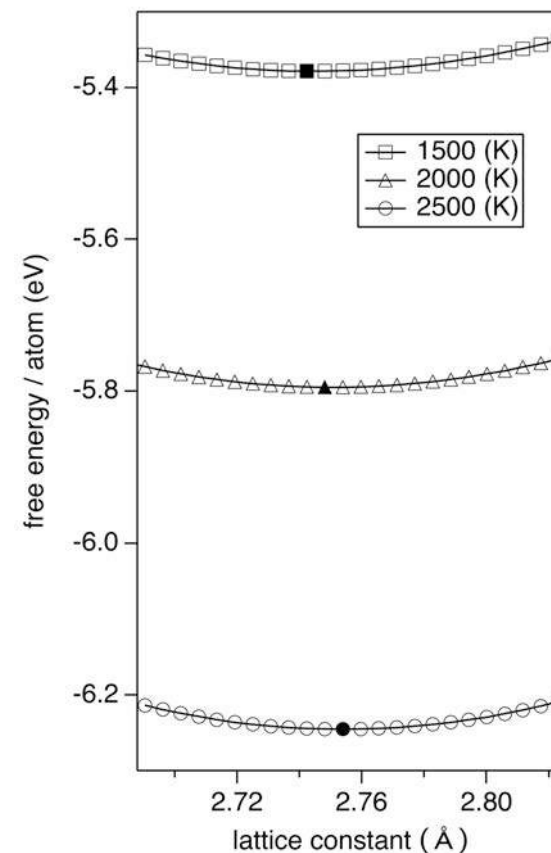
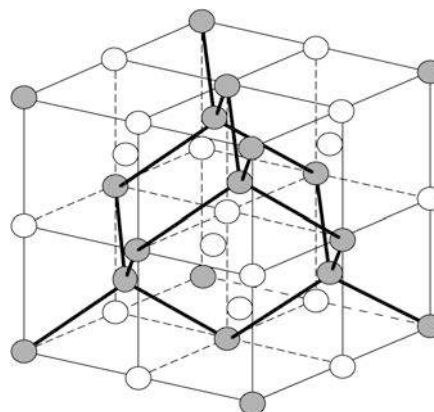


格子点からのずれを繰り込み、格子定数より短距離の自由度をTraceで消去する

CuAu (FCC model)



Si (BCC model)



K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe, "Computational Materials Science: From Ab Initio to Monte Carlo Methods", Second Edition (Springer-Verlag, Berlin, 2018) pp.1-427.

$$\iiint \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T}\right] d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N$$

$$= \sum_{S_1, \dots, S_N} \exp\left[-\frac{F(S_1, \dots, S_N)}{k_B T}\right]$$

周りの原子は格子点に固定して、  
中心原子の変位の Trace をとる

$$\Delta E_{ij} = E(\mathbf{r}_i) - E(\mathbf{R}), \quad j = \text{Fe or Pt}$$

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = -\log \sum_j C_j \sum_i^n \exp\left[-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right]$$

