

# 機械学習ポテンシャルを用いた $\alpha$ 鉄中における格子間原子の拡散とその活性化エネルギーの解析

Investigation of diffusion behavior and activation energies of self-interstitial atoms in alpha-iron using machine learning interatomic potential

関根一希<sup>1)</sup>, 平能敦雄<sup>1)</sup>, 高橋昭如<sup>1)</sup>, 熊谷智久<sup>2)</sup>, 鈴木一真<sup>2)</sup>, 野本明義<sup>2)</sup>

Kazuki Sekine, Hirano Atsuo, Akiyuki Takahashi, Tomohisa Kumagai, Kazuma Suzuki and Akiyoshi Nomoto

1) 東京理科大学大学院 創域理工学研究科 機械航空宇宙工学専攻 (〒278-8510 千葉県野田市山崎2641)

2) 一般財団法人 電力中央研究所 (〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂2-6-1)

Neutron irradiation enhances the formation of vacancies and Self Interstitial Atoms (SIAs), which cause the material embrittlement as a consequence of the interaction with dislocations. The vacancies and SIAs spontaneously form their clusters due to their self-diffusion. In this study, we calculated the activation energies and the minimum energy paths of five different diffusion mechanisms (Event 1~5) in  $\alpha$ -iron by means of the Nudged Elastic Band (NEB) method with an Artificial Neural Network (ANN) interatomic potential. The result of the NEB analysis suggests that the activation energy of the Event 1 mechanism is the lowest and is 0.34 eV whereas an EAM potential gives the activation energy as 0.31 eV. The ANN potential can also reproduce well the activation energies and the minimum energy paths of the other mechanisms as well as the first principles calculations. The reaction pathway analysis also tells us that the Event 2~5 mechanisms can be reproduced by the multiple repetitions of the Event 1 mechanism.

**Key Words :** Self-Interstitial Atom(SIA), diffusion, machine learning interatomic potential, reaction pathway analysis

## 1. 諸言

原子炉圧力容器鋼の中性子照射脆化の要因の一つとして、鋼材に中性子が照射されることで生成した格子欠陥がクラスター化し、転位運動の阻害物となることが挙げられている[1]。格子欠陥の1つに、格子間に原子が入り込む格子間原子(Self-Interstitial Atom; SIA)がある。SIAは原子空孔に比べて高い移動度を持ち、その集合体であるクラスターもまた高い移動度を持つ。そのため、SIAの拡散は照射による微視組織の変化を見積もる上で重要である[2~5]。これまでの原子論的計算機シミュレーションでは、 $\alpha$ 鉄中の格子間原子が拡散する際の活性化エネルギーを求めるために、第一原理計算だけでなく、経験的原子間ポテンシャルが用いられてきた[6~9]。しかし、経験的原子間ポテンシャルで計算したSIA拡散の活性化エネルギーは、第一原理計算の結果とは異なっており、計算精度の面で問題があった[10]。

一方で近年、第一原理計算によるデータセットを人工ニューラルネットワーク(Artificial Neural Network; ANN)により学習した $\alpha$ 鉄用の原子間ポテンシャル(ANNポテンシャル)が開発され、第一原理計算による転位挙動をよく再現できることが確認されている[11]。そこで本研究では、SIAの拡散メカニズムを明らかすることを目的とし、ANNポテンシャルを用いて $\alpha$ 鉄中におけるSIA拡散の活性化エネルギーを算出した。

