

鋼中析出物界面の構造とエネルギーの第一原理計算

Structure and Energy of Interface between Iron and Precipitate

澤 田 英 明*
Hideaki SAWADA尾 崎 泰 助
Taisuke OZAKI

抄 録

析出物は組織制御と強度に対する寄与によって鋼材強化に重要な役割を果たす。その析出物の析出や成長を決める重要な因子となる析出物と鉄母相の界面エネルギーを第一原理計算によって求めた。析出物と鉄母相の部分整合界面の計算を行うためには1 000個以上の原子を扱う必要があり、従来の第一原理計算では扱えなかったが、計算量が計算規模に対して線形に増加するオーダーN法を用いることと、東京工業大学のスーパーコンピュータTSUBAME2.0の利用によって成し遂げられた。界面エネルギーは、FeとCが近接した整合界面での値と、FeとNbが近接した整合界面での値の間の値であった。

Abstract

The precipitates in steel play an important role to strengthen steel. One of the important factors of controlling growth of the precipitate is interface energy between precipitate and iron. It is necessary for the interface energy to calculate more than 1 000 atoms. The calculation is achieved by the use of $O(N)$ method of large scale first-principles electronic structure calculation on TSUBAME 2.0. The interface energy of the semi-coherent interface is the value between the coherent interface energy where Fe atom is located next to Nb atom and that where Fe atom is located next to C atom.

1. 緒 言

鋼中に存在する析出物は、析出強化機構による鋼の強化への寄与や、粒成長を妨げることによる粒径制御のために非常に重要な役割を果たしている。そのため、析出物のサイズや密度を合金組成やプロセス条件に対して見積もることは、鋼の材質を予測する上で重要であり、本特集号にもあるように、材質予測モデルによって、マイクロ組織から機械的特性までの予測を行っている。その材質予測モデルの中では、析出物の析出、成長について、過去の実験で得られた析出物のサイズと密度に合うように、核生成サイト数、溶質元素の拡散定数、析出物と鉄母相間の界面エネルギーのパラメータをフィッティングしている。更に、そのパラメータを用いて、ある合金組成やプロセス条件での析出物のサイズや密度を見積り、粒径などを求めている。

しかしながら、パラメータをフィッティングするために必要な実験データ(析出物のサイズと密度)の高精度分析は容易ではなく、不確実性を伴う。また、幅広い合金組成やプロセス条件に対して一意にこれらのパラメータを決めることは容易ではない。更に、複数のパラメータを同時に

決める必要があるため、パラメータの物理的意味が希薄になるという側面もある。

本研究では、上記パラメータの内、実験的に直接決定することが困難な析出物と鉄母相間の界面エネルギーを、第一原理計算によって求めることを試みた。鋼中析出物は母相の鉄と整合した整合析出物として析出し、大きくなるにつれて母相中に蓄積する歪を解消するため、部分整合析出物に遷移する。しかし、析出物の析出や成長に対して重要な因子となる析出物と母相の界面性状や界面エネルギーを求めることは、整合界面に対しては可能でも、部分整合界面に対しては非常に大規模な計算を必要とするためなされていなかった。本研究では、第一原理計算の大規模化可能なオーダーN法と、東京工業大学のスーパーコンピュータTSUBAME2.0利用による大規模計算によって、部分整合界面の界面構造と界面エネルギーを求めることに成功した。

2. 計算手法

鋼中に生成する析出物は数多くあるが、鋼強度や組織形成過程において重要な役割を果たす析出物の1つとしてNaCl型析出物がある。NaCl型析出物はbcc-Fe母相と

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 工博 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