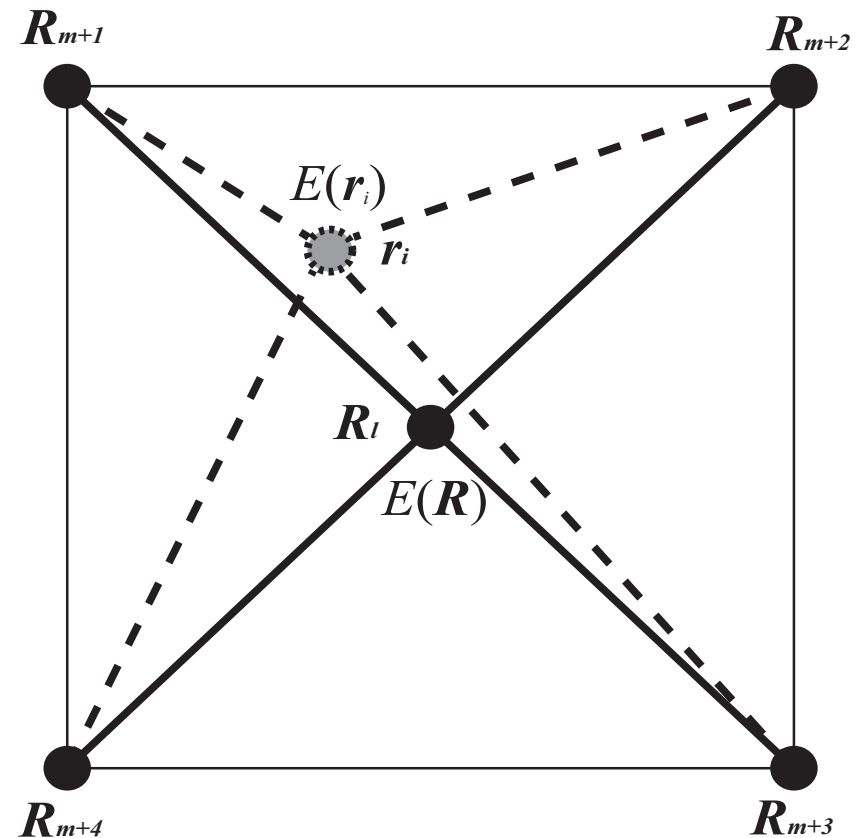
$C_j$  = concentration ratio

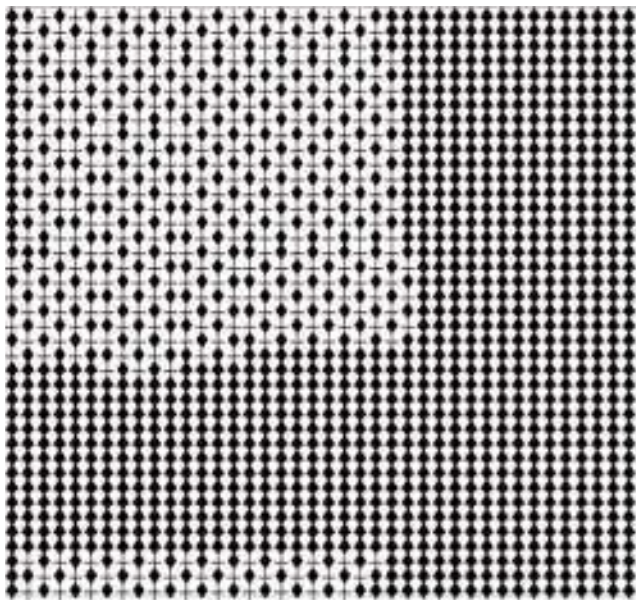
2 ステップ繰り返し込み処方



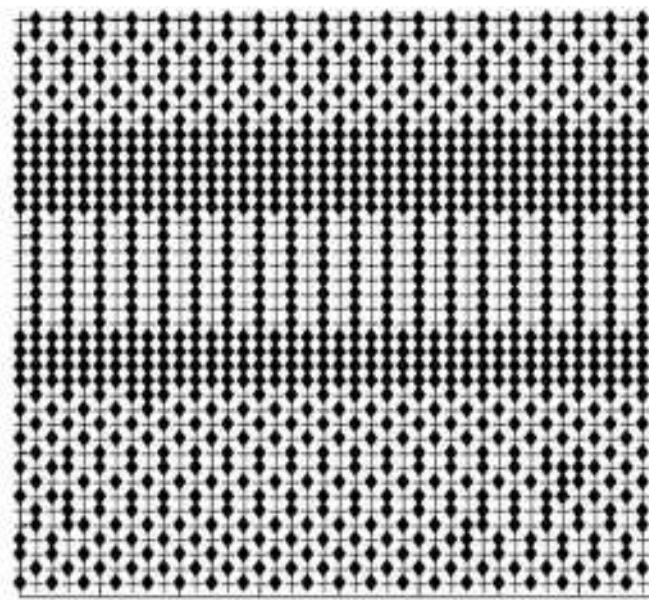
第一原理計算  
の回数の節約

1 ステップ繰り返し込み処方

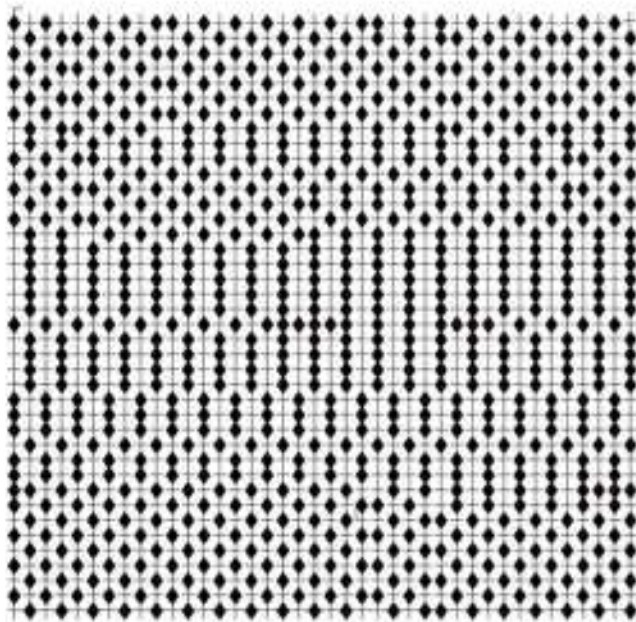




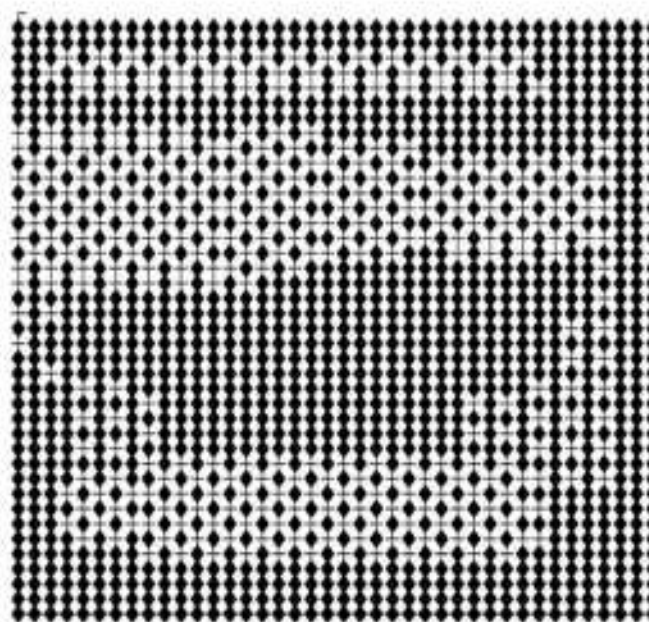
1850 K (繰り込み)



1970 K (繰り込みせず)



1800 K (繰り込み)

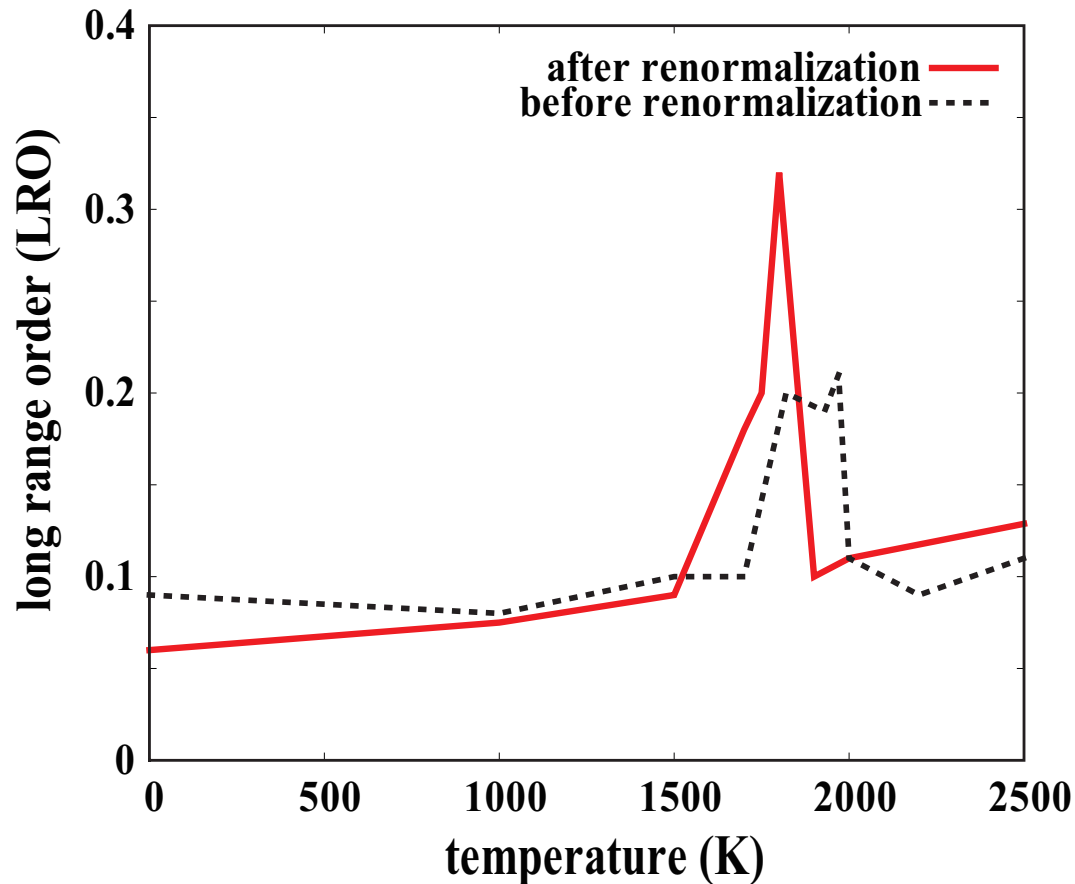


1500 K (繰り込み)

Fe ◆  
Pt +

# 高温不秩序相から急冷した場合のLRO

## FePt L1<sub>0</sub>相長距離秩序 (long range order, LRO) の出現

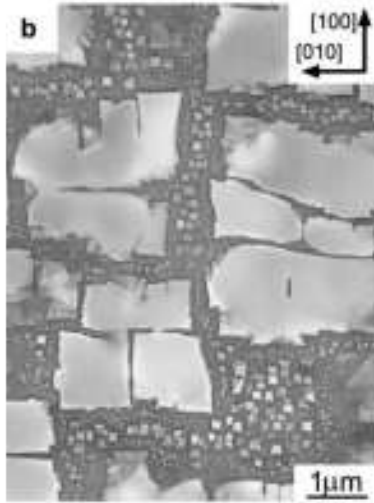


この振る舞いはバルクFePt合金が $T_c = 1570$  KでLROのピークを示す, を再現する (ただし、 $T_c \sim 1800$  K)

$T_c$  以下に急冷すると、原子の拡散の凍結により、LROは減る

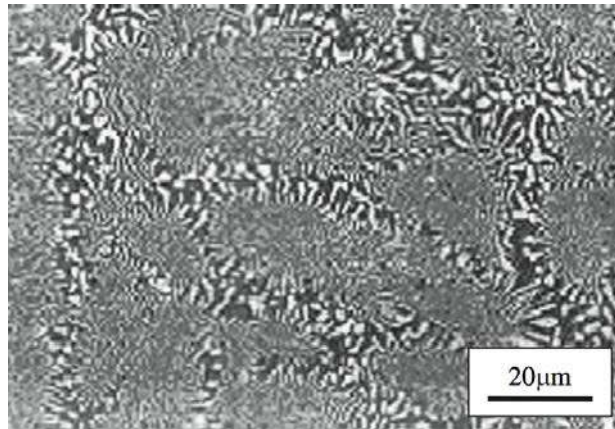


Ni 82.3%  
 $\gamma'$  precipitate in  $\gamma$  matrix



Li *et al.*, *Intermetallics* 16, 1317 (2008).