## 2. ANNポテンシャルを用いたSIA拡散のNEB解析

### (1) 計算手法

$\alpha$ 鉄中のSIAは、1つの格子点を2つの原子<110>方向に共有する<110>ダンベルが最安定である[12, 13]。そこで本研究では、<110>ダンベルの拡散に着目する。<110>ダンベルの拡散メカニズムとして、図1に示す5種類のメカニズムが提案されている[10, 13~15]。図中のEvent 1~5はそれぞれ、<110>ダンベルがダンベルの方向の前後にある最近接サイトに拡散しダンベルの向きを変えるメカニズム、<110>ダンベルが方向を変えずにダンベルの方向の最近接サイトに拡散するメカニズム、<110>ダンベルが位置する{001}面上の第二近接サイトに{001}面上を通り拡散するメカニズム、<110>ダンベルが方向を変えずにダンベルの方向の第三近接サイトの拡散するメカニズム、<110>ダンベルがその場回転して向きを変えるメカニズムである。本研究では、埋め込み原子型(Embedded Atom Method; EAM)ポテンシャル[8]と機械学習型ポテンシャル(以下、ANNポテンシャル)[11]を用い、これらの最小エネルギー経路をNudged Elastic Band(NEB)法[16, 17]を用いて求め、活性化エネルギーを算出した。

$x, y, z$ 方向はそれぞれ[100], [010], [001]の結晶方位に設定した。計算領域は、2原子を含む立方体を単位体心立方格子として、この単位体心立方格子を各方向に20個並べることにより作成した。格子定数 $a_0$ はEAMポテンシャルでは $a_0 = 2.8553 \text{ \AA}$ 、ANNポテンシャルでは $a_0 =$

2.8353 Åとした。自由表面を除去するために、全方向に周期境界条件を付与した。NEB 計算は 0.04, 0.001 eV/Å の 2 つの異なる力の収束判定を使用し、原子構造の最適化は quick-min 法を用いた。これらの NEB 解析は、オープンソースの分子動力学コードである LAMMPS[18]を用いて行った。

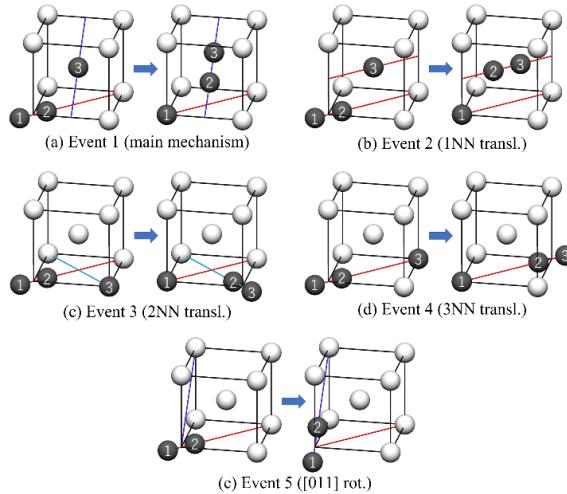


Fig. 1 Typical 5 diffusion mechanisms of SIA in  $\alpha$ -iron

## (2) ANNポテンシャルの信頼性検証

Event 1~5の活性化エネルギーをANNポテンシャルとEAMポテンシャルを用いて計算し、第一原理計算によって計算された活性化エネルギーと比較する。図2に、NEB法の力の収束判定を0.04 eV/Åとしたときのエネルギー経路を示す。Event 1~5によるSIAの拡散は、どちらの原子間ポテンシャルでも1つのポテンシャルエネルギーのピークが得られた。ANNポテンシャルとEAMポテンシャルを用いて計算した活性化エネルギーはそれぞれ0.34 eV, 0.31eVであった。図中の黒の実線は第一原理計算によって計算されたEvent 1の活性化エネルギーを示しており、ANNポテンシャルによる計算された活性化エネルギーと定量的に一致していることが確認できる。

