



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

第一原理計算によるFe-Cマルテンサイトの物性解明

Investigation of Physical Properties of Fe-C Martensite Through First-Principles Calculation

大塚秀幸

Hideyuki Ohtsuka

国立研究開発法人
物質・材料研究機構
主席研究員

1 はじめに

今回、俵論文賞を受賞した論文について、論文を執筆するに至った背景、論文に書ききれなかったことや今後の展望について紹介する。俵論文賞を受賞した論文のタイトルは、「BCC-Feの軸比と磁気モーメントに及ぼす炭素の影響の第一原理計算（後に英訳版も刊行）」¹⁾である。論文内容は、Fe-Cについて第一原理計算を行い、Fe-Cの種々の物性：具体的にはbcc-鉄中におけるC原子の安定な位置；Fe-C原子間距離の変化；磁気モーメント；軸比に及ぼす炭素量やC原子の位置関係などについて計算し、軸比が発生するメカニズムを考察したものである。次に述べるようにこれらのFe-Cの物性についてはこれまで多くの実験が行われ、解説も書かれてきたテーマであるが、合金元素の添加により軸比の値が変化するメカニズムなど、未だに不明な点が多く電子論を用いた解析も少ない。そこで我々は材料特性に大きな影響を与える軸比に着目し、Fe-C合金の種々の物性を第一原理計算により明らかにする目的で本研究を始めた。また、相変態に及ぼす磁場の影響について研究する中で、C添加によりオーステナイトの磁化率が増加する；C添加合金でのみ磁場による組織配向が観察される；磁場印加によりC原子の拡散が抑制される；などC原子に関連するが直接的原因が不明な問題がある。Cを含むFeの物性を電子論を用いて基本的なところから理解することはこれらの問題解決にも役立つと考える。

2 Fe-Cマルテンサイトの物性

Fe-Cのマルテンサイトの物性に関するこれまでの先行研究について振り返る。鉄鋼材料において侵入型原子は重要な役割を果たしている。拡散型・非拡散型いずれの相変態においても、侵入型原子単独で、或いは置換型原子との相互作用を通じて多様な機能を発現し、変態組織や材料特性に大きな影響を与えている。中でも侵入型元素を含むマルテンサイトの物性は重要な課題である。マルテンサイト中における侵入型原子の位置；マルテンサイトの磁気モーメント；軸比などの物性について多くの研究がなされ、それをもとにしたマルテンサイト変態メカニズムの議論も盛んになされてきた。これらの問題は互いに独立したものではなく、C原子の位置により軸比が決まり、C原子位置を知ることにより変態メカニズムの手がかりを得ることが出来る、というように相互に密接に関連している。この間の議論については藤田²⁾、井野³⁾らの解説に詳しい。以下に各課題について述べる。

2.1 マルテンサイト中における炭素原子位置

BCC-Fe中ではO-site（八面体位置）とT-site（四面体位置）の2種類の侵入型位置が存在し、T-siteの方がO-siteより大きな空隙であるにも関わらずC原子は狭い方のO-siteに存在する。第一原理計算ではO-siteの方がより低いエネルギーになるので実験事実と一致する。さらに歪みエネルギーに相当する、mechanical energy⁴⁾を計算するとT-siteの方が大きくなる。従ってより狭いO-siteにC原子が存在するのは歪み

* [今回の対象論文]

大塚秀幸, V.A. Dinh, 大野隆央, 津崎兼彰, 土谷浩一, 佐原亮二, 北澤英明, 中村照美:「BCC-Feの軸比と磁気モーメントに及ぼす炭素の影響の第一原理計算」, 鉄と鋼, Vol.100 (2014), No.10, pp.1329-1338 (第78回俵論文賞受賞)

エネルギーを小さくするためであることが分かる。このようにCの存在位置については、O-siteとT-siteとでどちらのエネルギーが低いか、或いはどちらのmechanical energyが低いか、という計算によりどちらの位置に入るかを明確に示すことができる。しかしながら、なぜ一方のsiteのエネルギーがより低くなるかについては、mechanical energyのみならず、化学的なエネルギーについても考える必要がある。現在O-siteとT-siteにおけるC原子とFe原子の結合性に着目した解析を行い、電子構造を比較することにより、結合性の違いを検討中である。また、Nudged Elastic Band法(遷移状態探索によく用いられる方法で、2つのエネルギー極小状態を結ぶ最小エネルギー経路を決める)を用いて、Fig.1に示すようにbcc-Fe中ではO-siteがC原子の安定位置であり、T-siteはあるO-siteから別のO-siteへCが移動する場合のピーク部分であることもJiang and Carterによって第一原理計算を使って示されている⁵⁾。

