



## 入門講座

鉄鋼材料における析出物の利用 - 3

# 第一原理計算による鋼中析出物の予測

Prediction of Precipitate in Steel by First-principles Calculation

澤田英明

Hideaki Sawada

日本製鉄(株)

技術開発本部 先端技術研究所

基盤メタラジー研究部 主幹研究員

## 1 はじめに

鋼の中で析出物の果たす役割は、析出強化によって穴広げ性向上に結び付くもの<sup>1)</sup>から、ピーニングによる粒成長抑制<sup>2)</sup>や溶接熱影響部での $\alpha$ 相核生成を通して結晶粒の微細化によって強度や靱性の向上をもたらすもの<sup>3)</sup>や、表層近傍の硬度上昇による耐摩耗性向上、鋼中水素のトラップによる耐水素脆化性能向上<sup>4,5)</sup>など多岐に亘る。そのため、鋼中で析出し得る析出物の種類や量、そのためのプロセス条件を調べることは鋼の材質を制御する上で重要である。析出物の析出・成長については、核生成サイト数、合金元素の拡散定数、析出物と鉄母相界面の界面エネルギーなどをパラメータとして、合金組成やプロセス条件に応じた析出物のサイズや密度を見積もることができる<sup>6,7)</sup>。しかし、実験から求めた熱力学データベースに基づく予測においては、熱力学データベースに含まれない、若しくは、精度が担保されていない析出物を扱うことは困難である。一方、近年の第一原理計算の目覚ましい発展と普及によって、電子論的手法によって求められた熱力学データを用いて状態図計算が可能になっている<sup>8)</sup>。また、第一原理計算を用いて鉄炭化物の安定性などを議論した研究も多くある。例えば、Fangらは $\text{Fe}_2\text{C}$ 相の構造と安定性について調べ、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ は局所的な構造緩和で $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ に変化し、そのエネルギー差が大きいことや、組成の異なる $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ を含め、他にも類似の安定構造が存在することなどを示した<sup>9)</sup>。Lvらは生成エンタルピーに加えて力学的な安定性を計算し、 $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ は $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ に比べて力学的安定性が高いことを示した<sup>10)</sup>。Shangらは $\epsilon\text{-Fe}_6\text{C}_x$  ( $x=0,1,2,3$ )の相安定性を計算し、炭素原子間距離が長くなる配置が低いエネルギーを与えることから、炭素原子間には反発力が働くことを示した<sup>11)</sup>。そこで、本稿では、第一原理計算を用いた鋼中析出物の安定性について、筆者の研究を中心に紹介する。

## 2 第一原理計算

第一原理計算は、現在では、生物などの有機分子から、鉱物、半導体、磁性体、金属などありとあらゆる物質を対象に用いられるようになってきている。その原理、適用対象などを記した書籍は多数出版されており<sup>12-16)</sup>、その詳細については参考文献を参照されたい。第一原理計算が用いている基本的な近似は、断熱近似と平均場近似である。断熱近似は、原子核の質量は電子の1000倍以上であるので、原子核は電子に対するポテンシャルとして扱い、電子は原子核の動きに瞬時に追従するというものである。一方、平均場近似では、1つの電子が他の電子から受ける電子間の相互作用を平均場で置き換える。つまり、多電子問題が有効一電子ポテンシャルの中の一電子問題に置き換えられ、その一電子問題はブロッホの定理によって単位胞中の原子のみを扱うことによって解かれる。

電子状態計算の多くは、HohenbergとKohnによる密度汎関数理論<sup>17)</sup>に基づいている。そして、密度汎関数理論は次の2つの定理に基づいている。

(1) 多電子系の基底状態は一電子密度によってユニークに決定される

(2) 正しい一電子密度は系の最低のエネルギー、つまり、基底状態のエネルギーを与える

つまり、基底状態のエネルギーと電子状態を決定することは、電子状態に対するエネルギーを最小化する問題になる。

そして、KohnとShamによって電子が相互作用する不均一系を扱う理論(Kohn・Sham方程式)が開発され<sup>18)</sup>、Kohn・Sham方程式を自己無撞着に解くことに帰着する。KohnとShamは、原子核からのクーロン場も含む外場 $v$ ( $\vec{r}$ )の下での基底状態のエネルギーを、

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \dots\dots\dots (1)$$

$$+ E_{xc}[n(\vec{r})] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$$

と書いた。ここで、第1項は  $n(\vec{r})$  を基底状態の電子密度とする、相互作用のない系での運動エネルギーであるが、多電子問題を一電子問題に帰着させ、有効一電子ポテンシャルを得るために導入したものである。第2項は古典的な電子間のクーロン相互作用である。第3項は交換・相関エネルギーであり、第1項と第2項以外のすべての多体効果を含んでいる。Kohn・Sham 方程式の導出は上に上げた文献を参照して頂きたいが、それは式(2)のように書かれ、解くべき方程式である。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \dots\dots\dots (2)$$

