

Fe-Cu 系の析出クラスター自由エネルギーの 第一原理計算

世古敦人

平成 15 年 4 月 10 日

1 はじめに

Fe-Cu 合金を時効すると、Cu 析出の初期段階において強度が大きく変化する。これは、非常に微細な Cu クラスターが多数生成しているためであることが FIM アトムプローブなどから明らかにされている [1]。また Fe-Cu 合金の結晶構造を制御することで強度・延性等の特性を高度化することが必要とされている。しかしながら、これらの特性を最大限に引き出す、臨界半径、活性化エネルギーなど超微細析出・クラスター状態について理論的に予測する手法は確立されていない。

Fe-Cu 系の合金において、Cu の微小クラスターは bcc 構造であり、球状かつ整合性をもつことが報告されている [2]。均一核生成において問題となるのは、数原子程度の微小クラスター形成の自由エネルギー変化をどのように計算するかということである。古典的核生成理論においては、バルク状態の界面エネルギーを微小クラスターにも適用するという仮定のもと計算する。そこで我々はこの曖昧な仮定を避け、第一原理計算によって自由エネルギー変化を計算する手法を確立した。

2 理論

古典的核生成理論において、新たに生じる界面エネルギーによる障害と、核生成によって得する自由エネルギーとの兼ね合いによって核生成が起こるかどうかが決まる。母相中に粒子数 n の球状粒子が形成され、界面エネルギーは粒子の大きさや方位には依存せず一定であるとすると、そのときの自由エネルギー変化は、

$$\Delta G(n) = nV(\Delta G_v + \Delta G_{el}) + (4\pi)^{1/3} (3V)^{2/3} n^{2/3} \sigma \quad (1)$$

である。ここで、 V は一原子あたりの体積、 ΔG_v は単位体積あたりの駆動力、 ΔG_{el} は単位体積あたりの歪エネルギー、 σ は単位面積あたりの界面エネ

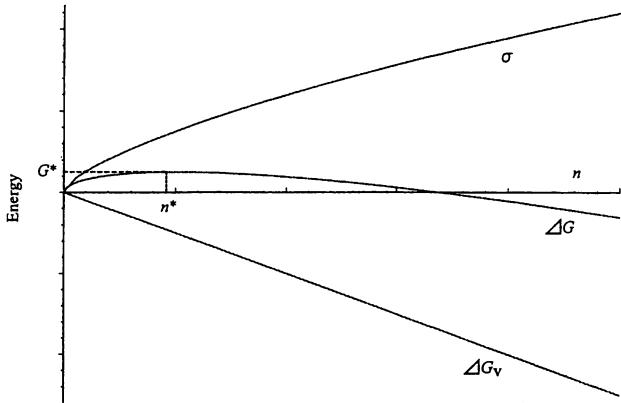


図 1: 核生成の際の自由エネルギー変化

ルギーである。この ΔG の n による変化は図 1 のようになる。図 1 における ΔG 曲線の最大値 ΔG^* は核生成のための活性化エネルギーであり、その値に対応する粒子数 n^* は臨界核のサイズである。臨界核より大きくなつた核は次々と成長していき、それ以下のサイズでは成長したり収縮したりする。

古典的核生成理論の最も曖昧な部分は、界面エネルギー σ は粒子の大きさや方位に依存しないものとし、バルク状態の界面エネルギーを微小なクラスターに適用しているところにある。しかし、核生成理論のわずかな修正によつてこの曖昧な部分を解決した。

核生成理論のわずかな修正とは自由エネルギーの分け方を変えることである。 $\Delta G_v + \Delta G_{el}$ の項は、エンタルピー変化 ΔH とエントロピー変化 $-T\Delta S$ の二つの項からなる。そこで我々はエンタルピー変化の項 ΔH と界面エネルギーの項 H_s を同時に取り扱い、その自由エネルギー変化は次式で表現される。

$$\Delta G(n) = (\Delta H(n) + H_s(n)) - T\Delta S(n) \quad (2)$$

前者は溶質原子の結合によるエンタルピー変化と界面エネルギーを含むクラスターのエネルギー変化である。このクラスターのエネルギー変化は温度には依存しないものとし、密度汎関数理論に基づいた精密計算が可能である。後者は単純な理想溶体近似で核内部の溶質濃度を 1 とすると、

$$\Delta S(n) = k_B(n-1)\ln(x) \quad (3)$$

である [3]。ここで、 k_B はボルツマン定数、 x は初期溶質濃度である。

3 計算結果

3.1 計算手法

界面エネルギー、およびエンタルピー変化と界面エネルギーからなるクラスターのエネルギー変化を密度汎関数理論によって計算した。プログラムコードには Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [4, 5] を用いた。ウルトラソフト擬ポテンシャル [6]、平面波基底、スピン考慮のもとで、交換相関ポテンシャルとして GGA(Perdew-Wang 91)[7] を用い、カットオフエネルギー 237.5eV で計算を行った。

図 2 は Fe、Cu の最安定構造を求めるために 1 原子で行ったものである (fcc 構造は 4 原子で計算し、1 原子あたりに換算した)。k 点は $12 \times 12 \times 12$ である。Fe は強磁性 bcc 構造が最安定であり、格子定数は 2.867 \AA であった。また Cu は fcc 構造が最安定であり、格子定数は 3.649 \AA であった。bcc-Cu の格子定数は 2.900 \AA であった。よって図 2 より bcc-Fe と bcc-Cu との格子のミスマッチによる歪エネルギー $0.02\text{eV}/\text{atom}$ 程度であることが見積もることができる。