$(100)_{\text{NbC}} // (100)_{\text{Fe}}$, $[010]_{\text{NbC}} // [011]_{\text{Fe}}$, $[001]_{\text{NbC}} // [0\bar{1}1]_{\text{Fe}}$ の Baker-Nutting の関係といわれる結晶方位関係を持つことが知られており, 1 nm 以下の極微小析出物は鉄母相と整合していると考えられている。しかし, 析出物が大きくなるにつれて, 母相中に蓄積された歪を解消するために, 整合析出物から部分整合析出物に遷移する。この部分整合析出物を計算するためには, 表 1 に示す原子数を扱う必要がある。この表で層数は図 1 の整合界面の構造で c 軸方向の Fe 層と NbC 層の層数の和である。つまり, 14 層 (Fe 7 層 + NbC 7 層) の計算を行うためには, bcc-Fe 母相との格子ミスマッチが大きい NbC でさえ, 1463 個の原子を扱う必要がある。

そのため, 第一原理計算でこれまで鉄のような金属系に対してこれだけ大規模な計算がなされた例はなかった。それは, 従来の第一原理計算は計算時間が原子数の 2 乗から 3 乗に比例するために, 計算規模を大きくすると計算時間が膨大になっていたためであった (図 2)。しかし, 近年, 第一原理計算であっても, 計算時間が原子数に比例する計算手法 (オーダー N 法と呼ばれている) が開発されている¹⁻⁵⁾。本報告では金属系にも適用可能な OpenMX プログラム⁶⁾を用い, 従来法では膨大な計算時間のために困難であった 1000 原子を超える計算も実施可能な範囲にすることができた。

OpenMX プログラムでは, 原子数と計算時間の線形性を実現するために, 計算する系全体を各原子を中心とする領

表 1 部分整合析出物の計算に必要な原子数
Number of atoms to be treated for semi-coherent precipitate

Number of layers	TiC	VC	NbC
6	2118	11238	627
10	3530	18730	1045
14	4942	26222	1463
Lattice mismatch	6.7%	2.8%	10.1%

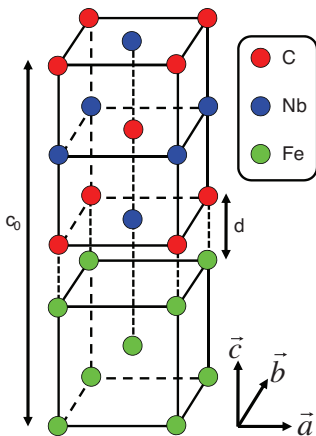


図 1 整合界面構造 (層数 6 層)
Atomic structure of coherent interface (number of layers is 6)

域に分割し, その領域のみの解を求め, それらを統合して全体の解としている (図 3)。そのため, 分割された領域が小さければ, 各領域の計算時間が短く, 大規模な計算が実現可能になるが, 一方, 分割領域を大きくして計算結果の従来法との乖離を小さくする必要がある。つまり, 計算精度を保ちつつ, 大規模計算を実現可能な分割領域の大きさを設定することが重要である。本研究では, 分割領域を各々の原子を中心とした半径 6 Å の球として計算を行い, 従来法とオーダー N 法の差異が小さいことを以下のように確認した。

最初に行ったのは, 鉄中の空孔形成時の格子緩和と空孔形成エネルギーの計算である。図 4 は, Fe_{127} について空孔から第 n 近接原子までの距離と空孔のない場合の原子間距離の差異について調べた結果である。 Fe_{127} の単位胞は, bcc の原子 2 個の単位格子を $4 \times 4 \times 4$ 個重ねた格子から原子 1 個を除いて空孔を導入したものである。図 4 から分かることは, 空孔からの距離に依らず, 従来法とオーダー N 法には殆ど差異がないことである。つまり, オーダー N 法によって鉄中の空孔周りの構造が精度良く計算されることが確認できた。

更に, この計算の結果として得られる空孔形成エネルギーについてまとめた (表 2)。この表では, ① 従来法で構造最適化を実施し, 全エネルギーの計算も従来法で行っ