2.2 マルテンサイトの磁化

MoriyaらはFe-Cマルテンサイトのメスバウア測定を行い、Fig.2に示すようなFe原子の内部磁場と格子間C原子からのFe原子の距離の関係を得た⁶⁾。メスバウアの内部磁場の値は磁化と単純な比例関係にはないが、C原子の第一近接位置にあるFe原子の内部磁場が純鉄の内部磁場に比べて小さくなっており、磁化も小さくなることが分かる。彼らは近接する炭素の2s、2p準位がFe原子の3dと混成軌道をつくるなどの強い相互作用を持つためであると説明した。第一原理計算により、Fe-CにおけるC原子の周りのFe原子ごとの磁化を求めることで、C原子の第一近接位置にあるFe原子の磁化がFeの平均磁化より小さくなることが分かった。これは、Fe原子のd軌道とC原子のp軌道の間に混成軌道が形成されるためであることが、状態密度分布を求めることにより分

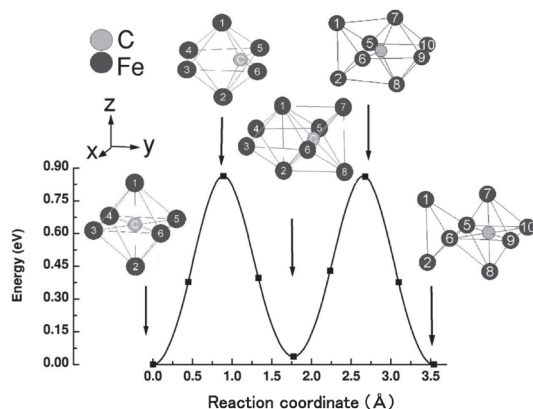


Fig.1 Minimum-energy path for carbon diffusion in the $\text{Fe}_{128}\text{C}_1$ supercell and the local structures of initial, intermediate, final and transition states of carbon⁵⁾.

かった(受賞論文のFig.9と10参照)。Moriyaらの主張が計算でも確認できた。さらには、置換型原子が添加された場合の磁化の変化なども計算することができる。実測値のない物質の磁化を求めたり、物質の中の原子ごとの磁化を求めるために第一原理計算は有効な手法である。

2.3 マルテンサイトの軸比

軸比は形状記憶特性、磁化、機械的特性などに大きな影響を与える。例えば牧はthin plateマルテンサイトの生成条件、すなわち良好な形状記憶特性を示すための条件として軸比が大きいことを挙げている⁷⁾。著者は新たな合金組成で良好な形状記憶特性をもつ鉄系形状記憶合金を開発する目的で種々の組成の合金を作成し、その形状記憶特性を測定した⁸⁾。良好な形状記憶特性を得るためのいくつかの条件を満足するように添加元素の種類や量を種々変化させたり熱処理条件を変化させて最適な組成や熱処理条件を決めたが、多くの試行錯誤を必要とした。新たな形状記憶合金を開発する場合も、軸比さえ大きくなれば形状記憶特性が向上するという単純なものではないが、軸比に及ぼす合金元素の影響が計算できれば、形状記憶特性を向上させる目的で軸比を大きくするにはどのような元素をどれだけ添加すればよいか、という情報が得られ、実験上の試行錯誤の量を大幅に小さくすることができる。第一原理計算は合金探索のための、ひいては材料開発のための有力なツールとなりうる。

このように軸比は形状記憶特性と密接な関連があるが、形状記憶特性とは直接無関係なFe-CやFe-N合金のマルテンサイトの基本的な物性を示す軸比の値そのものについての研究も大変多い。それらの結果は例えば西山の教科書⁹⁾にまとめられている。Fe-C系、Fe-N系ともに軸比の値はCやN量に比例し、

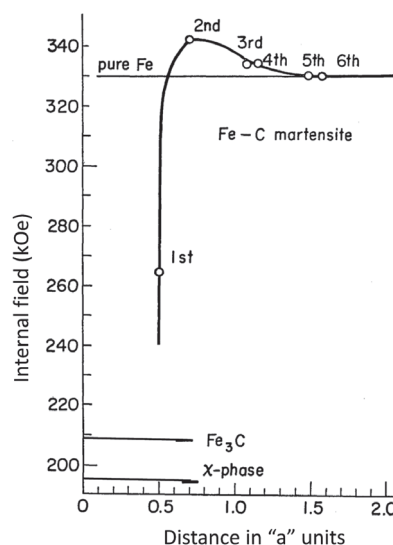


Fig.2 Internal field for iron atoms around a carbon atom⁶⁾.