Optical microstructure of cast NiAl alloy



Guo *et al.*, *Intermetallics* 15, 727 (2007).

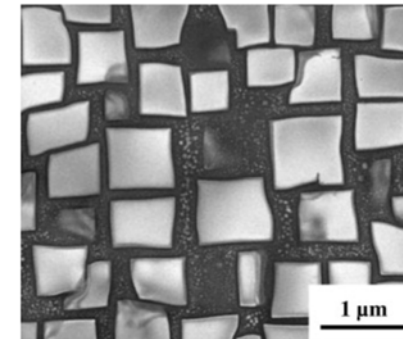
# Ni-Al 合金

- 高強度、韌性
- 優れた耐酸化性
- 優れた耐熱性

工業応用

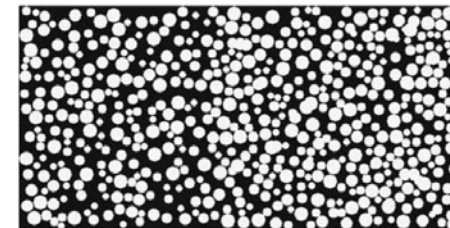
- ◆ 航空宇宙産業
- ◆ タービン・ディスクや刃

Ni 82% at 1350 °C

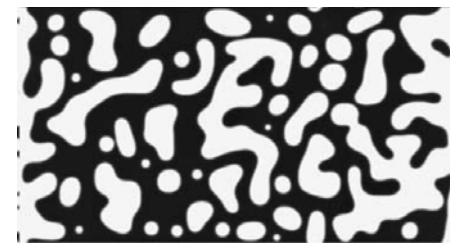


Lee *et al.*, *Corrosion Science* 52, 3820 (2010).

Phase field simulation of  $\gamma + \beta$   
diffusion coupled Ni-Al-Cr alloy



$t = 0$



$t = 25.0hr$

K. Wu, Y. A. Chang, and Y. Wang,  
*Scripta Materialia* 50, 1145 (2004).

# 格子モンテカルロシミュレーション

- 原子空孔を含むクラスター展開法
- ポテンシャル繰り込み理論
- これらにより第一原理計算が適用可能
- パラメータが不要なため、予測能力がある

# フェーズフィールドシミュレーション

- 熱力学、力学的な情報を含むパラメータが必要
- パラメータの多くは経験的で、実験事実に適合するように決める必要がある
- したがって予測能力がなく、信頼性を欠く

# 格子モンテカルロシミュレーション

- 原子空孔を含むクラスター展開法
- ポテンシャル繰り込み理論
- これらにより第一原理計算が適用可能
- パラメータが不要なため、予測能力がある

## 第一原理フェーズフィールド法

- 原子空孔を含むクラスター展開法
- ポテンシャル繰り込み理論
- これらにより第一原理計算が適用可能
- パラメータが不要なため、予測能力がある



同じ方法

# 第一原理フェーズフィールド法

ARTICLE

<https://doi.org/10.1038/s41467-019-11248-z>

OPEN

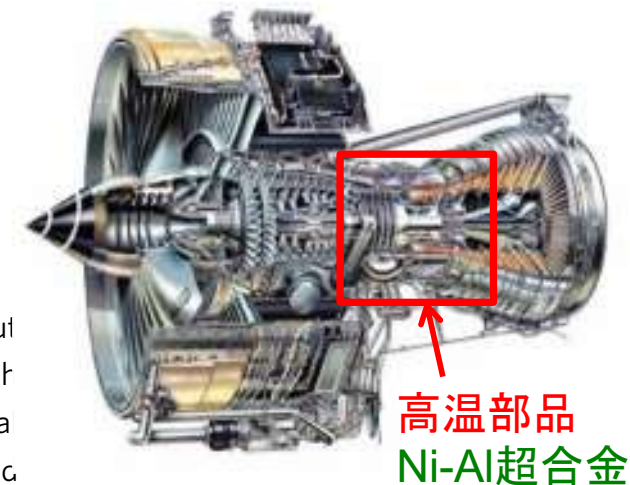
2019年8月1日 on line 掲載

A first-principles phase field method for quantitatively predicting multi-composition phase separation without thermodynamic empirical parameter

Swastibrata Bhattacharyya<sup>1</sup>, Ryoji Sahara<sup>2</sup> & Kaoru Ohno<sup>1</sup>

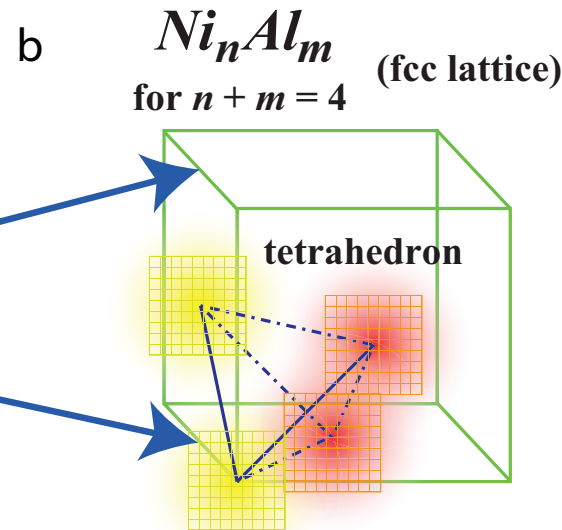
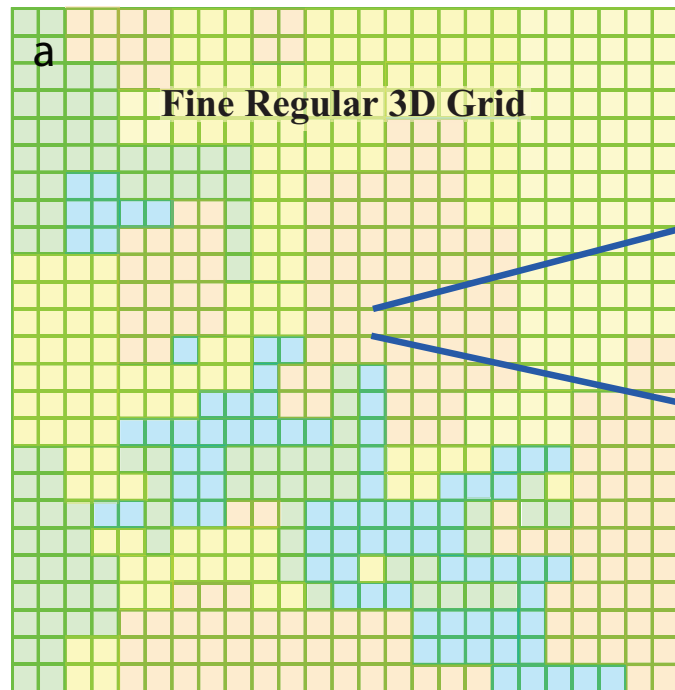
## 合金の複雑な構造をパラメータ無しで予測

To design tailored materials, it is highly desirable to predict microstructures of alloys without empirical parameter. Phase field models (PFMs) rely on parameters adjusted to match experimental information, while first-principles methods cannot directly treat the typical length scale of 10  $\mu\text{m}$ . Combining density functional theory, cluster expansion theory and potential renormalization theory, we derive the free energy as a function of compositions and construct a parameter-free PFM, which can predict microstructures in high-temperature regions of alloy phase diagrams. Applying this method to Ni-Al alloys at 1027  $^{\circ}\text{C}$ , we succeed in reproducing evolution of microstructures as a function of only compositions without thermodynamic empirical parameter. The resulting patterns including cuboidal shaped pre-