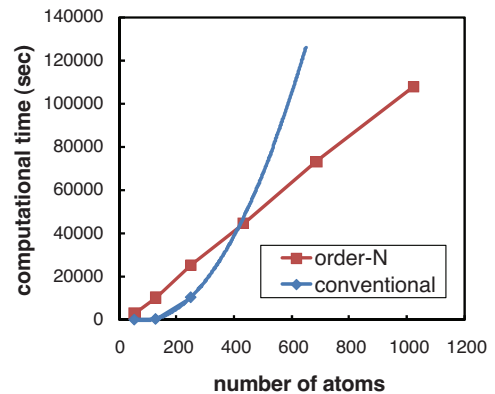


図 2 第一原理計算の計算時間
Computational time of first-principles calculation

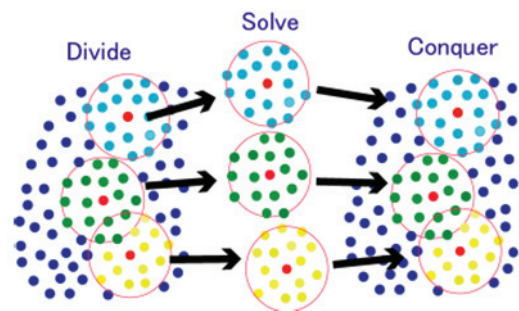


図 3 オーダー N 法の基本的な考え方
Basic concept of Order-N method

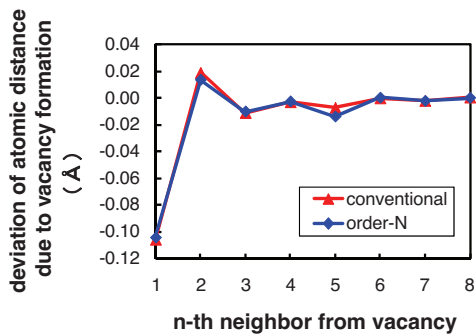


図4 空孔から第n近接原子までの距離と空孔のない場合の原子間距離の差異

Difference between distance from vacancy and atomic distance without vacancy

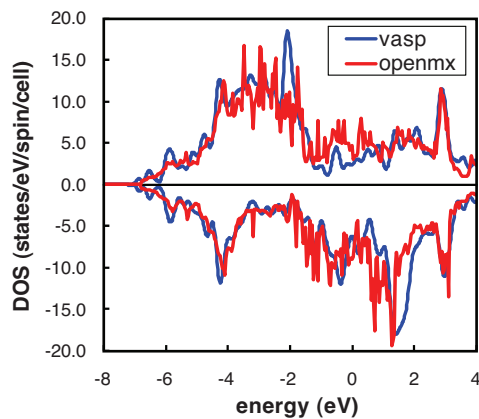


図5 $Fe_5/(NbC)_5$ の電子状態密度
Density of states of $Fe_5/(NbC)_5$

表2 空孔形成エネルギー
Vacancy formation energy

Structure optimization	Conventional	Conventional	Order-N	Order-N
Energy estimation	Conventional	Order-N	Conventional	Order-N
Vacancy formation energy (eV)	2.09	2.07	2.09	2.08

たケース、②構造最適化を従来法で行い、その構造について全エネルギーをオーダーN法で見積ったケース、③構造最適化をオーダーN法で行い、その構造について全エネルギーを従来法で見積ったケース、④オーダーN法で構造最適化を行い、全エネルギーの計算もオーダーN法で行ったケースの4つの場合について記載したが、いずれのケースの空孔形成エネルギーもほぼ同等の値であることが分かる。

更に、実験で得られている空孔形成エネルギーは1.8~2.0eV程度であり^{7,8)}、本研究の計算結果がよく合っていることが分かる。つまり、鉄中の欠陥の1つである空孔について、空孔近傍の構造最適化、空孔形成エネルギー、共に、オーダーN法によって従来法と同程度の計算精度で計算可能であることを確認することができた。このことは、鉄中の析出物周囲の格子緩和についても、オーダーN法によって高い精度で計算可能であることを期待させる。

次に、本研究の目的である bcc-Fe と NbC の層状構造に対して、オーダーN法によって計算される電子状態や原子構造が従来法と良い精度で一致することを確認した。図5は $Fe_5/(NbC)_5$ の電子状態密度の計算結果を従来法である Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) プログラム⁹⁻¹²⁾と OpenMX プログラムで比較を行ったものであり、両者がよく合っていることが分かる。更に、Fe層とNbC層の層間距離については実験的に調べるのは困難なため、計算