多くのデータが一つの直線上に乗る。我々はFe-Cの軸比の値を第一原理計算により求め、実測値とよく一致することを確認した。さらに軸比の値を求めるだけでなく、C位置を変化させて軸比やエネルギー変化を詳細に検討し、軸比とC原子の位置の関係、さらには軸比発現のメカニズムを明らかにした。

また軸比に及ぼす合金元素の影響も多くの研究があり、NiやAlは軸比を大きくし、MnやReは軸比を小さくする¹⁰⁾ことが報告されている。軸比に及ぼす合金元素の影響は第一原理計算を用いて解明すべき重要な課題である。さらに軸比の測定データを基にして、マルテンサイト変態機構についても考察されてきた。このように軸比はマルテンサイト変態機構、変態組織や形状記憶特性に関係する重要な因子である。

3 今後の展望

近年、計算機能力の向上とソフトウェアの進歩に伴い、第一原理計算が盛んに行われるようになってきた。第一原理計算は基本的には原子番号が分かればエネルギーや格子定数などの情報が得られるというものであり、近年材料科学の分野でも盛んに用いられるようになってきている。その定義としては必ずしも厳密なものがあるわけではないが、例えば「原子番号と結晶構造だけから数値計算によって量子力学的波動方程式を解き、平衡体積や電子密度分布、状態密度やバンド構造など、物質の理解に不可欠な物性を計算する手法である¹¹⁾」といえる。強磁性や反強磁性などの磁気構造を考慮した計算も可能であるため、鉄鋼材料についての計算も行われている。しかしながら鉄鋼材料に関する第一原理計算を行った例は他の機能性材料などに比べてまだ少なく、鉄鋼材料を対象とした電子論を用いた解析も充分ではない。

今回は軸比を中心に第一原理計算を行ったが、第一原理計算で解決できる重要な課題は鉄鋼材料にはまだまだ多くある。第一原理計算により物事の本質や根本原理を電子論的に理解することができるので、鉄鋼材料における種々の相変態や析出についても電子論に基づいた解釈を行うことができ、変態や析出という現象をこれまでになかった新たな側面から理解することが可能になった。また、合金元素の添加により材料の組織や機械的特性を変化させ、材料特性の改善や新材料の開発につなげるという試みは鉄鋼材料研究において数多くなされてきた。第一原理計算により添加元素が材料物性に及ぼす影響を計算すれば、それを基に理論的に合金設計の方針を立てることも可能になる。また、これまで第一原理計算による絶対零度での熱力学データをうまく利用して研究が行われてきたが実用的により有意義である有限温度での計算も近年急速に進展している。今後第一原理計算によりこれまでの実験では得られなかったデータを計算したり、計算結果をフィード

バックすることによりこれまでになかった視点で新たな実験を行うなど、様々な形で第一原理計算を物性評価や材料設計に生かし、新しい材料研究が発展していくことが期待される。

今回取り上げた侵入型元素を含む鉄の物性に関するテーマについても第一原理計算を利用して取り組むべき多くの課題が残っている。その一つは軸比に及ぼす合金元素の影響を明らかにするとともにその原因を探ることである。軸比に及ぼす合金元素の影響については、第一原理計算を用いた論文がいくつかあることはすでに述べた。また実験結果についてもこれまで多くの報告がある。しかしながら合金元素の効果と軸比の増減の原因についてはまだ解決されてはならず、例えばなぜAlが軸比を増加させるかという理由についても、析出物の影響やダンベル構造の形成などいくつかの説が提唱されている。これも第一原理計算を基にした電子論を利用して原因を明確にできる可能性がある。

現在原子間の相互作用を結合性の観点から解析しているが、今後原子間の相互作用とその起源を明らかにしたい。またC原子以外の侵入型元素、窒素(N)、ホウ素(B)、酸素(O)についても計算を行っており、侵入型元素の機能の違いとその原因を研究中である。軸比のみならず、bcc-Fe中における侵入型原子間の相互作用、さらには侵入型原子と置換型原子間の相互作用も明らかにしていきたい。

参考文献

- 1) 大塚秀幸, V.A.Dinh, 大野隆央, 津崎兼彰, 土谷浩一, 佐原亮二, 北澤英明, 中村照美: 鉄と鋼, 100 (2014), 1329.; H.Ohtsuka, V.A.Dinh, T.Ohno, K.Tsuzaki, K.Tsuchiya, R.Sahara, H.Kitazawa and T.Nakamura: ISIJ Int., 55 (2015), 2483.
- 2) 藤田英一: 日本金属学会会報, 13 (1974), 713.
- 3) 井野博満: 日本金属学会会報, 24 (1985), 386.
- 4) R.Wu, A.J.Freeman and G.B.Olson: Science, 265 (1994), 376.
- 5) D.E.Jiang and E.A.Carter: Phys.Rev.B 67 (2003), 214103.
- 6) T.Moriya, H.Ino, F.E.Fujita and Y.Maeda: Journal of the Physical Society of Japan, 24 (1968), 60.
- 7) 牧正志, 田村今男: 日本金属学会会報, 23 (1984), 229.
- 8) H.Ohtsuka and S.Kajiware: Met.Mat.Trans., 25A (1994), 63.
- 9) 西山善次: マルテンサイト変態, 基本編, 丸善, (1971), 14.
- 10) S.Kajiware and T.Kikuchi: Acta metal.mater., 39 (1991), 1123.
- 11) 大谷博司, 飯久保智, 長谷部光弘: 金属, 80 (2010), 18.

(2016年7月14日受付)