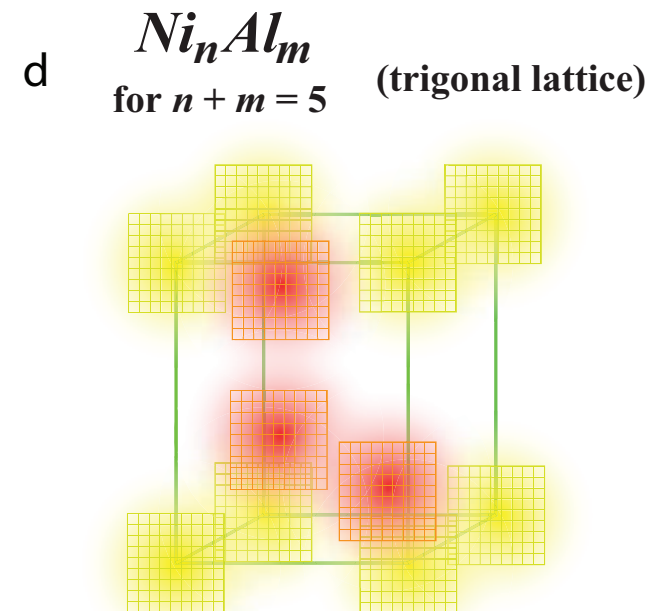
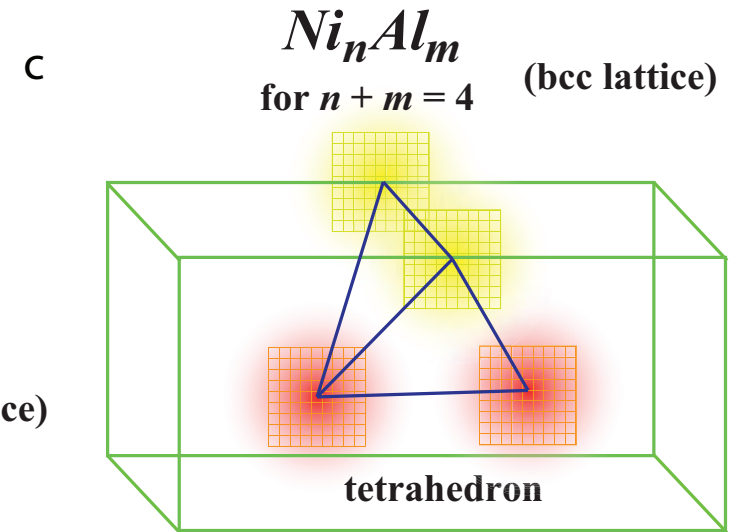
# 空間を微細メッシュ分割

- 単位胞のクラスター展開
- ポテンシャル繰り込み



Potential Renormalization

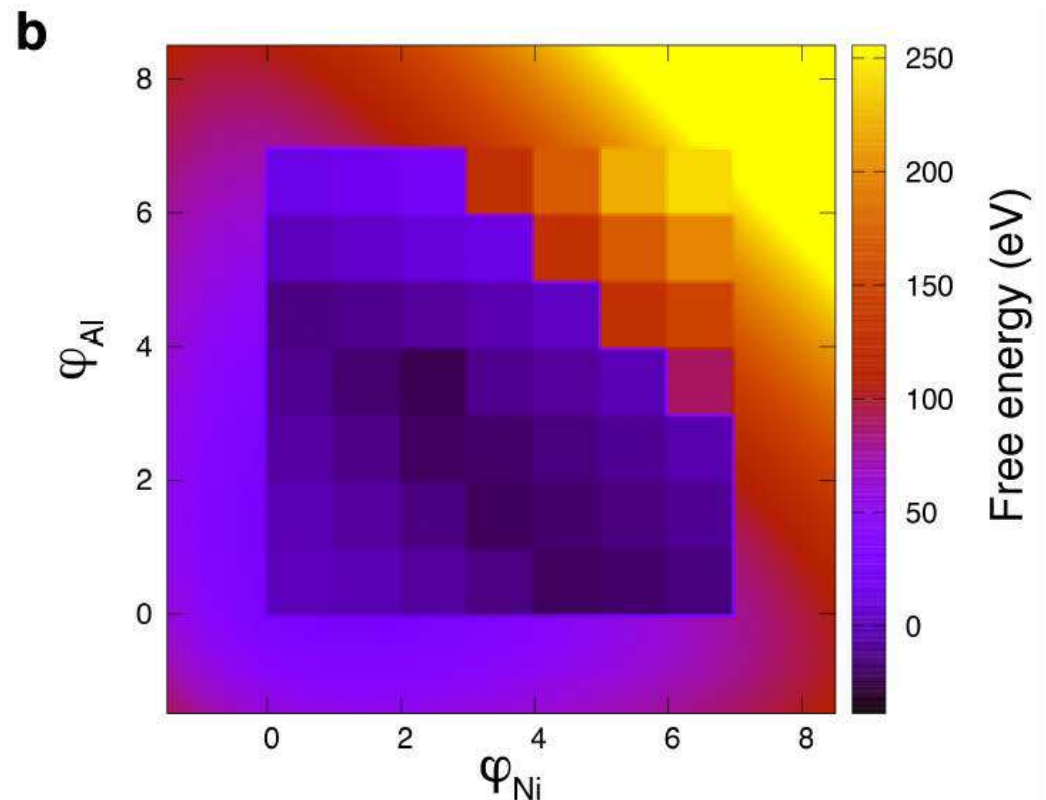
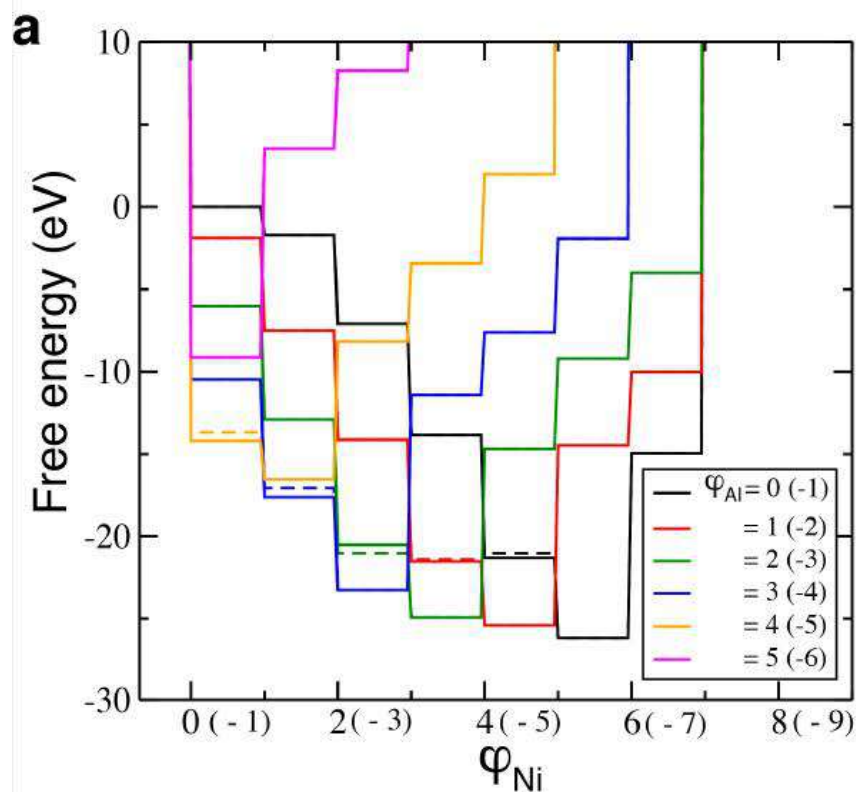
$$\frac{\Delta F}{k_B T} = -\log \sum_j C_j \sum_k e^{-\frac{\Delta E_{jk}}{k_B T}}$$