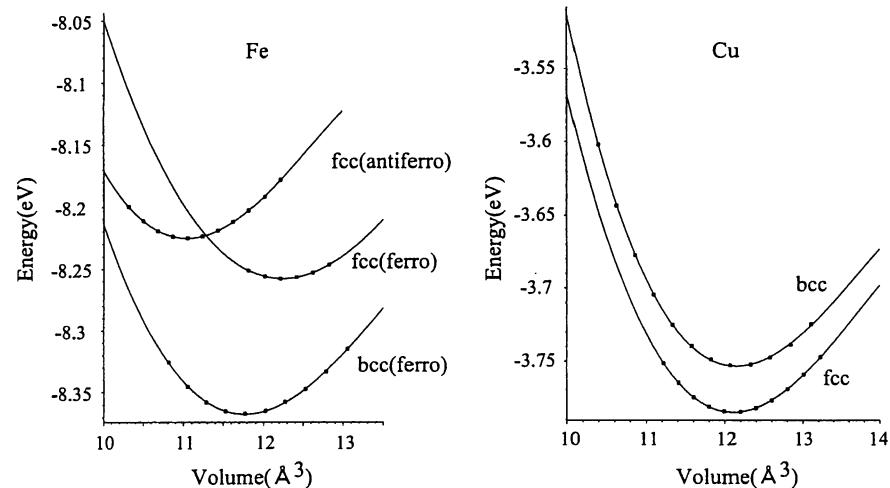


図 2: Fe,Cu の体積-自由エネルギー曲線

3.2 界面エネルギー

古典的核生成理論の最も曖昧な部分は、界面エネルギーは粒子の大きさや方位に依存しないものとし、バルク状態の界面エネルギーを球状かつ微小なクラスターに適用しているところにある。そこで、Fe-Cu 系について界面エネルギーが粒子の大きさや方位に依存するかどうか調べた。

3.2.1 ベッカーのモデル

最近接原子間の結合のみを考え、原子間の結合エネルギーは一定として、結合数の変化から界面エネルギーを計算する方法である。A-B2元合金で α 相と β 相が界面を形成しているとする。この界面を横切る結合のエネルギーの総和を $E_{\alpha\beta}$ 、 α 相と β 相の内部で界面と平行な面を横切る結合のエネルギーの総和を $E_{\alpha\alpha}$ 、 $E_{\beta\beta}$ とすると界面エネルギー σ は、式(4)で表される。

$$\sigma = E_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}(E_{\alpha\alpha} + E_{\beta\beta}) \quad (4)$$

しかし、ベッカーのモデルでは界面の両側の2原子面しか考えていない。方位が高次の指標で表されるような界面では、最近接原子が界面から2番目、3番目の原子面に位置することがある。界面から j 番目の原子面に位置する最近接原子の数を z_j とし、結合エネルギーをそれぞれ e_{AA} 、 e_{BB} 、 e_{AB} とすると、界面エネルギー σ は式(5)で表される。

$$\sigma = N_s \Delta e (x^\alpha - x^\beta)^2 \sum_j j z_j \quad (5)$$

ここで、 N_s は界面の単位面積あたりの格子点の数、 x^α および x^β は α 相と β 相におけるB原子の濃度、 $\Delta e = e_{AB} - (e_{AA} + e_{BB})/2$ である。式(5)より原子間の結合エネルギーだけを計算すれば、界面エネルギーを求めることができる。そこで最近接原子間の結合エネルギーを第一原理計算によって求めた。B2構造のFe、FeCu、Cuの3つの規則相についてセルの全エネルギーを求め(54原子)、規則相を最近接原子の結合から成り立つものと考えることにより、結合エネルギーを計算した。結合エネルギー差 Δe は0.05975[eV]であった。 $x^\alpha - x^\beta = 1$ であり、{001}、{011}では $\sum_j j z_j = 4$ 、{111}では $\sum_j j z_j = 6$ であるので、式(5)より界面エネルギーを計算すると表1になる。表1より、{001}の界面エネルギーが最も高く、{011}の界面エネルギーが最も低い。ただし、ベッカーのモデルでは最近接原子のみを考慮しているだけなので、粒子の大きさによる界面エネルギーの変化に関する議論はできない。

3.2.2 第一原理計算

次に第一原理計算によって直接界面エネルギーを求めた。計算によって求めた格子定数、強磁性bcc-Fe2.867 Åを用い、{001}は50原子($1 \times 1 \times 25$)、{011}は52原子($1 \times 1 \times 13$)、{111}は54原子($1 \times 1 \times 9$)のセルで計算を行った。その結果を表1に示す。ベッカーのモデルと同じように{001}の界面エネルギーが他の面に比べて高く、{011}の界面エネルギーが最も低い。またCu原子のサイズによって、界面エネルギーの値がばらついている。よって、古典的核生成理論のように界面エネルギーは粒子の大きさや方位に依存しないものとすることはできず、精密に計算する必要がある。

表 1: 界面エネルギー

方位	Becker [J/m ²]	Fe/Cu/Fe	第一原理計算 [J/m ²]
{001}	0.465	20/10/20	0.716
		15/20/15	0.646
		12/25/13	0.604
{011}	0.329	20/12/20	0.379
		16/20/16	0.223
		13/26/13	0.242
{111}	0.403	24/6/24	0.380
		21/12/21	0.373
		18/18/18	0.319
		13/27/14	0.335