上記の交換・相関エネルギーは、第一原理計算が開発された初期には局所密度のみの汎関数として表わされており、局所密度近似と呼ばれている。局所密度近似では、交換相関エネルギーとして一様な密度の電子ガスの粒子当たりの交換相関エネルギーを用い、それを密度勾配の大きい原子や分子、固体にまで適用しているが、それは驚くべき成功を収め、多くの物質の原子間距離や格子定数、ひいては、弾性率までも実験値を良く再現している<sup>19)</sup>。しかし、局所密度近似では、Siなどの半導体のバンドギャップが約半分程度に過小評価されたり、グラファイトの面間隔の過大評価などファンデルワールス力が評価されていなかったり、電子相関の強い系では電子の広がりが大きくなり過ぎ、絶縁体が金属と評価されたり、鉄では自然状態では存在しないhcpの非磁性状態が基底状態と予測されるなどの不具合もある。これらの問題については、必ずしも全てが解決されている訳ではないが、局所密度近似に対する改善として、一般化勾配近似が提案され<sup>20-22)</sup>、現在では第一原理計算の多くがこの近似を用いて行われている。

### 3 鋼中析出物の安定性と電子状態

鋼中の鉄炭化物の安定性は通常フェライトとグラファイトの安定系、若しくは、フェライトとセメンタイトの準安定系の状態図で評価される。第一原理計算においても、Fangらがフェライトとグラファイトを標準物質として鉄炭化物の生成エンタルピーを計算し、その安定性について議論している<sup>23)</sup>。彼らと同様に式(3)で鉄炭化物に対する生成エンタルピーを計算した結果を図1に○で示した。

$$H_f = \{H[Fe_xC_y] - xH[Fe] - yH[C]\} / (x+y) \dots\dots\dots (3)$$

$$H[Fe] = H[Fe_{128}] / 128 \dots\dots\dots (4)$$

$$H[C] = H[Diamond] - 0.017 \text{ eV} \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $H$ は括弧内の単位胞の全エネルギーである。式(4)ではFe原子128個からなるbcc構造の単位胞の全エネルギーからFe原子のエネルギーを求めた。Fe原子のエネルギーを128原子の単位胞で計算する必要はないが、後に説明する固溶炭素、固溶ホウ素のエネルギーと計算精度を合わせるためにこの式で計算した。式(5)では第一原理計算によるグラファイトの面間隔の過大評価を避けるため、ダイヤモンドの計算結果を熱力学データベースで得られているダイヤモンドとグラファイトのエネルギー差によって補正することでグラファイトのエネルギーを求めたものである。彼らは、鉄炭化物の生成エンタルピーが正值であることから、実験と同様に、計算された鉄炭化物がフェライトとグラファイトに比べて安定ではないことを示している。ただ、マルテンサイトの焼き戻し時などに生成する鉄炭化物などを考える場合には、準安定鉄炭化物の安定性をフェライトと固溶炭素に対して見ることは意味があると考えられる。Andeらは、セメンタイトとフェライトとの間における合金元素の分配傾向を、合金元素の標準状態を合金元素の最安定相とした場合とフェライト中の固溶状態とした場合について比較し、後者の方が実験に合うと考察している<sup>24)</sup>。ここでの検討はそれに倣ったものである。そこで、 $H[C]$ を式(5)の代わりに式(6)で評価し、その生成エンタルピーを図1中に●で示した。

$$H[C] = H[Fe_{128}C] - H[Fe_{128}] \dots\dots\dots (6)$$

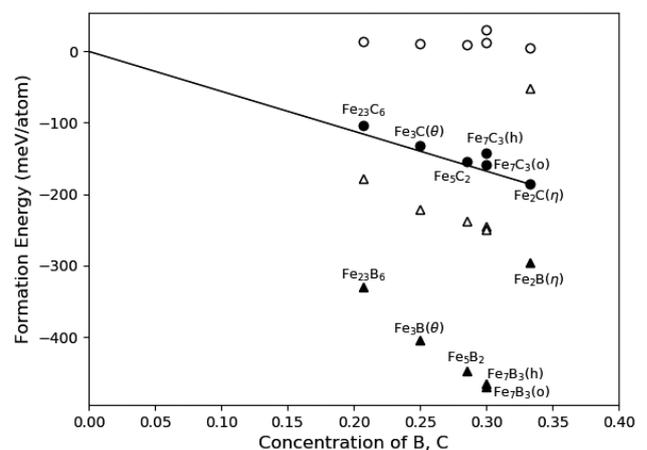


図1 鉄炭化物と鉄ホウ化物の生成エンタルピー。横軸は原子比。○：炭素の標準状態をグラファイトとした場合の鉄炭化物の生成エンタルピー。●：炭素の標準状態をフェライト中の固溶炭素とした場合の鉄炭化物の生成エンタルピー。△：ホウ素の標準状態をβボロンとした場合の鉄ホウ化物の生成エンタルピー。▲：ホウ素の標準状態をフェライト中の固溶ホウ素とした場合の鉄ホウ化物の生成エンタルピー。尚、●と▲についてのみ析出物名を記した