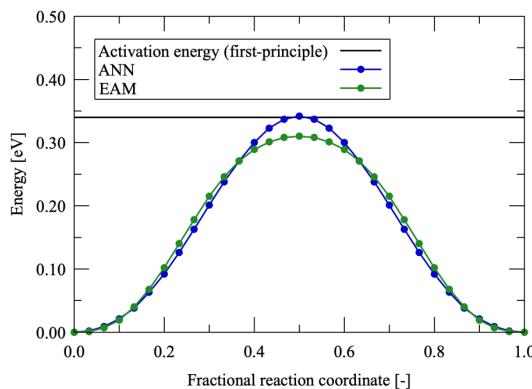


Fig. 2 Minimum energy paths of Event 1 calculated with EAM and ANN potential

図3には、Event 1~5の活性化エネルギーを示す。EAM ポテンシャルによる計算結果は、Event 1 のみ第一原理計算による結果と定量的に近い値をとるが、その他の拡散メカニズムでは大きく異なる値を示し、Event 間の傾向も異なった。一方、ANN ポテンシャルの計算結果は、全ての拡散メカニズムで第一原理計算の結果と近い値を示した。このことから、ANN ポテンシャルは  $\alpha$  鉄中の SIA の拡散においても、高い信頼性を持つと言える。

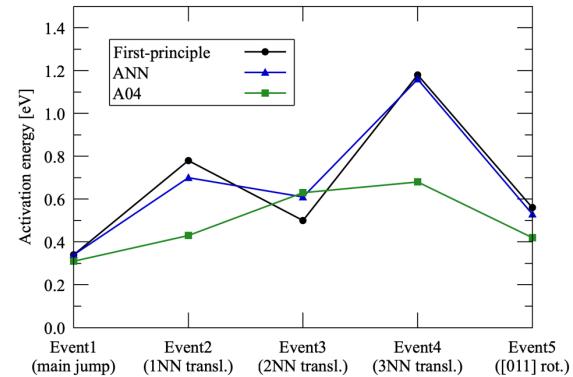


Fig. 3 Activation energies of the SIA diffusion mechanisms

## (3) 最小エネルギー経路の算出

最小エネルギー経路の算出するために、力の収束判定を厳しくした (0.001 eV/Å) NEB 計算を実施した。Event 1 については図2と同様の結果が得られたが、その他の拡散メカニズムでは異なるエネルギー経路が得られた。一例として、図4にEvent 3 の拡散メカニズムの最小エネルギー経路を示す。力の収束判定が0.04 eV/Åの場合、ポテンシャルエネルギーのピークは 1 つ存在し、その時の値は 0.61 eV であった。一方、力の収束判定が0.001 eV/Åの場合、ポテンシャルエネルギーのピークは 2 つ存在する。これら 2 つのピークの高さは等しく、その値は 0.34 eV であった。この値は、Event 1 による活性化エネルギーの値と等しい。図4下部の図は、NEB 計算によって得られたポテンシャルエネルギーの極小点における原子構造である。SIA は第一近接サイトに Event 1 で拡散した後、もう一度 Event 1 で別の最近接サイトに拡散する。従って、Event 3 の拡散メカニズムは、Event 1 を 2 回繰り返すことにより実現することが分かった。

他の拡散メカニズムについても、Event 1 を繰り返す最小エネルギー経路が得られた。その概略図を図5に示す。以上のことから、Event 2~5 の拡散メカニズムは、活性化エネルギーが最も小さいEvent 1 の繰り返しで実現されると考え、その活性化エネルギーは Event 1 と等しい0.34 eVとなる。

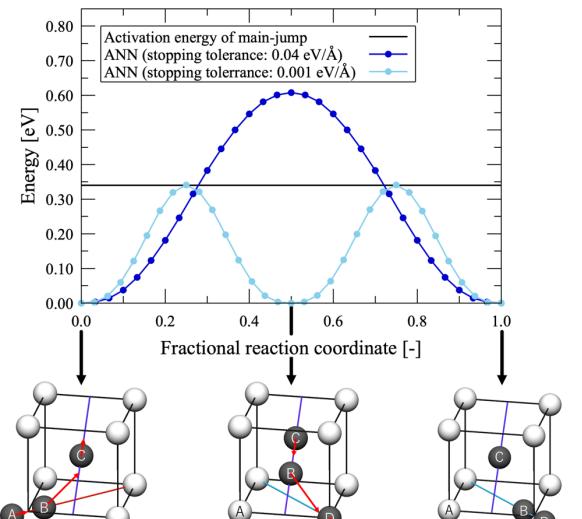


Fig. 4 Energy paths of Event 3 and atomic configurations at minimum energy points