第一原理計算 → パラメータ無し

# 局所自由エネルギーは局所組成比の階段関数

$$\varphi_{\text{Ni}}, \varphi_{\text{Al}} = 0-1(=0), 1-2(=1), 2-3(=2), 3-4(=3), \\ 4-5(=4), 5-6(=5), \dots$$



$$\mu_X = \frac{\cancel{\partial F}}{\cancel{\partial \varphi_X}} - \varepsilon_X \nabla^2 \varphi_X$$

Chemical Potential

$$\frac{\partial \varphi_X}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_X$$

$$\mathbf{J}_X = -M_X \nabla \mu_X$$

$X = \text{Ni, Al}$



Cahn-Hilliard Eq.  $\frac{\partial \varphi_X}{\partial t} = M_X \nabla^2 \left( \frac{\cancel{\partial F}}{\cancel{\partial \varphi_X}} - \varepsilon_X \nabla^2 \varphi_X \right)$

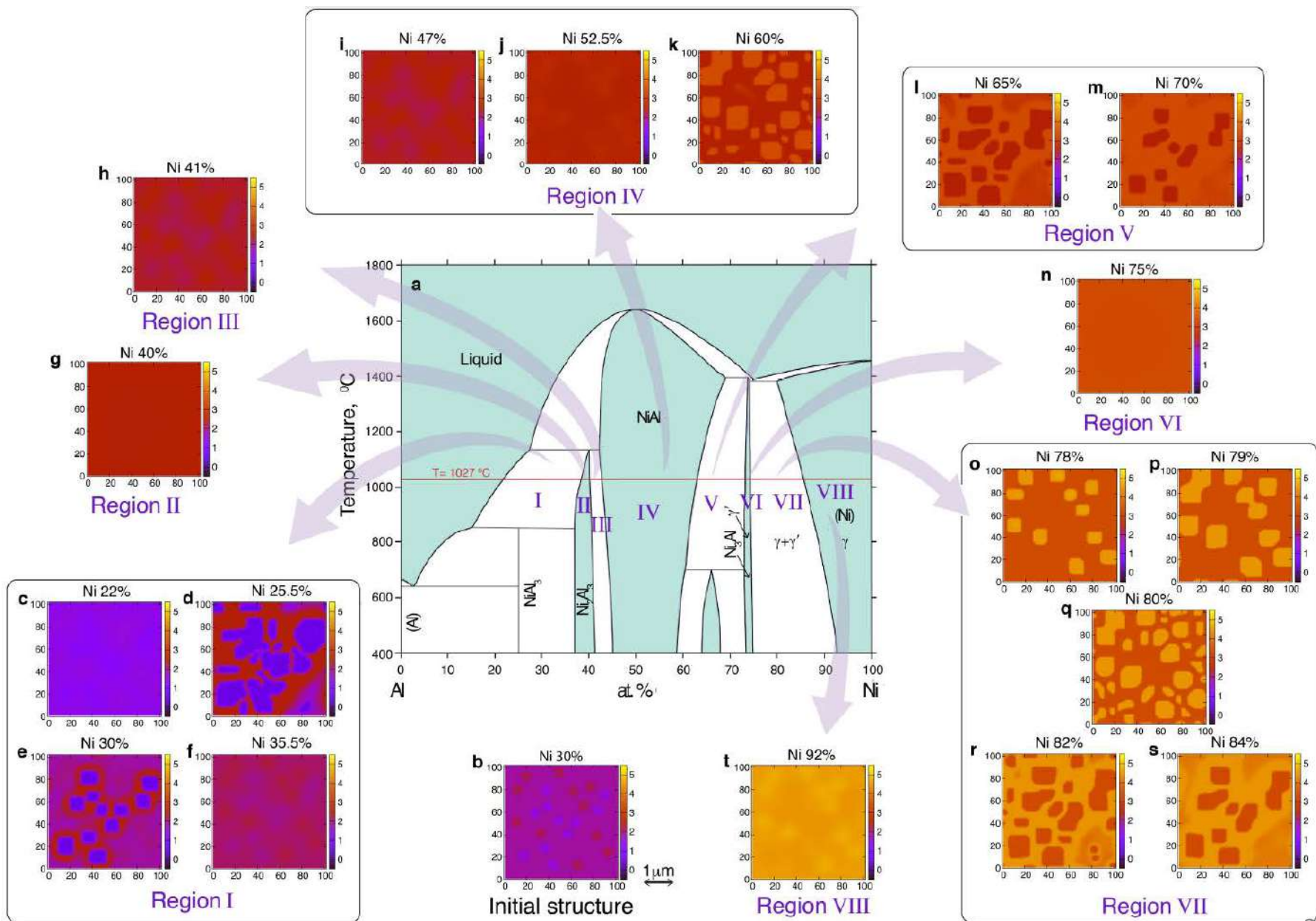
Chemical Potential  $\frac{\cancel{\partial F}}{\cancel{\partial \varphi_X}} \rightarrow F(\varphi_X + 0.5) - F(\varphi_X - 0.5)$



第一原理計算 \* ポテンシャル繰り込み理論 \* クラスタ展開

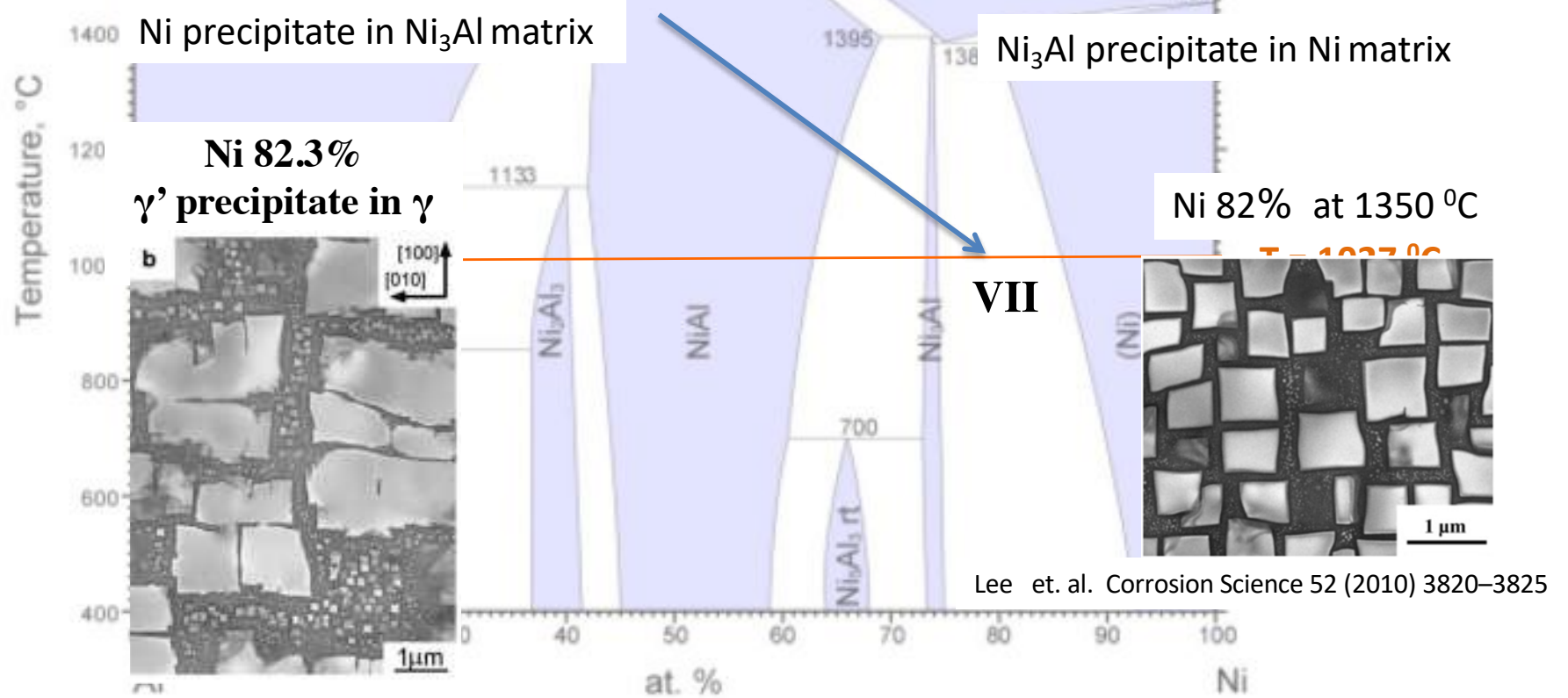
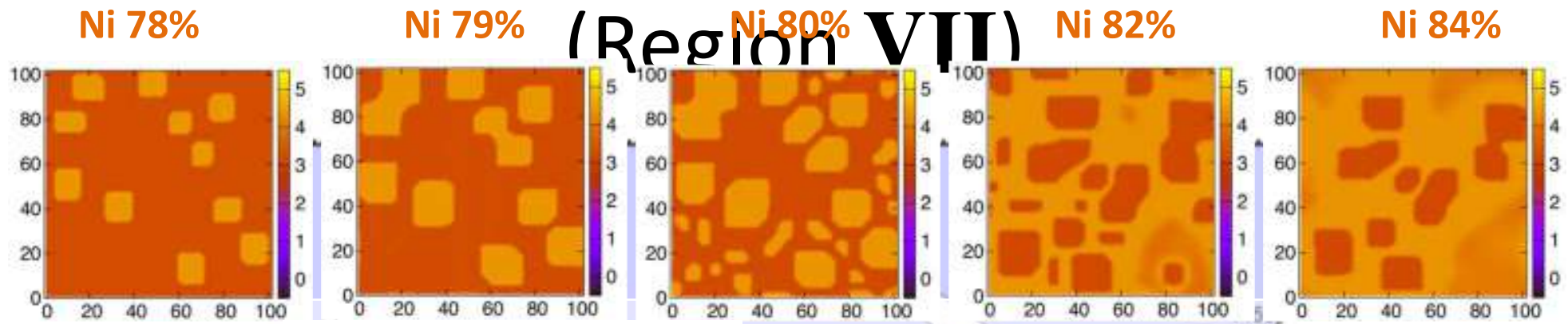
$$\frac{\partial \varphi_X}{\partial t} = M_X \nabla^2 \mu_X$$