3.3 relax なし

Fe-Cu 系の合金において、Cu の微小クラスターは bcc 構造であり、球状かつ整合性をもつことが報告されている [2]。そこで、母相 bcc-Fe 中における bcc-Cu 析出をモデルとし、Cu クラスターが 5 原子以下の時は 54 原子のセル ($3 \times 3 \times 3$)、6 原子以上の時は 128 原子のセル ($4 \times 4 \times 4$) で計算を行った。また bcc-Fe の一部のサイトを Cu 原子に置き換え、原子の配置は球状に近いものについてクラスターのエネルギーを計算した。この配置の中にも何種類かあるが、その中で最もエネルギーの低いものを採用した。クラスターエネルギーを計算することにより図 3 のようにエンタルピー項と界面エネルギーの項からなる segregation limit との差を求めることができる。また第一近似として格子緩和の影響を無視した。

図 4 に segregation limit を基準としたクラスターエネルギーを示す。またそのときに採用したクラスターの形状を図 5 に示す。図 4 の直線は、原点と 1 原子の時のクラスターエネルギーとを結んだものであり、dilution limit に相当する。式 (2) のエンタルピー変化は dilution limit との差であるので、図 4 の直線とプロットとの差に相当する。このエンタルピー変化は、界面エネルギーが一定であり異方性がないとすると式 (6) のように表すことができる。

$$\Delta H + H_s = An + Bn^{2/3} \quad (6)$$

ここで、A、B はフィッティングパラメータである。しかし、 $n = 1$ のとき、自由エネルギー変化はゼロであるので、 $B = -A$ である。これに式 (3) のエントロピー変化を加えると、図 6 のような自由エネルギー変化が得られる。ちなみに温度 773K、初期溶質濃度 0.014(1.4 %) において、エントロピーを見積もった。