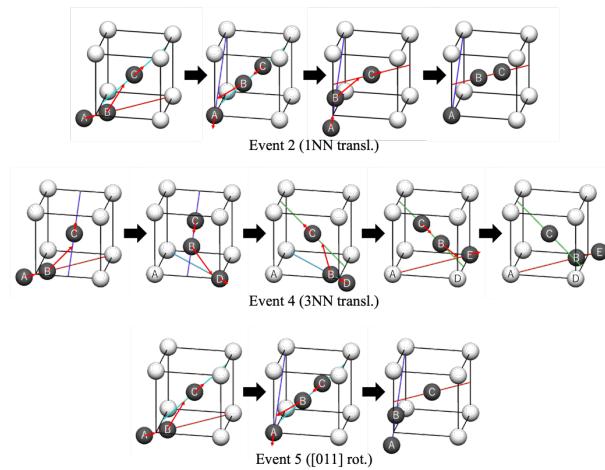


Fig. 5 Schematic diagram of diffusion mechanism with iteration of Event 1

### 3. SIA の各拡散メカニズムの発生頻度の解析

#### (1) Kinetic Monte Carlo 法

SIA の各拡散メカニズムの発生頻度を調べるために, Kinetic Monte Carlo(KMC)シミュレーションコードを作成し, 解析を行なった. KMC 法は, 予め仮定したイベントを, 各 KMC ステップで一様乱数により 1 つ選択して発生させていく手法である. 発生確率は(1)式で計算される.

$$v_i = v_0 \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{kT}\right) \quad (1)$$

$v_i$  は Event  $i$  の発生確率,  $v_0$  は試行頻度,  $E_{a,i}$  は Event  $i$  の活性化エネルギー,  $k$  はボルツマン定数,  $T$  は温度である. 活性化エネルギーは, 2.1 節において ANN ポテンシャルを使用して得られた値を使用した. 算出された各イベントの発生確率から, 発生させるイベントを一様乱数により選択し, 1KMC ステップでの時間進行を(2)式により計算する.

$$\Delta t = \frac{-\ln R}{\sum_i^n v_i} \quad (2)$$

ここで  $R$  は, 0 より大きく 1 以下の乱数である.

#### (2) 5 つの拡散メカニズムの発生頻度

ここでは, 図 1 に示した 5 つの拡散メカニズムの発生頻度を算出する. 温度を 200~1000K の範囲で変化させ, 各温度における発生確率を算出した. 各温度でそれぞれ 100000KMC ステップの計算を行い, 各イベントが発生した回数を記録した. 図 6 は, 各温度における各イベントの発生頻度を表したもので, 横軸はイベントの種類, 縦軸は発生回数を総 KMC ステップで正規化した値である. 解析を行なった温度範囲において, Event 1 が頻繁に発生していることが確認できる. また, 各イベントの発生頻度は温度依存性を有しており, 温度が下がると Event 2~5 の発生頻度が低下する傾向が見られた. これは, これらのイベントが Event 1 に比べて高い活性化エネルギーを必要とするためであり, 低温では Event 2~5 が起こりにくくなることを示している. 運転中の原子炉圧力容器の温度に近い 600K では, 発生するイベントの約 95% が Event 1 であり, 他の拡散メカニズムは稀にしか発生しないことがわかる.