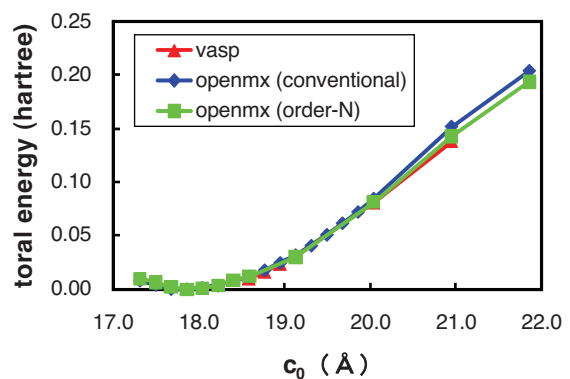


図6 $Fe_5/(NbC)_5$ の全エネルギーのc軸長依存性
 c_0 dependence of total energy of $Fe_5/(NbC)_5$

によって求めるしかないが、その最適化を従来法とオーダーN法で行った結果を示す。図6は層間距離の最適化のために変化させたパラメータであるc軸の長さに対する全エネルギーを従来法とオーダーN法について示したが、全エネルギー極小になるc軸長さだけでなく、c軸長さを変化させた時のエネルギー変化の様子も、オーダーN法が従来法の結果をよく再現していることが分かる。

3. 結果と考察

図1に示した整合界面ではFe層とNbC層の界面位置のFe原子に近接する原子はC原子としたが、Fe層のFe原子とNbC層のNb原子やC原子の相対位置を変えることができ、Fe原子に近接する原子がC原子の場合とNb原子の場合での界面エネルギーの違いを調べた。図7は上記の整合界面のエネルギーをプロットしたものであるが、Fe原子の近接位置にはC原子が存在した方が安定であること、但し、Fe層とNbC層の層間距離が離れていくと徐々にエネルギー差が小さくなり、 $c_0 = 28 \text{ \AA}$ 以上でほぼ同じエネルギーを示すことが分かる。このことから、Fe層とNbC層が整合する場合には、Fe/NbC界面ではFe原子の近接位置

にはC原子が存在することが分かる。

この原因を調べるため、C原子の局所電子状態密度をFe原子の近接位置にC原子が存在する場合とNb原子が存在する場合について図8に示した。図中の青線はNbC層の中心部のCの電子状態密度、赤線はFe層との界面に存在するCの電子状態密度である。Fe層とNbC層の界面でFe原子とC原子が近接する場合には、NbC層の中心部と界面に存在するCとで電子状態密度に大きな違いが見られな

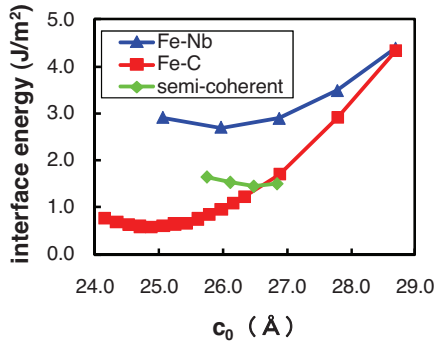


図7 界面エネルギーのc軸長依存性(層数14層)
Fe-C: 整合界面でFeとCが近接した場合, Fe-Nb: FeとNbが近接した場合, semi-coherent: 部分整合界面の場合

c_0 dependence of interface energy (number of layers is 14)
Fe-C: Fe is located near C at the coherent interface. Fe-Nb: Fe is located near Nb at the coherent interface. Semi-coherent: semi-coherent interface.