$$\mu_X = F(\varphi_X + 0.5) - F(\varphi_X - 0.5) - \varepsilon_X \nabla^2 \varphi_X$$

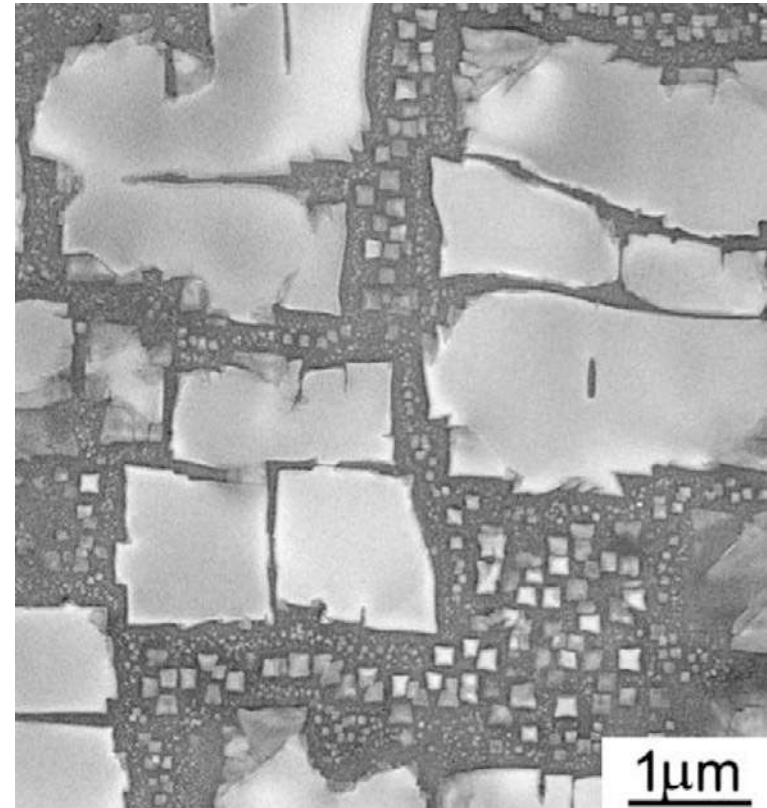
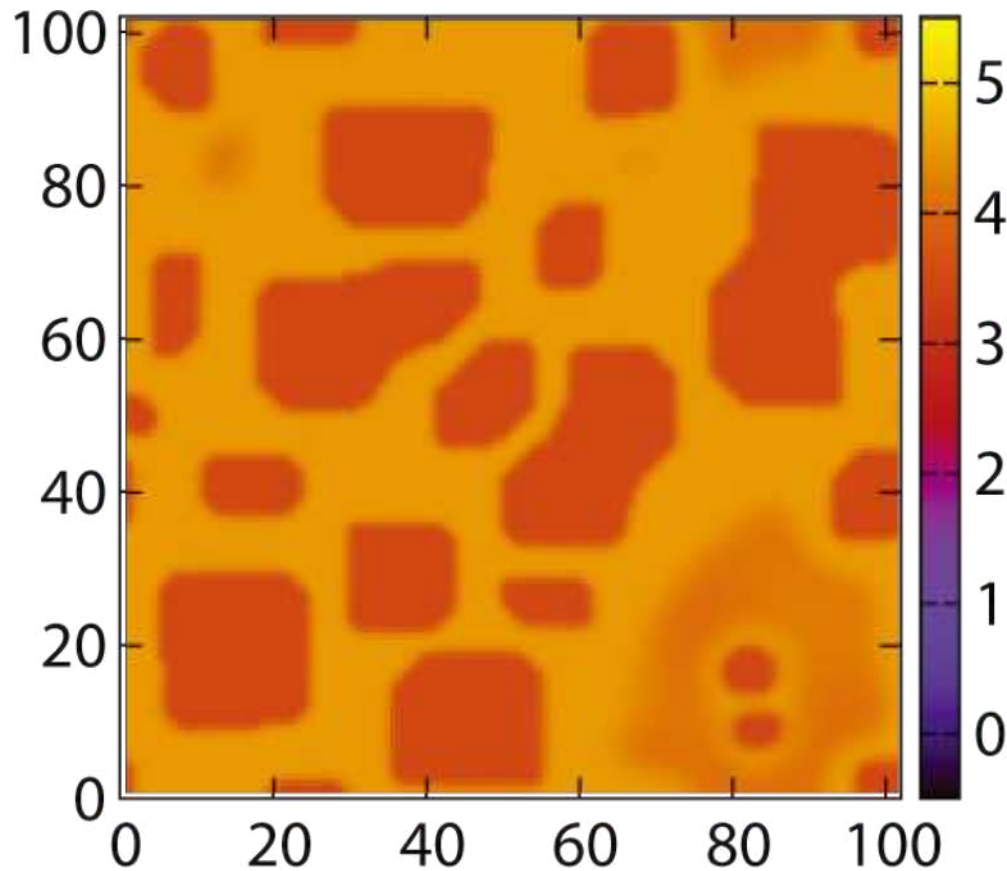




# Simulation results of NiAl alloy (PFM)



## Ni82%の $\phi_{Ni}$ と実験のパターンの比較



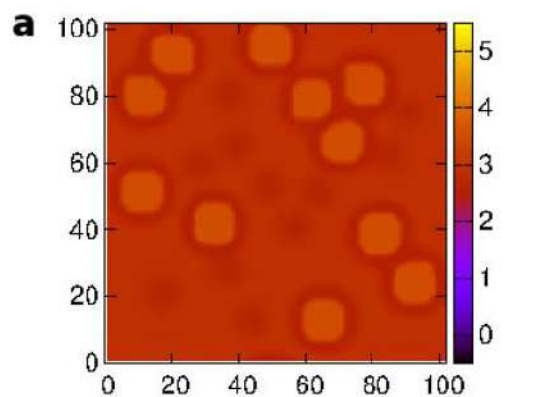
D. Q. Li *et al.*,  
Intermetallics  
**16**, 1317 (2008).