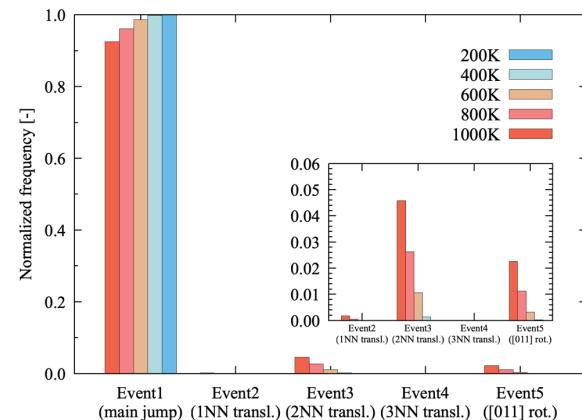


Fig. 6 Frequency of each diffusion mechanism

#### (3) Event 1 の繰り返しによる SIA の拡散

本研究では, 2.2 節において Event 2~5 が Event 1 の繰り返しによって実現されることを明らかにした. そこで, KMC シミュレーションで考慮するイベントを Event 1 に限定して解析を行い, Event 1 の繰り返しにより起きる他のイベントの発生頻度を調査した.

Event 1 は 4 つの最近接格子点に 2 種類の方向で入り込めるので, Event 1 は合計で 8 種類のパターンが存在する. 特定の拡散メカニズムが, Event 1 の  $n$  回の繰り返しによって起こる場合, その確率は  $\left(\frac{1}{8}\right)^n$  となる. さらに, 特定の拡散メカニズムを実現するためのパスが  $m$  種類存在する場合, 発生確率は次の式で与えられる.

$$P = \left(\frac{1}{8}\right)^n \times m \quad (3)$$

Event 2~5において、繰り返し数nはそれぞれ3, 2, 4, 2回であり、パスの種類mは8, 8, 24, 8回である。図7には、(3)式により理論的に計算された発生頻度とKMCシミュレーションで計算した発生頻度を示す。図6と同様に、横軸はイベントの種類、縦軸は発生した回数を総KMCステップ数で正規化した値である。Event 1の繰り返しにより、Event 2~5が一定の頻度で発生すること分かる。また、KMCシミュレーション結果と理論的に計算した発生頻度が全てのイベントで定量的に一致することが確認でき、KMCシミュレーションの妥当性が示された。さらに、図8で示した直接Event 2~5が発生する頻度と、図9のEvent 1の繰り返しによってEvent 2~5が起こる頻度を比較すると、後者の方が高いことが確認できる。以上のことからも、Event 1以外の直接拡散するメカニズムは発生頻度が低く、実用的な温度条件下では、Event 1が支配的であると考えられる。

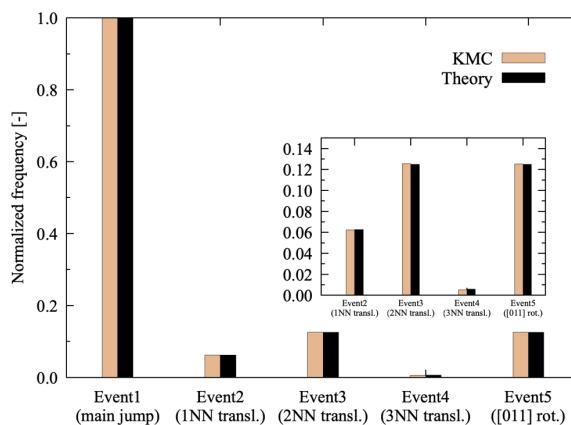


Fig. 7 Frequency of each diffusion mechanism by iteration of Event 1

#### 4. 結言

本研究では、ANNポテンシャルを用いて $\alpha$ 鉄中の5種類のSIA拡散メカニズムの活性化エネルギーを算出した。ANNポテンシャルは第一原理計算によるSIA拡散の活性化エネルギーの値を高精度で再現でき、SIAの拡散においても高い信頼性を有する事が示された。さらに、ANNポテンシャルを用いて最小エネルギー経路を算出したところ、Event1以外の4種類の拡散メカニズムは最も活性化エネルギーが低いEvent1の繰り返しによって再現できることが示された。