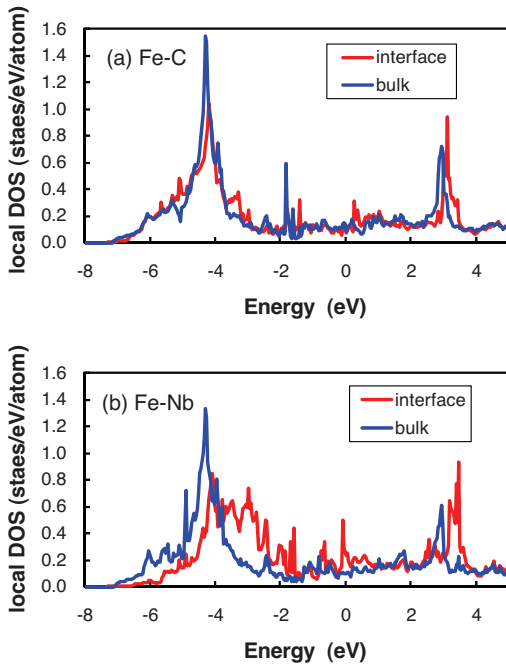


図8 Cの局所電子状態密度

(a) 整合界面でFeとCが近接した場合, (b) 整合界面でFeとNbが近接した場合

Local density of states of C

(a) Fe is located near C at the coherent interface, (b) Fe is located near Nb at the coherent interface.

い(図8(a))。一方、Fe層とNbC層の界面でFe原子とNb原子が近接する場合には、NbC層の中心部に存在するCの電子状態密度に比べて、Fe層との界面に存在するCの電子状態密度が高エネルギー側にシフトしていることが分かる(図8(b))。これがFe/NbC界面でFe原子の近接位置にC原子が存在しやすい原因であると考えられる。更に、このことはFe原子とNb原子が近接した場合にのみ、C原子の最近接位置に存在するFe若しくはNbの原子数が6個から5個に減少することに起因していると推測している。

部分整合界面の場合には、図9に示すように、Fe原子とC原子が近接する場所だけではなく、Fe原子とNb原子が近接する場所も存在し、Fe層とNbC層との層間距離や界面エネルギーはこれまで調べられていなかった。そこで、図9に示すFe/NbCの部分整合界面の計算を実施した。この計算は表1に示したように原子数1463個での計算であり、オーダーN法と東京工業大学のスーパーコンピュータTSUBAME2.0利用によって可能となったものである。ちなみに、1つの層間距離での原子構造の最適化に360並列で2週間程度要している。

図7には、整合界面の界面エネルギーに加えて、Fe層7層、NbC層7層の部分整合界面の界面エネルギーをプロットした。その結果として、部分整合界面の界面エネルギーは、FeとCが近接した場合とFeとNbが近接した場合の整合界面の界面エネルギーの中間程度の値になること、c軸の値 c_0 、つまり、Fe層とNbC層の層間距離(図1のd)はFeとNbが近接した整合界面の値に近いことが分かる。

図10は整合界面と部分整合界面の界面エネルギーのFe層とNbC層のc軸方向の層数依存性を示したものである。整合界面については、層数10層と14層では界面エネルギーに大きな差異はないことが図10から分かるが、d値も10層と14層では大きな違いがないことが分かっている。

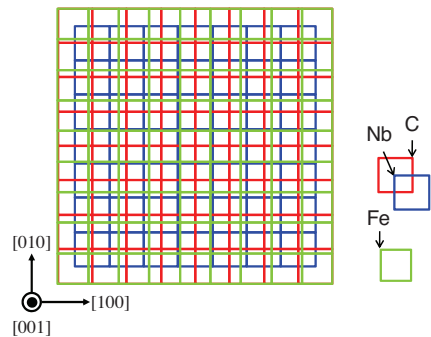


図9 Fe/NbCの部分整合界面(Fe単位胞9×9個とNbC単位胞8×8個で部分整合した場合)

緑, 青, 赤の四角の角に, それぞれ, Fe, Nb, Cが存在
Semi-coherent interface of Fe/NbC (interface of 9×9 units of bcc-Fe and 8×8 units of NbC)
Fe, Nb and C atoms are located at the corner of green, blue and red squares, respectively.