minority スピンが4-3 eVであり、大きな違いはない。それに対してB原子とC原子の2p状態の位置は、それぞれ、-7~-1 eV、-8~-4 eVと大きな違いがある。この違いは、原子核の電荷と2p電子との相互作用に依存しており、原子番号が大きくなるほど原子核の電荷が増えるため、2p電子は原子核により強く束縛され、そのエネルギー準位が低下することを反映している<sup>27)</sup>。そして、2p電子のエネルギー準位が析出物中の原子間結合に大きな影響を及ぼす。つまり、C原子に比べてB原子の方がFe原子と状態密度にオーバーラップがあり、鉄ホウ化物がB原子の2p状態とFe原子の3d状態の混成によって安定化される。一方、B原子の原子半径はC原子の原子半径より大きいために、Fe原子とB原子の最短原子間距離は、Fe原子とC原子の最短原子間距離に比べて長い。例えば、Fe<sub>3</sub>Bの最短原子間距離(2.07Å)はFe<sub>3</sub>C(1.96Å)に比べて5%以上長い。そのため、Fe原子同士の結合は鉄ホウ化物の方が鉄炭化物に比べて弱くなるはずである。それにもかかわらず、鉄ホウ化物が鉄炭化物に比べて安定化されるのには、Fe原子の3d状態とB原子の2p状態の混成による共有結合が重要な役割を果たしていると考えられる。これについては、鉄炭化物Fe<sub>3</sub>Cと鉄ホウ化物Fe<sub>3</sub>Bに対して同様の議論がMedvedavaらによってされている<sup>28)</sup>。

#### 4 析出物の安定性に対する母相中の合金元素の影響

鋼には通常複数の合金元素が含有されており、その合金元素が析出物の安定性にも影響を及ぼすことは良く知られている。例えば、マルテンサイトの焼き戻し時に生成する鉄炭化物においては、セメンタイトの生成とε炭化物からセメンタイトへの遷移がSi添加によって抑制されるとされている<sup>29-32)</sup>。また、SaitoらはSi添加がフェライト中のε炭化物の核生成頻度と個数密度を低下させることを報告した<sup>33)</sup>。他にも、こういった鉄炭化物の生成に対する合金元素の効果は、鋼の強度にも影響を及ぼし、SiやAlの添加によって焼き戻し時の軟化が抑制されることが知られている<sup>34,35)</sup>。そこで、この合金元素の鉄炭化物の生成に及ぼす影響を生成エンタルピーによって調べた結果を紹介する。生成エンタルピーの表式は前節の式(3)と同様であるが、合金元素Mが含まれている。

$$H_f = \{H[\text{Fe}_{11}\text{MC}_y] - 11H[\text{Fe}] - H[\text{M}] - yH[\text{C}]\} / (12+y) \dots\dots (10)$$

$$H[\text{M}] = H[\text{Fe}_{127}\text{M}] - \frac{127}{128}H[\text{Fe}_{128}] \dots\dots (11)$$

$$H[\text{C}] = H[\text{Fe}_{128}\text{C}] - H[\text{Fe}_{128}] \dots\dots (12)$$

合金元素を含む鉄炭化物の生成しやすさの評価として、生成エンタルピーを炭素濃度に対してプロットした(図3)。図3

中には、炭素濃度25at%のセメンタイトの生成エンタルピーと炭素濃度0at%での原点を結ぶ線を描いたが、鉄炭化物の生成と、炭素濃度25at%のセメンタイトと炭素を含まないフェライトへの分解の閾値に相当する。合金元素を含まない場合には、炭素濃度25at%のε炭化物とセメンタイトの生成エンタルピーに大きな違いがないのに対して、炭素濃度20at%のε炭化物の生成エンタルピーはセメンタイトとフェライトへの分解の閾値に対して0.04 eV高く、炭素濃度20at%ではε炭化物が生成しにくいことが分かる。鉄炭化物が合金元素としてSiを含有する場合には、いずれの炭素濃度の鉄炭化物も生成エンタルピーが無添加時に比べて高くなるが、これは生成エンタルピーの差を分配エンタルピー、つまり、固溶状態のSiが鉄炭化物中に分配されるときエネルギー利得として式(14)で表した時に、

$$\Delta H_f = \{H_f[\text{Fe}_{11}\text{MC}_y] - H_f[\text{Fe}_{12}\text{C}_y]\} \times (12+y) \dots\dots (13)$$

$$= H[\text{Fe}_{11}\text{MC}_y] + H[\text{Fe}] - H[\text{Fe}_{12}\text{C}_y] - H[\text{M}] \dots\dots (14)$$

分配エンタルピーが正になることに相当している。そして、分配エンタルピーが正になることから生成が抑制されることが予想され、この計算結果は上述のSaitoらの実験結果<sup>33)</sup>と矛盾しない。Si含有時の生成エンタルピーの炭素濃度依存性に目を向けてみると、炭素濃度25at%のε炭化物の生成エンタルピーはセメンタイトに対して0.02eV高くなり、生成しにくくなる。一方、炭素濃度20at%のε炭化物の生成エン