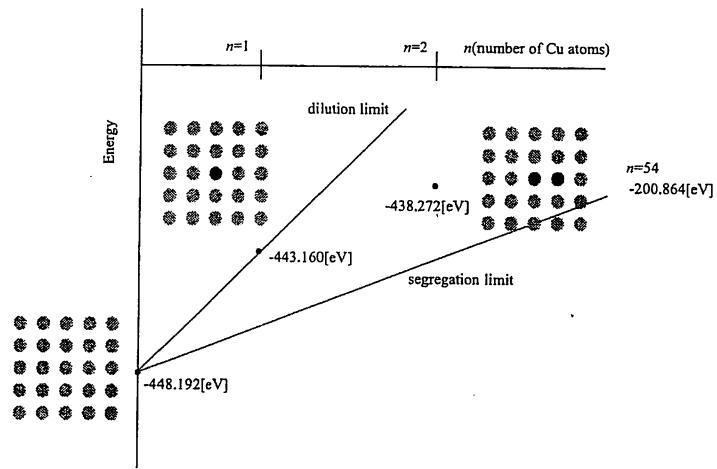


図 3: segregation limit とクラスターエネルギーの模式図

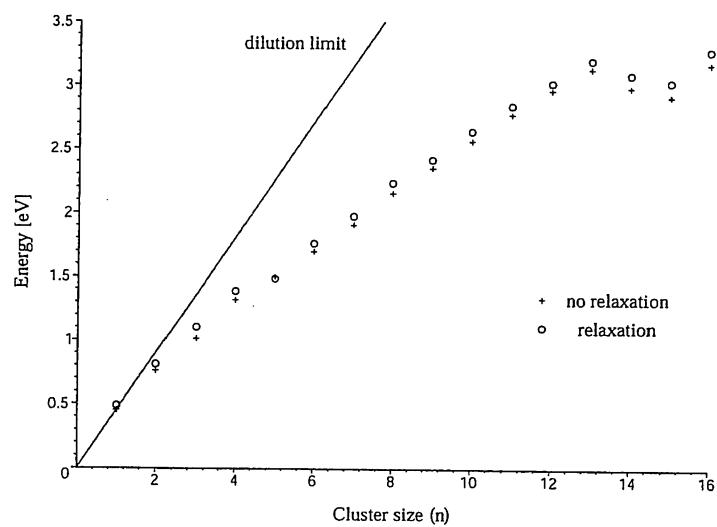


図 4: segregation limit からのクラスターエネルギー

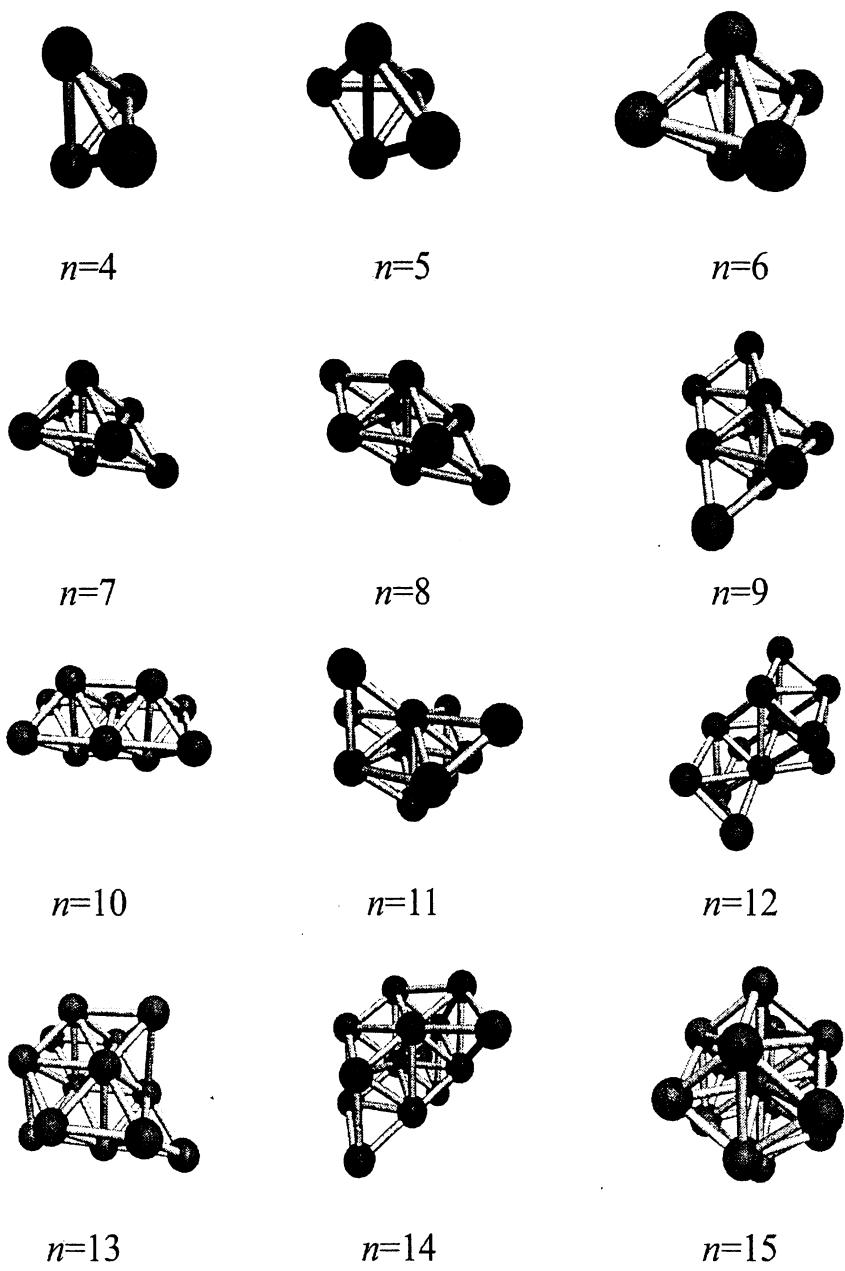


図 5: Cu クラスターの形状

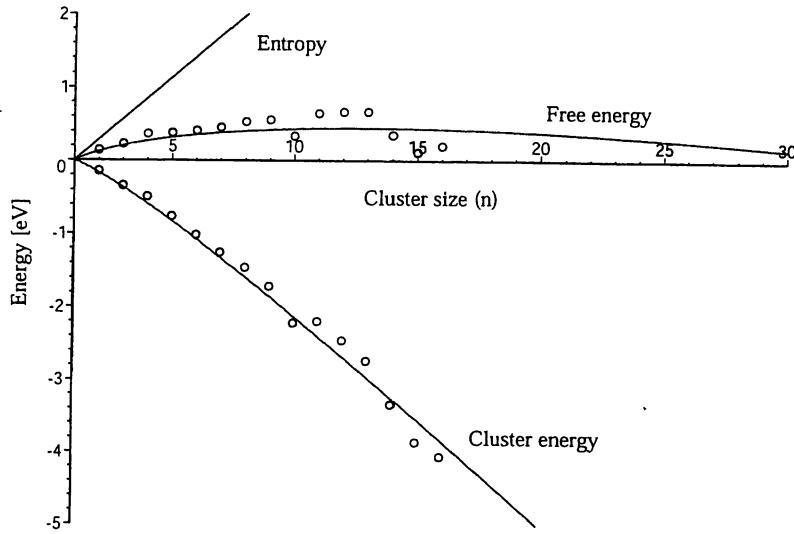


図 6: クラスターの自由エネルギー変化 (relax なし)

式(6)でフィッティングを行い、臨界サイズ、活性化エネルギー、界面エネルギーを求めた。その結果が表2である。表2によると、臨界核のサイズは13原子であり、活性化エネルギーは0.44[eV]であった。フィッティングの曲線は平均的なものであるので、正確に求めるならばプロットを見る必要がある。そのとき、臨界核のサイズは13原子、活性化エネルギーは0.67[eV]である。古典的な取り扱い[8]によって求めた臨界サイズ13原子、活性化エネルギー0.6[eV]に非常に近い。またフィッティングにより求めた平均的な界面エネルギーは0.25[J/m²]であり、{011}の界面エネルギーに近い。これはFe-Cu系においては{011}を多くもつクラスターを生成することにより界面エネルギーを低くしているということを示している。実際、図5のクラスターの形状からも確かめることができる。特にn=15のとき ΔG が小さくなっている。しかし、原子数が異なると同じ方位の界面でクラスターを形成することはできないので、図6のようにプロットがばらつく。よって核の大きさによる界面エネルギーのばらつきはクラスターの大きさによるものと形状によるものとが存在する。またプロットがばらつく別の原因として、格子緩和を行っていないことによる余分に考慮された歪エネルギーの差によるものもあると考えられる。

3.4 relaxあり

次に体積、原子位置とともにrelaxさせることによってクラスター析出による自由エネルギー変化にどのような影響を与えるかを調べた。計算条件、ク

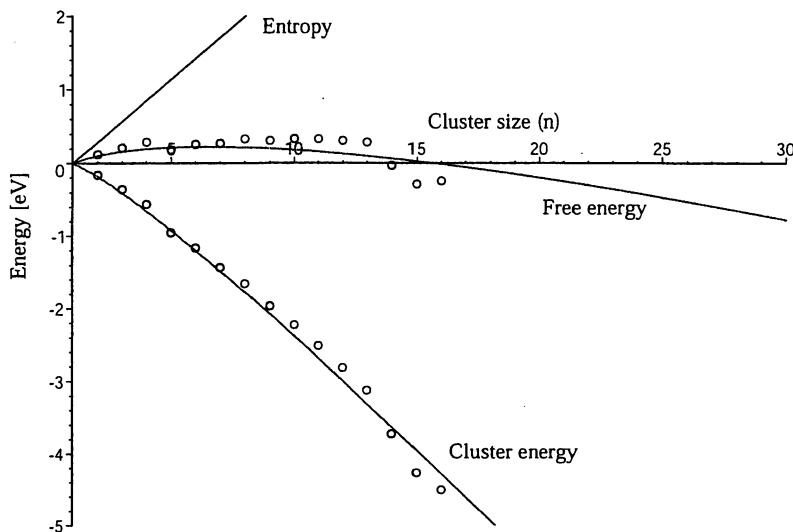


図 7: クラスターの自由エネルギー変化 (relax あり)