部分整合界面については、Fe層やNbC層の層内の層間距離が6層のケースではバルクの値からずれており、層数が足りないことが分かっていたが、10層ではその不具合が解消されていることを確認している。更に、14層の計算による界面エネルギーが10層と大きな差異がないことを確認した。

部分整合界面に対する構造最適化による原子位置の移動を図11 (a: 図9の対角線の原子の(110)面内の移動, b: 界面第1層のFe, Nb, Cの(001)面内の移動)に示した。但し、それぞれの原子の移動距離の2倍の長さの矢印を、各

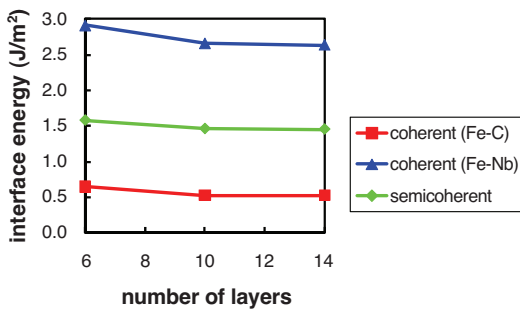


図10 界面エネルギーの層数依存性
Number of layers dependence of interface energy

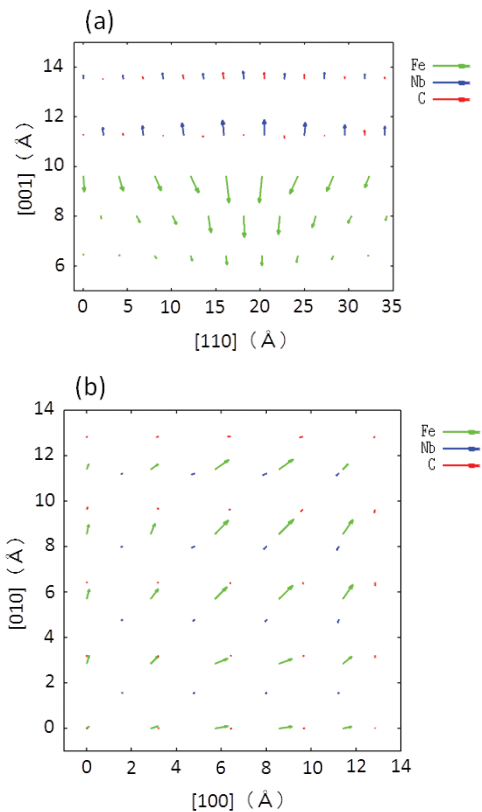


図11 構造最適化による原子移動
(a) (110)面, (b) 界面第1層の(001)面
Movement of atoms due to structure optimization of semi-coherent interface
(a) (110) surface (b) (001) surface next to the interface

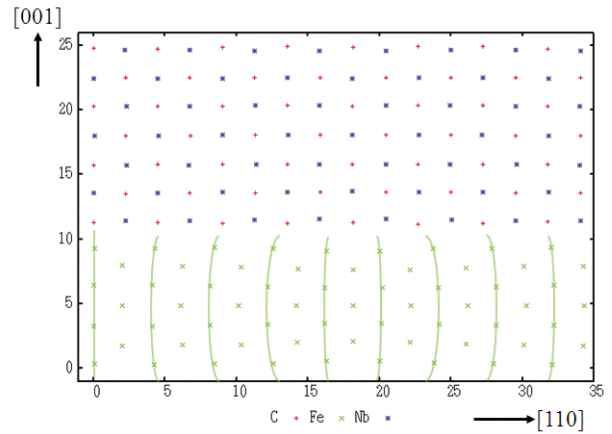


図12 部分整合界面の原子構造
縦軸と横軸の単位はÅ
Atomic structure of semi-coherent interface
Unit of vertical and longitudinal axes is Å.