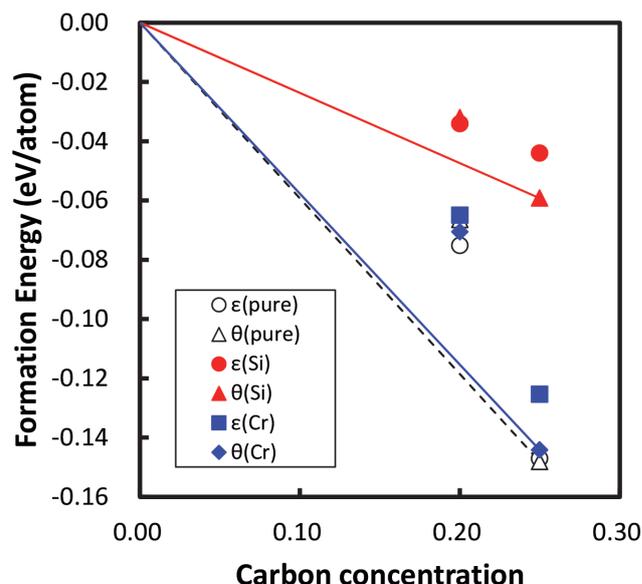


図3 ε炭化物とセメンタイトFe<sub>11</sub>MC<sub>x</sub>(M=Fe, Si, Cr)の生成エンタルピー。横軸は原子比。破線Fe<sub>12</sub>C<sub>x</sub>と実線Fe<sub>11</sub>MC<sub>x</sub>(M=Si, Cr)は、炭素濃度25at%のセメンタイトの生成エンタルピーと炭素濃度0at%での生成エンタルピーの原点を結んだもので、鉄炭化物の生成と、炭素濃度25at%のセメンタイトと炭素を含まないフェライトへの分解の閾値に相当する

ルピーのセメンタイトとフェライトへの分解の閾値に対する差異は、無添加時の0.04 eVから0.01 eVに減少する。この計算結果は、Si添加によってε炭化物の炭素濃度を低下させることを予測させるが、これは最近の実験結果と矛盾していない<sup>36)</sup>。このSi添加による炭素濃度の変化には、Si原子とC原子との電子状態に基づく相互作用が関係している。鉄炭化物はFe原子からC原子への電子供与によって安定化されることが、フェライト中の固溶炭素の安定化機構<sup>37)</sup>から推測できる。それに対して、Si原子の鉄炭化物中でのエネルギー準位はC原子のエネルギー準位とほぼ同じエネルギー領域に存在する(図4)ことから、Si原子からC原子への電子供与が妨げられ、Si含有による鉄炭化物の不安定化をもたらす。そして、Si原子の置換位置としてC原子との結合が少ないサイトが好まれる<sup>36)</sup>ことから、Si含有時に炭素濃度低下が推測されることにつながっている。更に、このSi原子の優先置換位置は、鋼中の近接するSi原子とC原子の間に反発的な相互作用が働くこと<sup>38)</sup>と矛盾しない。

図3には合金元素としてCrが含有された場合の結果も示した。Siと異なり、Cr含有時のセメンタイトの安定性には殆ど変化が見られない。そして、この計算結果はAndeらによる計算結果<sup>24)</sup>と合致している。ただ、特筆すべきことは、Cr含有によって僅かながらもセメンタイトが不安定化していることであり、次節で議論する。

## 5 有限温度での合金元素の分配

前節では、第一原理計算で得られたエンタルピーの結果を基に、鉄炭化物の安定性に対する合金元素の影響として、主にSiによる鉄炭化物の不安定化や炭素濃度の変化について述べた。1000K以下における典型的な振動、磁性、配置のエントロピーの影響は大きくても100 meV/atom以下であるの

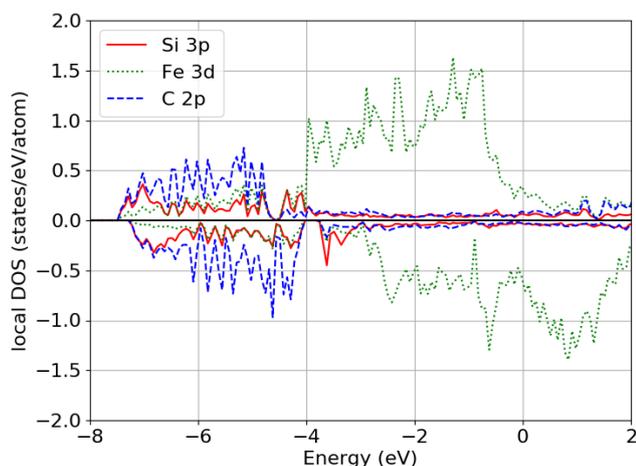


図4 Fe<sub>11</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>の局所状態密度

に対して、フェライトと鉄炭化物の間の合金元素の分配エンタルピーは100meV/atom以上であることが多いため、合金元素の分配傾向はエンタルピーのみで見ることができ<sup>24)</sup>。しかし、場合によっては、エントロピーの影響が小さくない場合もある。前節で示したエンタルピーの計算結果は、Cr添加が僅かながらもセメンタイトの不安定化をもたらすことを示しているが、実験ではCr添加によって安定化されることが分かっており<sup>39)</sup>、矛盾している。この矛盾の原因がエンタルピーしか考慮されていないためとの仮説の下、エントロピーの影響を調べた結果について述べる<sup>40)</sup>。電子、原子、磁性の自由度の時間スケールが異なることを考慮して、自由エネルギーを断熱近似の下で、以下のように分割する。