さらに、KMCシミュレーションを用いて各イベントの発生頻度を計算した。直接Event 1~5が発生する頻度は温度依存性があり、実用的な温度条件下においては、Event 1以外の拡散メカニズムが直接発生する頻度は低く、Event 1が支配的な拡散メカニズムである事がわかった。

#### 5. 謝辞

本研究は文部科学省原子力システム研究開発事業JPMXD0221459116の助成を受けたものです。

#### 参考文献

- [1] Singh, B. N., Foreman, A. J. E., & Trinkaus, H., "Radiation hardening revisited: role of intracascade clustering.", *Journal of nuclear materials*, 249(2-3), (1997), pp. 103-115.
- [2] Wirth, B. D., et al. "Dislocation loop structure, energy and mobility of self-interstitial atom clusters in bcc iron.", *Journal of nuclear materials*, 276.1-3 (2000): 33-40.
- [3] Ossetsky, Yu N., et al. "Stability and mobility of defect clusters and dislocation loops in metals.", *Journal of nuclear materials*, 276.1-3 (2000): 65-77.
- [4] Marian, J., et al. "Dynamics of self-interstitial cluster migration in pure  $\alpha$ -Fe and Fe-Cu alloys.", *Physical review B*, 65.14 (2002): 144102.
- [5] Terentyev, D. A., Lorenzo Mulerba, and Marc Hou. "Dimensionality of interstitial cluster motion in bcc-Fe.", *Physical Review B*, 75.10 (2007): 104108.
- [6] Ackland, G. J., et al. "Computer simulation of point defect properties in dilute Fe—Cu alloy using a many-body interatomic potential.", *Philosophical Magazine A*, 75.3 (1997): 713-732.
- [7] Mendelev, M. I., et al. "Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron.", *Philosophical magazine*, 83.35 (2003): 3977-3994.
- [8] Ackland, G. J., et al. "Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in  $\alpha$ -iron.", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16.27 (2004): S2629.
- [9] Dudarev, S. L., and P. M. Derlet. "A 'magnetic' interatomic potential for molecular dynamics simulations.", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17.44 (2005): 7097.
- [10] Mulerba, Lorenzo, et al. "Comparison of empirical interatomic potentials for iron applied to radiation damage studies.", *Journal of Nuclear Materials*, 406.1 (2010): 19-38.
- [11] Mori, H., and Ozaki, T., "Neural network atomic potential to investigate the dislocation dynamics in bcc iron.", *Physical Review Materials*, 4(4), 040601. (2020), pp. 1-5.
- [12] Domain, C., and C. S. Becquart. "Ab initio calculations of defects in Fe and dilute Fe-Cu alloys.", *Physical Review B*, 65.2 (2001): 024103.
- [13] Fu, Chu-Chun, François Willaime, and Pablo Ordejón. "Stability and mobility of mono-and di-interstitials in  $\alpha$  Fe.", *Physical review letters*, 92.17 (2004): 175503.
- [14] Johnson, R. A. "Interstitials and vacancies in  $\alpha$  iron.", *Physical Review*, 134.5A (1964): A1329
- [15] Vincent, E., C. S. Becquart, and C. Domain. "Ab initio calculations of self-interstitial interaction and migration with solute atoms in bcc Fe.", *Journal of nuclear materials*, 359.3 (2006): 227-237
- [16] Henkelman, Graeme, and Hannes Jónsson. "Improved

tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points.", *The Journal of chemical physics*, 113.22 (2000): 9978-9985.

- [17] Henkelman, Graeme, Blas P. Uberuaga, and Hannes Jónsson. "A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths.", *The Journal of chemical physics*, 113.22 (2000): 9901-9904.
- [18] Plimpton, Steve. "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics.", *Journal of computational physics*, 117.1 (1995): 1-19.