原子の初期位置に記した。この図から、Fe原子の移動がNbとCに比べて大きく、NbCに比べて軟らかいFeが緩和して歪を解消していることが分かる。また、Fe原子はC原子に近づくように移動しているが、これはFeとNbCの整合界面でFe原子がC原子と近接する方が安定であることと矛盾しない。

構造最適化した部分整合界面の(110)面内の原子位置を図12に示すが、界面付近のFe原子がC原子に近接するように移動し、Fe原子列が湾曲していることが分かる。[110]方向の両端付近の界面では1つのFe原子と1つのC原子に近接しているのに対して、中央付近に1つのC原子と2つのFe原子の組み合わせになっている位置があり、転位があることが分かる。

4. 結 言

鋼の強度制御のために重要な役割を果たす析出物の析出や成長を決める重要な因子となる析出物と鉄母相の界面エネルギーの計算に成功した。析出物と鉄母相の部分整合界面には1000個以上の原子を含む単位胞の計算が必要だが、第一原理計算のオーダーN法を用いることと、東京工業大学のスーパーコンピュータTSUBAME2.0利用によって、その計算を実施することに成功した。

今後、歪エネルギーを計算することによって、析出物が整合から部分整合に遷移する大きさを見積り、実験との比較を行っていく。界面エネルギーの実験での直接の見積りが困難なため、その実験値との比較も困難であるが、析出物が整合か部分整合かの判断は収差補正電子顕微鏡によって可能になっている。また、3次元アトムプローブによる析出物サイズの測定と引張試験による0.2%耐力の測定との比較から求めた析出物1個当たりの抵抗力の析出物サイズ依存性¹³⁾の比較によっても、整合析出物から部分整合析出物への遷移を検証できると考えている。これらの比較に

よって、物理的な起源の明らかな界面エネルギーを算出することがこの研究の狙いである。

更に、他析出物と鉄母相との界面エネルギーの計算によって、析出物や母相の違いによるエネルギーの変化を計算することを計画している他、より大規模な計算を必要とする課題（例えば、転位と点欠陥との相互作用の計算など）への展開を検討する。

これまで、オーダーN法は主に生体高分子などの共有結合化合物を中心に適用されてきたが、金属系への適用は進んでいなかった。この計算をきっかけに金属系への適用が広がり、諸々の現象解明が進んでいくことを期待する。

謝辞

本計算は、文部科学省先端研究施設共用促進事業の補助を受け、東京工業大学学術国際情報センターのTSUBAME 2.0で行われたものです。

参考文献

- 1) Ozaki, T.: Phys. Rev. B. 74, 245101 (2006)
- 2) Bowler, D. R., Choudhury, R., Gillan, M. J., Miyazaki, T.: Phys. Stat. Sol. (b). 243, 989 (2006)
- 3) Tsuchida, E.: J. Phys. Soc. Jpn. 76, 034708 (2007)
- 4) Takayama, R., Hoshi, T., Sogabe, T., Zhang, S.-L., Fujiwara, T.: Phys. Rev. B. 73, 165108 (2006)
- 5) Haynes, P. D., Skylaris, C.-K., Mostofi, A. A., Payne, M. C.: Phys. Stat. Sol. 243, 2489 (2006)
- 6) <http://www.openmx-square.org>
- 7) Takaki, S. et al.: Radiation Effects. 79, 87 (1983)
- 8) Schultz, H.: Mater. Sci. and Eng. A. 141, 149 (1991)
- 9) Kresse, G., Hafner, J.: Phys. Rev. B. 47, 558 (1993)
- 10) Kresse, G., Hafner, J.: Phys. Rev. B. 49, 14251 (1994)
- 11) Kresse, G., Furthmuller, J.: Comput. Mat. Sci. 6, 15 (1996)
- 12) Kresse, G., Furthmuller, J.: Phys. Rev. B. 54, 11169 (1996)
- 13) 小林, 高橋, 川上: CAMP-ISIJ. 23, 403 (2010)



澤田英明 Hideaki SAWADA
先端技術研究所 解析科学研究部
主任研究員 工博
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511



尾崎泰助 Taisuke OZAKI
北陸先端科学技術大学院大学
先端融合領域研究院 准教授
博士 (材料科学)