# 本手法の高い予測能力の秘訣

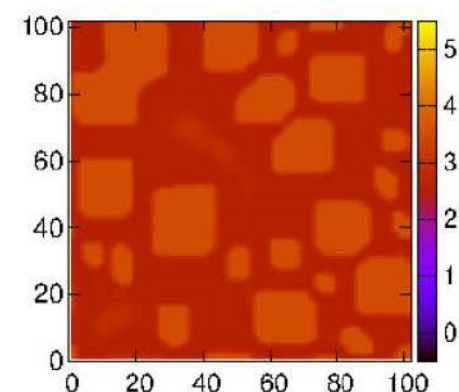
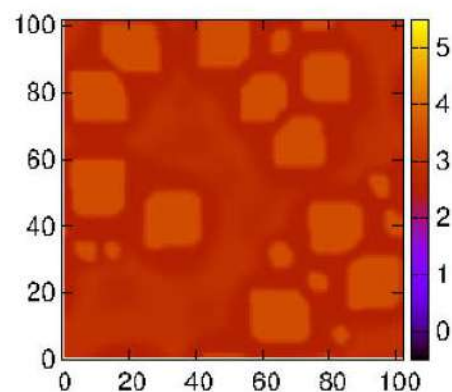
- 各局所組成に対して最も安定な単位胞を用意
- 単位胞中の原子の自由度を正確に扱う
- 単位胞に関わる全ての計算を第一原理計算
- 局所自由エネルギーは局所組成の階段関数
- 化学ポテンシャルは局所自由エネルギーの差分
- 界面エネルギー係数と移動度は計算しなくても空間と時間のスケールに繰り込める。結果はスケール普遍。近似値の推定でスケールが決まる

濃度分布

$$\phi_{\text{Ni}}$$

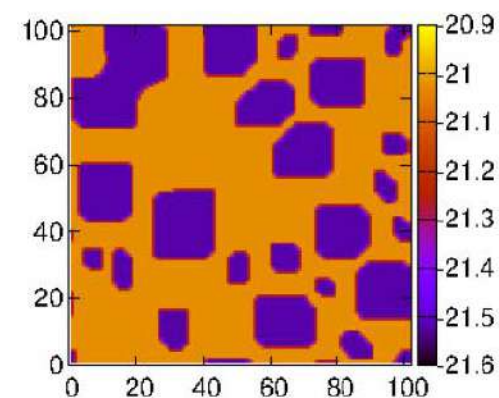
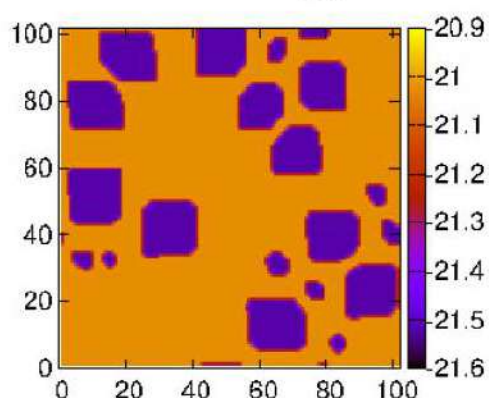
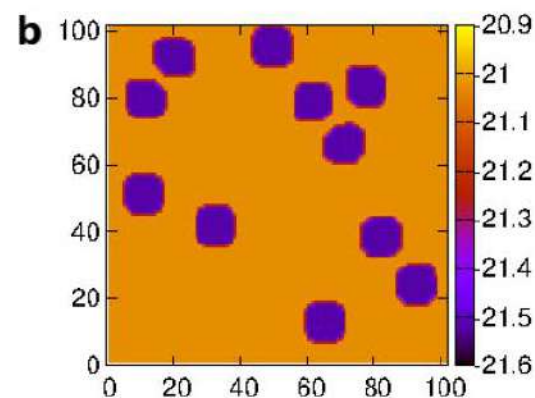


Number density of Ni



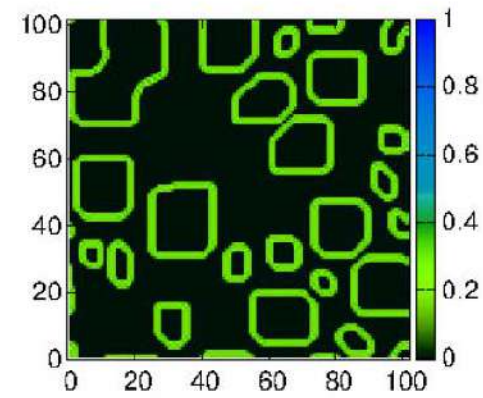
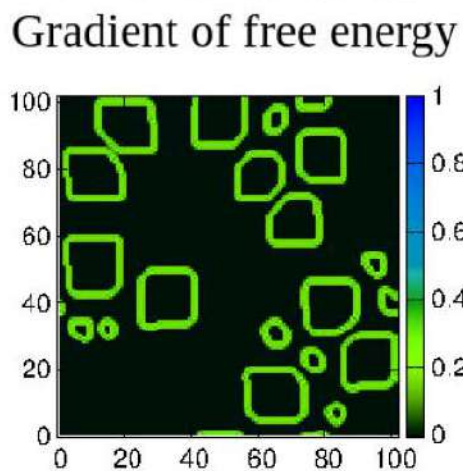
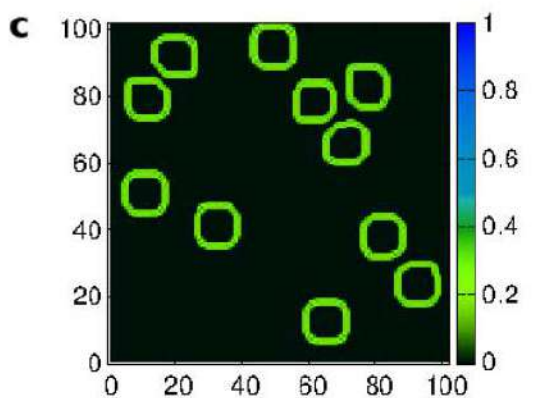
局所自由  
エネルギー  
分布

$$F$$



局所応力  
分布

$$|\nabla F|$$



$T_{\text{step}} = 10^4$

$T_{\text{step}} = 4 \times 10^4$

$T_{\text{step}} = 10^5$

日本経済新聞  
2019年8月26日  
朝刊9面

■横浜国立大学 大野かおる教授らは物質・材料研究機構と共同で、合金の構造を理論をもとにした数値実験（シミュレーション）だけで正確に予測できる技術を開発した。計算の参考に実験データを集める必要がないため、材料開発の時間短縮に役立つという。