$$F(V,T) = E_0(V) + F^{vib}(V,T) + F^{el}(V,T) + F^{mag}(V,T) \dots (15)$$

ここで、 $E_0$ は絶対零度でのエンタルピー、 $F^{vib}$ は振動のエントロピー、 $F^{el}$ は電子系のエントロピー、 $F^{mag}$ は磁性のエントロピーである。振動のエントロピーは、原子の微小変位に対して働く力から作られるdynamical matrixの対角化によって得られる格子振動の振動数 $\omega$ を用いて式(16)で計算される。

$$F^{vib}(T) = \sum_i^{3N} \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega_i + k_B T \ln \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right) \right] \right\} \dots (16)$$

尚、 $\hbar$ はプランク定数、 $k_B$ はボルツマン定数、 $N$ は単位胞に含まれる原子数である。電子系のエントロピーはフェルミ分布に従って励起された有限温度での電子の過剰エネルギーによって計算している。複雑な合金に対して磁性のエントロピーを第一原理計算によって求めることはチャレンジングな課題であり<sup>41)</sup>、ここではフェライトとセメンタイトに対して適用可能な経験式<sup>23)</sup>を用いて計算した。これを基に、フェライトとセメンタイトの2相間での合金元素の分配のギブスエネルギーを次式で求めるが、合金元素のセメンタイトへの分配によって安定化される場合に負になるように定義している。

$$G_{p_i}^{cem-bcc}(T) = \Delta G_{f_i}^{cem-bcc}(T) - T \Delta S_{c_i}^{cem-bcc} \dots (17)$$

ここで、 $\Delta G_{f_i}^{cem-bcc}(T)$ はセメンタイトとフェライト間での合金元素*i*の分配によるギブスエネルギーの変化であり、式(15)の自由エネルギーが含まれる。また、 $\Delta S_{c_i}^{cem-bcc}$ はセメンタイトとフェライトでの合金元素の配置のエントロピーの差異である。結果を図5に示す。絶対零度での分配ギブスエネルギーはAndeらの計算結果<sup>24)</sup>を良く再現しており、Siでは大きな正の値(1.5 eV)、Crでは100meV程度の正の値を示す。振動のエントロピーはSiにおいて自由エネルギーを大きく下げるが、Si原子がセメンタイトの格子を大きく歪ませることに起因している。一方、Fe原子と同等の原子半径を持つCr原子による格子変形は小さいために、自由エネルギーに対

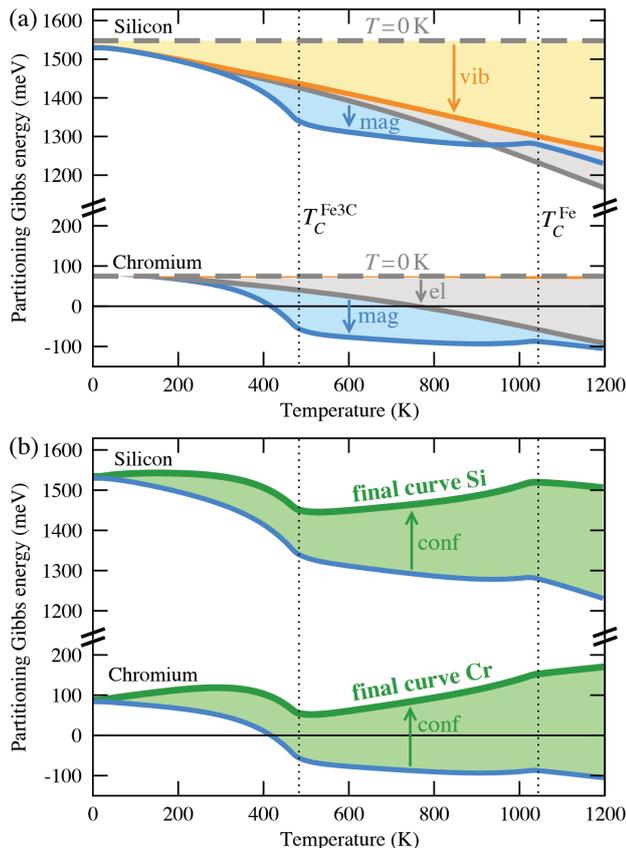


図5 セメントイトとフェライト間のSiとCrの分配ギブスエネルギー。(a) 振動(vib)、電子系(el)、磁性(mag)のエントロピーの寄与。(b) Fe-0.29M-0.46C wt% (M=Si, Cr)における合金元素の配置(conf)のエントロピーの寄与。尚、フェライトとセメントイトのキュリー温度を縦点線で示した。(参考文献<sup>40)</sup>からの転載)