ラスターの形状は格子緩和なしの時と同じである。結果を図 7、表 2 に示す。臨界サイズは 6 原子であり、活性化エネルギーは 0.22[eV]、平均的な界面エネルギーは 0.28[J/m²] であった。プロットをみると臨界核のサイズは 10 原子、活性化エネルギーは 0.33[eV] である。格子緩和なしの場合と比較すると、余分に考慮していた歪エネルギーが減少することによりプロットのばらつきは小さくなった。また、臨界核のサイズや活性化エネルギーは小さくなった。これは $n = 1$ のときの界面エネルギーと歪エネルギーの和、つまり dilution limit が relax なしの時の 0.45[eV] から 0.47[eV] に増加したことによる。ベッカーのモデルの考え方を使うと $n = 1$ のときの界面エネルギーが大きいほど異種原子間の結合エネルギーの segregation limit からの差 Δe は大きくなる。 $n = 1$ のとき異種原子間のボンドの数は最も多く、 n が増加するにつれて減少しエンタルピー変化として現れる。よって Δe 、言い換えると界面エネルギーと歪エネルギーの和が大きいほど臨界核や活性化エネルギーが小さくなると考えられる。

4 結論

第一原理計算より析出核生成の際の自由エネルギー変化を予測する手法を確立することができた。また界面エネルギーは粒子の大きさや方位に依存するものであり、第一原理計算によって正確に計算するためには、relax させることが必要である。Fe-Cu 系では {011} が最も安定であり、Cu 原子は {011} が多くなるように析出する。臨界核のサイズは 10 原子、活性化エネルギーは

表 2: 臨界サイズ n^* 、活性化エネルギー G^* 、界面エネルギー σ

		$A[\text{eV}]$	n^*	$G^*[\text{eV}]$	$\sigma[\text{J/m}^2]$
relax なし	fitting	-0.40	13	0.44	0.25
	plot		13	0.67	
relax あり	fitting	-0.44	7	0.24	0.28
	plot		10	0.33	

0.33[eV]、界面エネルギーは 0.28[J/m²] である。また界面エネルギーと歪エネルギーの和が大きい系が臨界核、活性化エネルギーが小さくなる。

参考文献

- [1] FIM
- [2] Fe-Cu
- [3] T.Kamijo and H.Fukutomi,*Phil.Mag.A*,**48**,685-693(1983)
- [4] G.Krasse and J.Hafner,*Phys.Rev.B*,**47**,558-561(1993)
- [5] G.Krasse and J.Furthmüller,*Phys.Rev.B*,**54**,11169-11186(1996)
- [6] D.Vanderbilt,*Phys.Rev.B*,**41**,7892-7895(1990)
- [7] J.P.Perdew and Y.Wang,*Phys.Rev.B*,**45**,13244-13249(1992)
- [8] goodman

Fe-Cu 合金の Cu クラスターの第一原理計算

世古 敦人

1. 緒言

極低炭素鋼に Cu を添加し Cu の析出硬化を利用した Cu 添加極低炭素鋼板は高強度と高 r 値（ランクフォード値）を併せ持つ高張力板として注目されている。また Fe-Cu 合金を時効すると Cu 析出の初期の段階に強度が変化する。これは非常に微細な Cu 粒子が生成しているためであり、平衡相 ϵ -Cu(fcc 構造)の前に準安定な bcc 構造をとることが明らかにされている。そして bcc 構造の Cu 粒子は臨界半径に達すると bcc 構造から fcc 構造に相変態して平衡相の ϵ -Cu になる。この Cu 粒子を精密に制御して強度などの特性を向上させるためには界面エネルギーや歪エネルギーを求めることが必要不可欠となる。

2. 研究手法・結果

第一原理計算プログラムには VASP(by G.Kresse and J.Furthmüller)を用いた。

まず強磁性 bcc-Fe において、計算精度と計算時間に大きく影響する k 点の最適な条件を考察した。1 原子を対象に計算を行った。カットオフエネルギー 237.51[eV]、LDA (Local Density Approximation) を用いた。収束判定には系の自由エネルギーを用いた。結果は Table.1, Fig.1 に示した。k 点数が $12 \times 12 \times 12$ 程度で自由エネルギーは収束しており、この程度で十分であると考えられる。

次に Fe と Cu の基底状態の構造を調べる必要がある。1 原子を対象に計算を行った。ここで LDA と GGA(Generalized Gradient Approximation)(Perdew-Wang91)の比較も行った。カットオフエネルギーは Fe 237.51[eV]、Cu 233.78 [eV]、k 点は $12 \times 12 \times 12$ とした。Fe の結果を Fig.2, Table 2(LDA), Table 3(GGA)、Cu の結果を Fig.3, Table 4(LDA), Table 5(GGA)に示した。また格子定数の結果を Table 6(LDA), Table 7(GGA)に示した。