今回はニッケルとアルミニウムの合金を対象にした。通常、数値（マイクロは1000万分の1）の細かさでみると均一に混ざっておらず、局

## 合金構造の予測 正確な計算モデル

所的な偏りがある。理論だけで予測するのは難しかった。

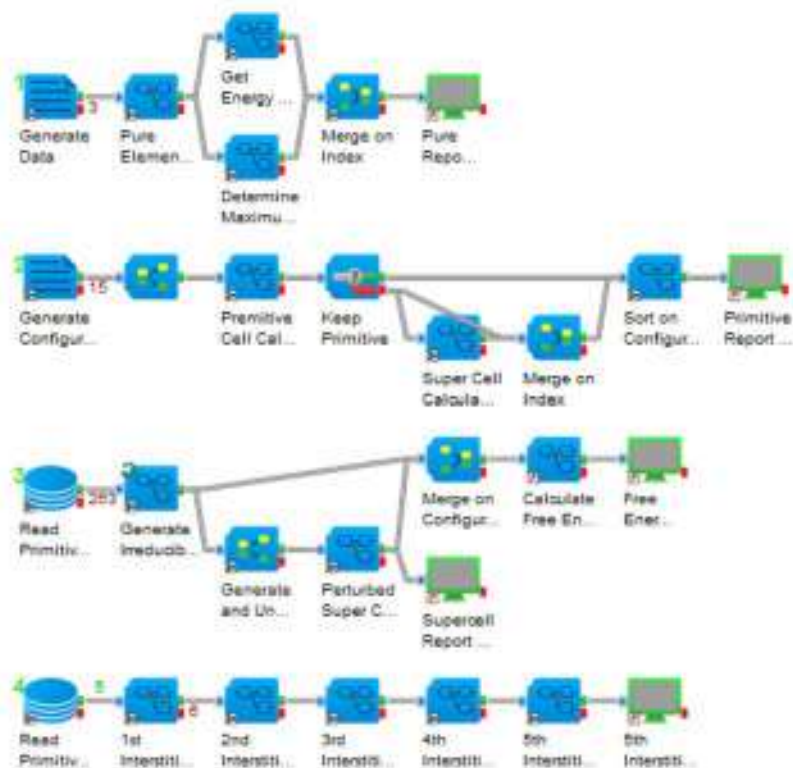
研究グループは合金を作る際の温度の影響などを詳細に考慮した合金の構造を予測する計算モデルを作った。温度や組成比を変えた10パターン以上で試すと、すべてで実際に近い構造を示したという。

構造が分かればシミュレーションで強度などの特性を推測できる。ほかの合金にも使えるとみており、3種類以上の金属からなる合金にも応用していく。

# Pipeline Pilot 自動投入プロトコル

Software: Pipeline Pilot (OS), Materials Studio, CASTEP

Functional: DFT GGA, cluster expansion theory, potential renormalization theory



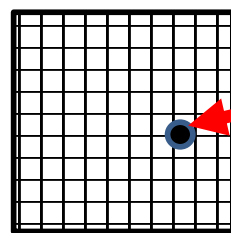
Calculate by CASTEP:

$$F = E + \Delta F$$

$E$ : total energy

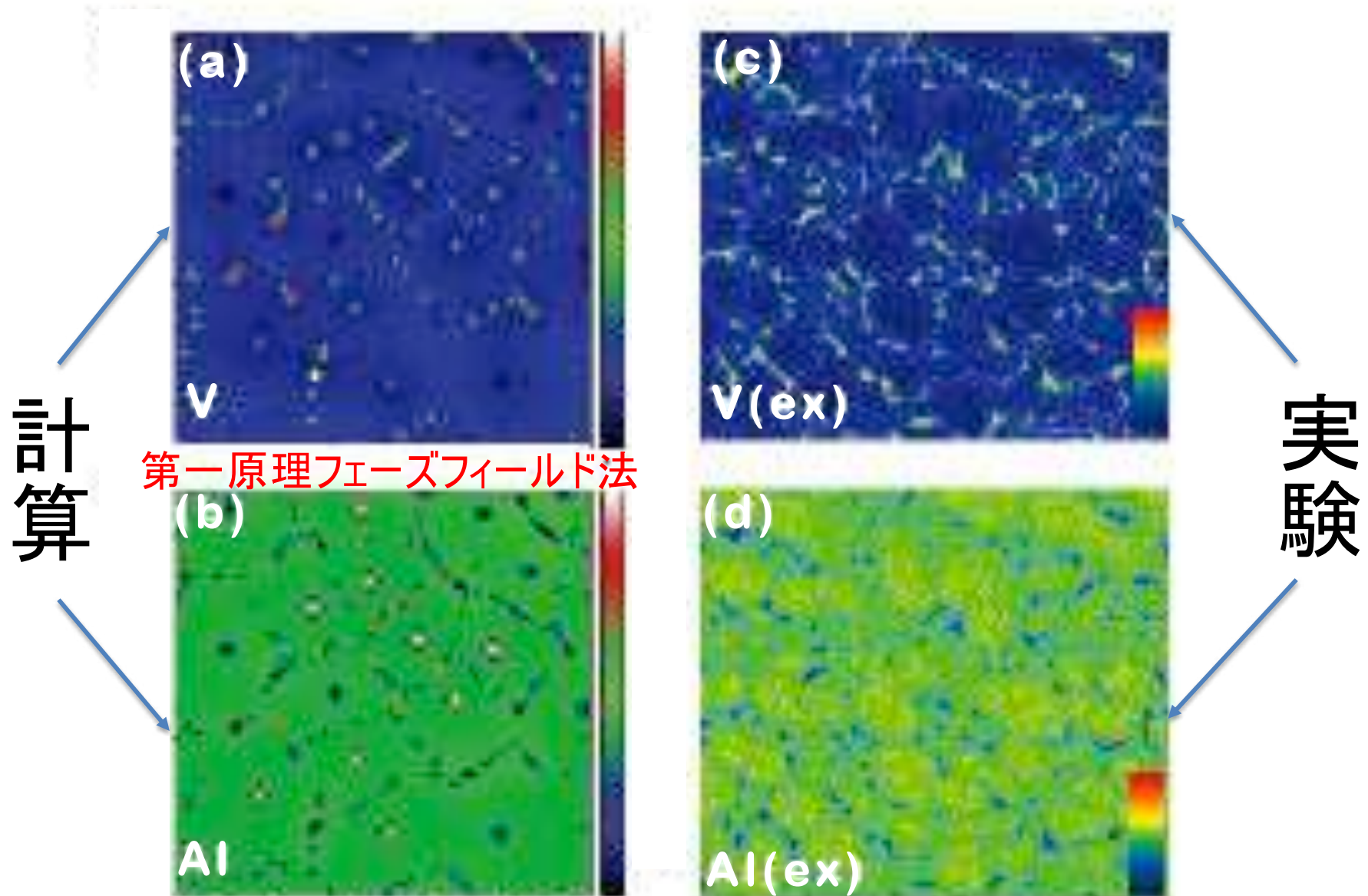
$\Delta F$ :renormalized energy  
(in the case of no vacancy)

3元合金にも問題なく適用可能



$$0 \leq m + n + k \leq 4$$

# Ti64合金 (Ti 90wt%-Al 6wt%-V 4wt%)



T N Pham, K Ohno, R Sahara, S Bhattacharyya,  
J. Phys.; Condens. Matter 32, 264001 (2020).

実験画像: S Huang et al., J. Alloys  
and Compounds **791**, 575 (2019).

# 従来のフェーズフィールド法との比較

自由エネルギー	化学ポテンシャル	弾性エネルギー	界面の異方性	エントロピー
---------	----------	---------	--------	--------

従来法

連続関数

微分

必要

必要

必要

現象論的 Ginzburg-Landau 4次関数

本手法

階段関数

差分

不要

不要

不要

クラスター展開 + ポテンシャル繰り込み + 第一原理計算



# 従来のフェーズフィールド法との比較

経験パラメータ  
の使用

実験データ  
の使用

未知材料  
の予測

従来法

必要

必要

不可能

本手法

不要

不要

可能

# まとめと今後の展望

- 一切のパラメータを使用しない第一原理フェーズフィールド法を定式化し、Pipeline Pilot の自動投入プロトコルで FCC, BCC, HCP ベースの四面体近似の範囲で任意の3元合金のシミュレーションが可能であり、最近の幾つかの計算結果からその予測能力の高さが実証された(現状)
- 今後は、有限要素法などと組み合わせて、ノンパラメータでの機械強度の予測にも繋げていきたいと考えている(展望)

ご清聴有難うございました

Thank you very much!