する振動のエントロピーの寄与は殆ど見られない。電子系のエントロピーの寄与はSi、Crともにあるが、Crはフェルミレベル以上に状態があるためにその寄与が若干大きいと考えられる。特に強調したいのは、磁性のエントロピーが大きな影響を及ぼすことである。低温からセメントイトのキュリー温度483Kに近づくとき磁性のエントロピーの寄与で自由エネルギーが低下する。これは、非磁性のSi原子においても、Fe原子とは反強磁性的なスピンを持つCr原子においても起こり、これらの元素がセメントイト中のFe原子のスピンをランダムにする効果を持っているためと考えられる。フェライト中の遷移金属元素のスピン向きは、遷移金属元素の電子状態とFe原子のmajority spin若しくはminority spinの電子状態との重なりが大きくなるように決まり、周期表のSc原子からMn原子まではFe原子と反対向きのスピンを持ち、Co原子からCu原子まではFe原子と同じ向きのスピンを持つ。鉄炭化物の中でも類似の傾向を持つが、C原子はFe原子とは反対向きのスピンを持ち、C原子の近傍の合金元素はC原子と反対向きのスピンを持つ傾向があるため、Fe原子と合金元素のスピン間の相互作用と、C原子と合金元素のスピン間の

相互作用の競合によって、合金元素のスピン向きが決まる場合もある。更に温度が上昇して、フェライトのキュリー温度に近づくとき、Si原子とCr原子はフェライト中のFe原子のスピンをランダムにすることに寄与し始め、分配エネルギーに対する磁性のエントロピーの寄与が小さくなる。最後に、単独の合金元素の配置のエントロピーの寄与であるが、鋼中のC濃度は一般的には高くないため、セメントイトの体積分率はフェライトに比べて低く、配置のエントロピーは合金元素をフェライトに分配するように働く。従って、Siは絶対零度での分配ギブスエネルギーが正の大きな値であるためにエントロピーの効果が分配ギブスエネルギーを負にすることはなく、Crの場合には絶対零度での分配ギブスエネルギーが小さいためにエントロピーの効果で分配に影響を与えることが分かる。

更に、フェライトとセメントイトの2相混合系の式(18)のギブスエネルギーをフェライト中とセメントイト中の合金元素比率に対する微分がゼロになるという平衡条件を課して解くことによって、フェライト中とセメントイト中の合金元素濃度を求めた。

$$G_{tot} = \left( N_{Fe}^{bcc} - n_i^{bcc} \tilde{N}_{Fe}^{bcc} \right) G_i^{bcc} + n_i^{bcc} \tilde{G}_i^{bcc} - TS_c^{bcc} + \frac{1}{3} \left( N_{Fe}^{cem} - n_i^{cem} \tilde{N}_{Fe}^{cem} \right) G_{3+1}^{cem} + n_i^{cem} \tilde{G}_i^{cem} - TS_c^{cem} \quad (18)$$

ここで、 $N_{Fe}^{bcc}$ はフェライト中のFe原子数、 $\tilde{N}_{Fe}^{bcc}$ は合金元素を含むフェライトの単位胞中のFe原子数、 $N_{Fe}^{cem}$ はセメントイト中のFe原子数、 $\tilde{N}_{Fe}^{cem}$ は合金元素を含むセメントイトの単位胞中のFe原子数、 $n_i^{bcc}$ はフェライト中の合金元素数、 $n_i^{cem}$ はセメントイト中の合金元素数、 $G_i^{bcc}$ は合金元素を含まないフェライト中のFe原子1個当たりのギブスエネルギー、 $G_{3+1}^{cem}$ は合金元素を含まないセメントイトのFe<sub>3</sub>C当たりのギブスエネルギー、 $\tilde{G}_i^{bcc}$ は合金元素を含むフェライトの単位胞のギブスエネルギー(配置のエントロピーを除く)、 $\tilde{G}_i^{cem}$ は合金元素を含むセメントイトの単位胞のギブスエネルギー(配置のエントロピーを除く)、 $S_c^{bcc}$ はフェライト中の合金元素の配置のエントロピー、 $S_c^{cem}$ はセメントイト中の合金元素の配置のエントロピーである。求められたセメントイトとフェライト中のCr濃度を図6に示す。セメントイト中のCr濃度は温度上昇に伴いセメントイトのキュリー温度近傍で上昇し、フェライトのキュリー温度近傍で低下することが分かる。この傾向は700~1000Kの間で温度上昇によってセメントイト中のCr濃度が低下するという実験結果<sup>42)</sup>を良く再現している。但し、定量的には合っていない。そこで、実験と理論の定量的な差異は図5に示した分配ギブスエネルギーの傾向から磁性のエントロピーに起因していると考えられるため、1つの試みとして下式のように分配ギブスエネルギーの磁性のエントロピーの寄与分に定数*s*を掛けることを考えた。