Fe において LDA と GGA を用いた計算結果はほぼ一致していた。Fig.2 より Fe の最安定な構造は強磁性 bcc 構造であることが分かる。また平衡格子定数の計算結果 2.871 \AA は実験値 2.8664 \AA と非常によく一致していた。

Cu において LDA と GGA を用いた計算結果を比較すると、エネルギー、平衡格子定数ともに不一致であった。Fig.3 より Cu の最安定な構造は強磁性 fcc 構造であることが分かる。fcc 構造の平衡格子定数は LDA を用いると 3.533 \AA 、GGA を用いると 3.649 \AA であった。実験値は 3.6135 \AA である。bcc 構造の平衡格子定数は LDA を用いると 2.810 \AA 、GGA を用いると 2.900 \AA であった。過去の FP-LMTO 法を用いた計算結果^[1]によると 2.961 \AA である。このことから Fe-Cu 合金の計算を進めていく上では GGA を用いることが望ましい。

以降は GGA を用いて計算した。

bcc-Fe において原子数を増やし 1 原子あたりの total free energy を比較し、大きな系での精度を調べた。計算結果を Table.8 に示す。原子数を増やすことによる total free energy の変化は

ほとんど無く、大きな系（54 原子）においてもエネルギーを対象とした計算ではある程度信頼できる精度で計算可能であると考えられる。

次に 54 原子の bcc のセルにおいて Cu の原子数を変え、平衡格子定数、total free energy を調べた。この際、relax は考慮しなかった。Fig4,Table.9,10 に示した。bcc-Cu54 原子の最安定構造の total free energy は-202.85(eV)と推測できる。よって混合のエンタルピー変化は 0.501(eV/cell)である。

[1] Harry & Bacon, Acta Mat. 50(2002)195-208

Table.1 k-points dependency of free energy

k-points	Irreducible points	Free energy(eV)
$4 \times 4 \times 4$	6	-8.294618
$6 \times 6 \times 6$	14	-8.338658
$8 \times 8 \times 8$	26	-8.369636
$10 \times 10 \times 10$	44	-8.368016
$12 \times 12 \times 12$	68	-8.366882
$14 \times 14 \times 14$	100	-8.366269
$16 \times 16 \times 16$	140	-8.366494