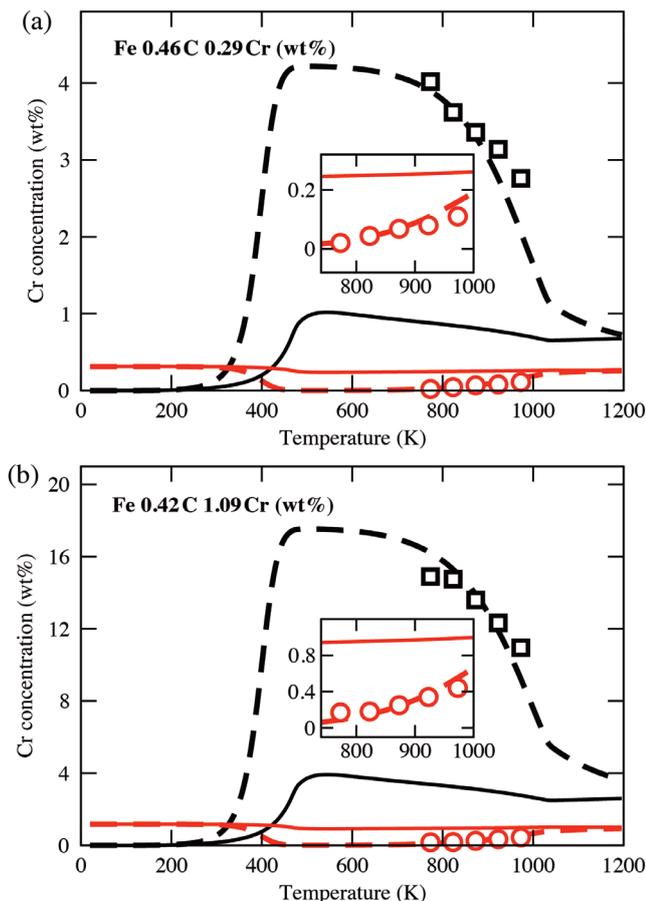


図6 フェライト(赤線)とセメントタイト(黒線)中の平衡Cr濃度の温度依存性。(a) Fe-0.46C-0.29Cr wt% (b) Fe-0.42C-1.09Cr wt%。実線と破線は、それぞれ、式(19)でのs=1とs=4に相当。○と□は参考文献<sup>42)</sup>の実験値。(参考文献<sup>40)</sup>からの転載)

$$\tilde{G}_{p_i}^{cem-bcc} [mag] = s \times G_{p_i}^{cem-bcc} [mag] \dots\dots\dots (19)$$

その結果はs=4とすることによって、複数の組成に対して実験を良く再現することが分かった。これは1つの試みであるが、少なくとも、エントロピー、特に磁性のエントロピーが有限温度におけるフェライトと鉄炭化物の間の合金元素の分配に影響を及ぼしていることを示している。

## 6 おわりに

本稿では、第一原理計算を用いた鋼中の析出物の安定性の評価について紹介した。析出物の析出予測には鉄母相と鉄炭化物間の界面エネルギーや格子不整合度なども考慮する必要があり、一つの側面を見ているのに過ぎない。しかし、熱力学データベースが整備されていない、低温で生成する析出物や微量添加元素が寄与する析出物の予測には実験結果を要しない電子論的に基づく予測が役立つことがある。そして、析出物の安定性に対して、電子状態などが関係している例を

3-5節で紹介した。3節で紹介したように、鉄ホウ化物と鉄炭化物の安定性の違いを左右する1つの要因としてFe原子とC原子、B原子との原子間結合があり、そこでは原子が本来持っている電子の準位などが関わっている。その鉄炭化物に対する合金元素の影響についても、Fe原子、C原子と合金元素の電子の準位によって合金元素の置換位置が変わるとともに鉄炭化物の安定性が変化し、それが炭素濃度にも影響を及ぼすことを4節で紹介した。更に、5節では、鉄炭化物やフェライトの中の合金元素のスピンが周囲のFe原子やC原子とのmajority spinとminority spinとの結合によって決まり、そのスピンの向きが合金元素の有限温度での分配傾向に影響することを紹介した。このように、いずれの現象もその根源的な起源として電子状態が関わっていることを紹介したが、それを少しでも感じてもらえたら幸いである。

### 参考文献

- 1) Y.Funakawa, T.Shiozaki, K.Tomita, T.Yamamoto and E.Maeda : ISIJ Int., 44 (2004), 1945.
- 2) 須藤正俊, 橋本俊一, 神戸章史 : 鉄と鋼, 68 (1982), 1211.
- 3) Q.Yong, X.Sun, G.Yang and Z.Zhang : Advanced Steels : The Recent Scenario in Steel Science and Technology, ed. by Y.Weng, H.Dong and Y.Gan, Springer, New York (2011), 109.
- 4) G.M.Pressouyre and I.M.Bernstein : Metall. Trans. A, 9 (1978), 1571.
- 5) 山崎真吾, 高橋稔彦 : 鉄と鋼, 83 (1997), 454.
- 6) 岡本力, 末広正芳 : 鉄と鋼, 84 (1998), 650.
- 7) N.Fujita, H.K.D.H.Bhadeshia and M.Kikuchi : Modelling Simul. Sci. Eng., 12 (2004), 273.
- 8) 大谷博司, 榎木勝徳 : ふえらむ, 19 (2014), 841.
- 9) C.M.Fang, M.A.van Huis and H.W.Zandbergen : Scr. Mater., 63 (2010), 418.
- 10) Z.Lv, S.Sun, P.Jiang, B.Wang and W.Fu : Comput. Mater. Sci. 42 (2008), 692.
- 11) S.Shang, A.Böttger and Z.Liu : Acta Mater. 56 (2008), 719.
- 12) 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺倉清之 : 固体—構造と物性, 岩波書店, 東京, (1994)
- 13) R.G. パール, W. ヤング, 監訳 狩野覚, 関元, 吉田元二 : 原子・分子の密度汎関数法, 丸善出版, 東京, (1996)
- 14) 小口多美夫 : バンド理論—物質科学の基礎として, 内田老鶴圃, 東京, (1999)
- 15) 常田貴夫 : 密度汎関数法の基礎, 講談社, 東京, (2012)
- 16) R.M. マーチン, 訳 : 寺倉清之, 寺倉郁子, 善甫康成 : 物

- 質の電子状態, 丸善出版, 東京, (2012)
- 17) P.Hohenberg and W.Kohn : Phys. Rev. B, 136 (1964), 864.
  - 18) W.Kohn and L.J.Sham : Phys. Rev. A, 140 (1965), 1133.
  - 19) K.Lejaeghere, V.V.Speybroeck, G.V.Oost and S.Cottenier : Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 39 (2014), 1.
  - 20) J.P.Perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pederson, D.J.Singh and C.Fiolhais: Phys. Rev. B, 46 (1992), 6671.
  - 21) J.P.Perdew and Y.Wang : Phys. Rev. B, 45 (1992), 13224.
  - 22) J.P.Perdew, K.Burke and M.Ernzerhof : Phys. Rev. Lett., 77 (1996), 3865.
  - 23) C.Fang, M.Sluiser, M.van Huis, C.Ande and H.Zandbergen : Phys. Rev. Lett., 105 (2010), 055503.
  - 24) C.Ande and M.Sluiser : Acta Mater., 58 (2010), 6276.
  - 25) W.Lu, M.Herbig, C.H.Liebscher, L.Morsdorf, R.K.W.Marceau, G.Dehm and D.Raabe : Acta Mater, 158 (2018), 297.
  - 26) 大谷博司, 榎木勝徳 : 鉄鋼のマルテンサイト/ベイナイト組織—その組織と応用—フォーラム, 日本鉄鋼協会, 東京, (2019)
  - 27) W.Harrison : Electronic Structure and the Properties of Solids, Dover Publications, New York, (1989)
  - 28) N.I.Medvedeva, I.R.Shein, O.Y.Gutina and A.L.Ivanovskii : Phys. Solid State, 49 (2007), 2298.
  - 29) A.Kenneford and T.Williams : JISI, 185 (1957), 467.
  - 30) A.Allten and P.Payson: Trans. Am. Soc. Met., 45 (1953), 498.
  - 31) W.Owen : Trans. ASM, 46 (1954), 812.
  - 32) S.Barnard, G.Smith, A.Garratt-Reed and J.Sandle : Proc. Solid-Solid Phase Transformations, ed. by H. I. Aaronson et al., TMS-AIME, Pittsburgh, (1982), 881.
  - 33) N.Saito, K.Abiko and H.Kimura : Mater. Trans., 34 (1993), 202.
  - 34) G.Miyamoto, J.Oh, K.Hono, T.Furuhara and T.Maki : Acta Mater., 55 (2007), 5027.
  - 35) 牧正志 : 鉄鋼の組織制御, 内田老鶴圃, 東京, (2015), 99
  - 36) H.Sawada, N.Maruyama, S.Tabata and K.Kawakami : ISIJ Int. 59 (2019), 1128.
  - 37) Y.Harashima, K.Terakura, H.Kino, S.Ishibashi and T.Miyake : Phys. Rev. B, 92 (2015), 184426.
  - 38) D.Simonovic, C.K. Ande, A.I.Duff, F.Syahputra and M.H.F.Sluiser : Phys. Rev. B, 81 (2010), 054116.
  - 39) M.Umemoto, Z.G.Liu, M.Masuyama and K.Tsuchiya : Scr. Mater., 45 (2001), 391.
  - 40) H.Sawada, K.Kawakami, F.Körmann, B.Grabowski, T.Hickel and J.Neugebauer : Acta Mater., 102 (2016), 241.
  - 41) F.Körmann, A.A.H.Breidi, S.L.Dudarev, N.Dupin, G.Ghosh, T.Hickel, P.Korzhavyi, J.A.Munoz and I.Ohnuma : Phys. Status Solidi B, 251 (2014), 53.
  - 42) 高武盛, 佐久間健人, 西沢泰二 : 日本金属学会誌, 40 (1976), 593.

(2019年5月30日受付)