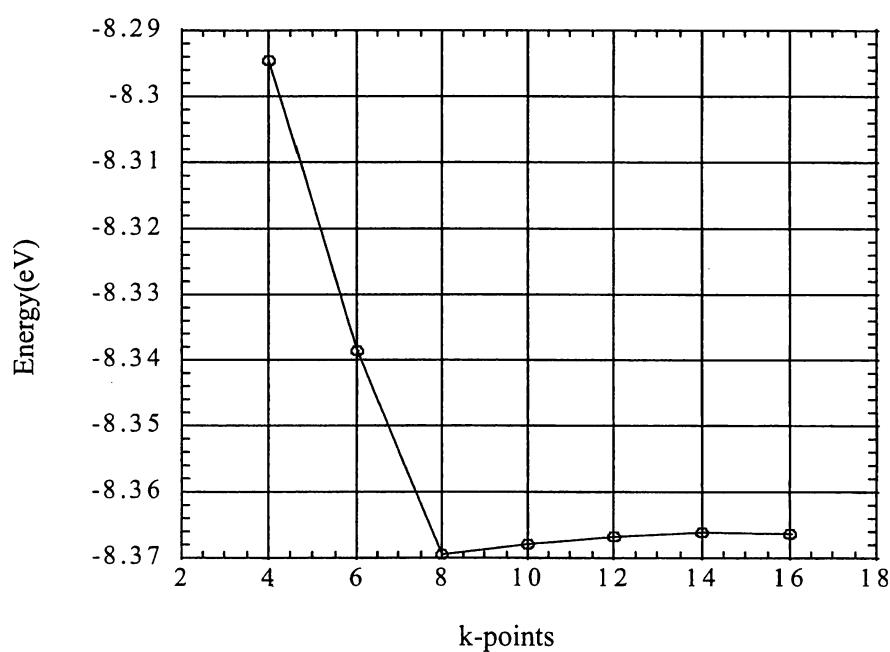


Fig.1 k-points dependency of free energy

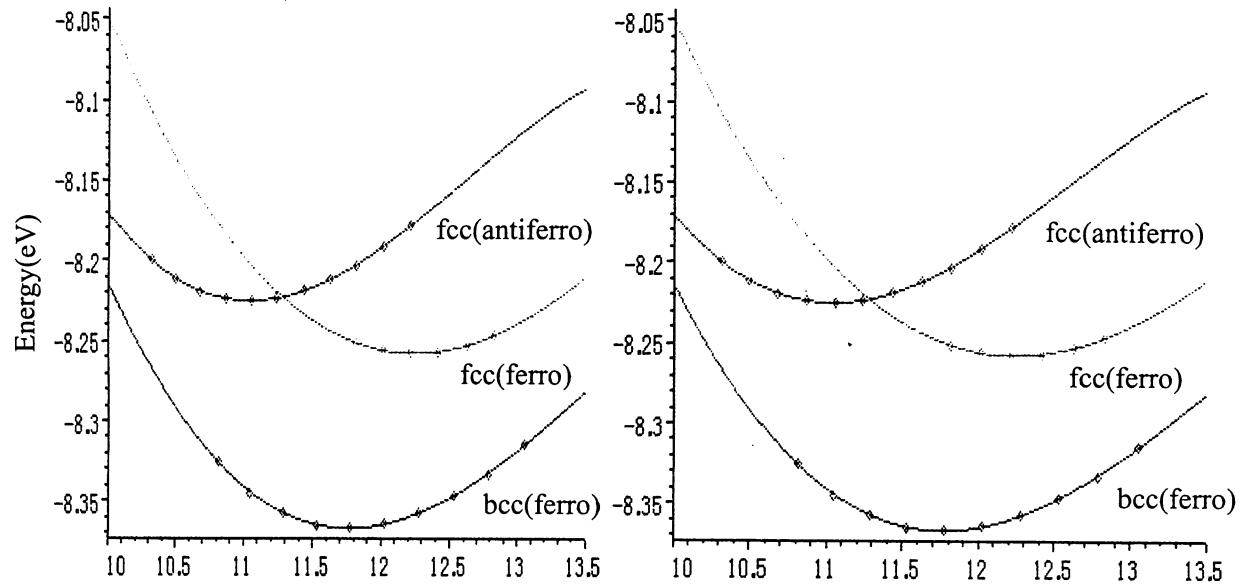


Fig.2 Calculated phase diagram of iron

Table.2 Free energy of iron (LDA)

bcc(ferro)	fcc(antiferro)	fcc(ferro)			
Lattice Constant(Å)	total free energ	Lattice Constant(Å)	total free energ	Lattice Constant(Å)	total free energ
2.7864	-8.325469	3.456	-8.19964875	3.616	-8.25127875
2.8064	-8.345062	3.476	-8.2113225	3.636	-8.25600975
2.8264	-8.357752	3.496	-8.21948525	3.656	-8.25778725
2.8464	-8.365016	3.516	-8.22379525	3.676	-8.25664175
2.8664	-8.366882	3.536	-8.22509825	3.696	-8.25303975
2.8864	-8.364784	3.556	-8.22341375	3.716	-8.2464995
2.9064	-8.35737	3.576	-8.2189245		
2.9264	-8.347056	3.596	-8.21187075		
2.9464	-8.332993	3.616	-8.20291375		
2.9664	-8.314518	3.636	-8.19160075		
		3.656	-8.17816825		

Table.3 Free energy of iron (GGA)

bcc(ferro)		fcc(antiferro)		fcc(ferro)	
lattice Constant(Å)	total free energy	lattice Constant(Å)	total free energy	lattice Constant(Å)	total free energy
2.7864	-8.325475	3.456	-8.19964375	3.616	-8.25128925
2.8064	-8.345065	3.476	-8.2112875	3.636	-8.256016
2.8264	-8.357797	3.496	-8.21946625	3.656	-8.257789
2.8464	-8.365035	3.516	-8.22379525	3.676	-8.2566425
2.8664	-8.366879	3.536	-8.22509825	3.696	-8.25304075
2.8864	-8.36478	3.556	-8.22341375	3.716	-8.24650025
2.9064	-8.357377	3.576	-8.2189245		
2.9264	-8.347064	3.596	-8.21187775		
2.9464	-8.333	3.616	-8.2029025		
2.9664	-8.314579	3.636	-8.19158925		
		3.656	-8.17816825		

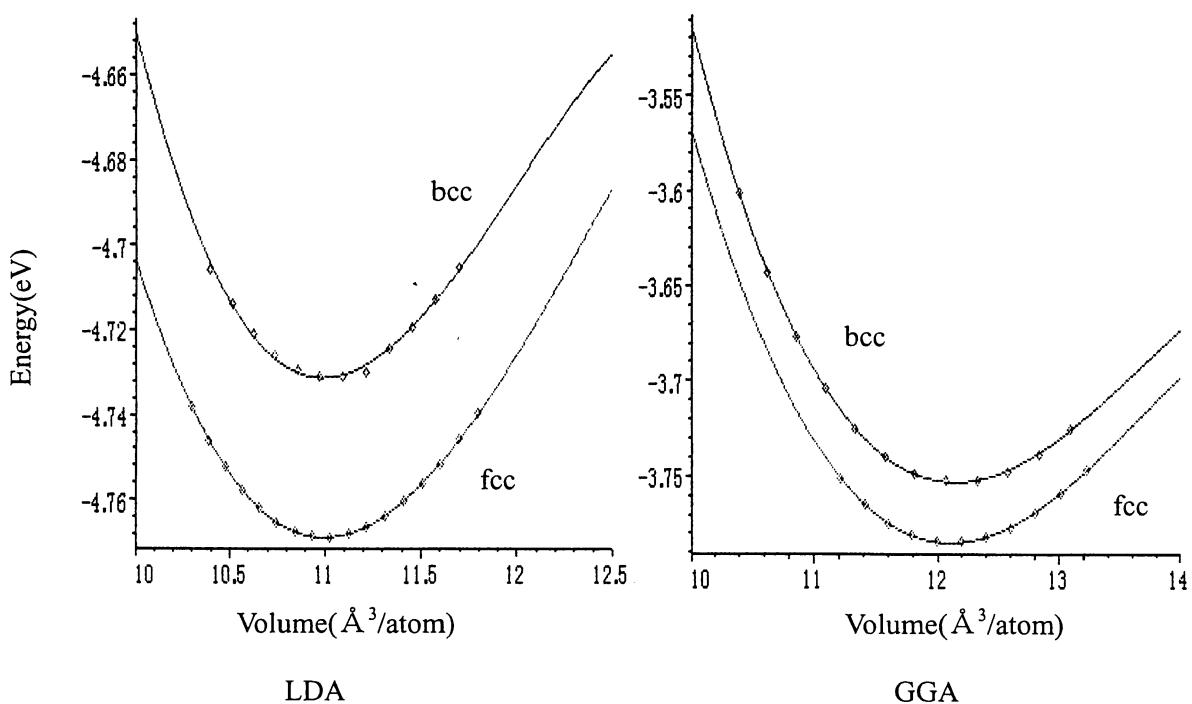


Fig.3 Calculated phase diagram of copper

Table.4 Free energy of copper (LDA)

bcc		fcc	
Lattice Constant(Å)	total free energy	Lattice Constant(Å)	total free energ
2.75	-4.705745	3.4535	-4.73819
2.76	-4.714093	3.4635	-4.746016
2.77	-4.721184	3.4735	-4.752401
2.78	-4.726216	3.4835	-4.757844
2.79	-4.729596	3.4935	-4.761984
2.8	-4.730991	3.5035	-4.765249
2.81	-4.731098	3.5135	-4.767559
2.82	-4.730282	3.5235	-4.76848
2.84	-4.724445	3.5335	-4.768897
2.85	-4.719421	3.5435	-4.767986
2.86	-4.71312	3.5535	-4.766331
2.87	-4.705237	3.5635	-4.763922
		3.5735	-4.760452
		3.5835	-4.756531
		3.5935	-4.751593
		3.6035	-4.745992
		3.6135	-4.73963

Table.5 Free energy of copper (GGA)

bcc		fcc	
Lattice Constant(Å)	total free energy	Lattice Constant(Å)	total free energ
2.75	-3.602188	3.5535	-3.751395
2.77	-3.643601	3.5735	-3.764845
2.79	-3.677523	3.5935	-3.774683
2.81	-3.704411	3.6135	-3.781084
2.83	-3.72503	3.6335	-3.784288
2.85	-3.739646	3.6535	-3.784556
2.87	-3.748816	3.6735	-3.78204
2.89	-3.752973	3.6935	-3.776857
2.91	-3.752412	3.7135	-3.76916
2.93	-3.747542	3.7335	-3.759259
2.95	-3.738873	3.7535	-3.747243

Table.6 Lattice constant (LDA)

			Lattice Constant(Å)	ΔE (eV)
Fe	bcc	ferro	2.87115	0
	fcc	antiferro	3.53887	0.14
		ferro	3.65921	0.11
Cu	bcc		2.80959	0.04
	fcc		3.53279	0

Table.7 Lattice constant (GGA)

			Lattice Constant(Å)	ΔE (eV)
Fe	bcc	ferro	2.87115	0
		Exp.	2.8664	
	fcc	antiferro	3.53887	0.14
		ferro	3.65921	0.11
Cu	bcc		2.90035	0.03
		Calc.*	2.961	
	fcc		3.64927	0
		Exp.	3.6135	

* Harry & Bacon, Acta Mat.,50(2002)195-208 FP-LMTO calculation

Table.8 free energy of iron per atom(Lattice constant = 2.8664Å)

原子数	total free energy	total free energy/atom
1	-8.366882	-8.366882
2	-16.735835	-8.3679175
16	-133.709059	-8.356816188
54	-451.815693	-8.366957278

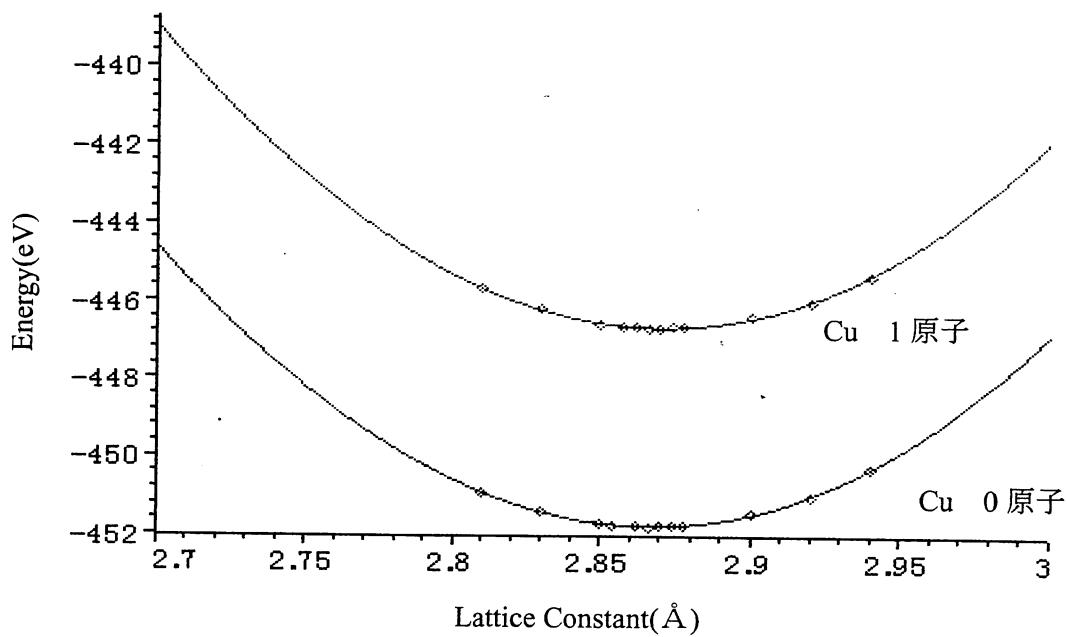


Fig.4 Cu 原子数と格子定数、エネルギー

Table.9 最安定構造の格子定数、エネルギー

Cu原子数	Lattice Constant(Å)	total free energy
0	2.86697	-451.8063359
1	2.87088	-446.7084017

Table10 Cu 原子数と格子定数、エネルギー

0原子	1原子		
Lattice Consstant(Å)	total free enery	Lattice Consstant(Å)	total free enery
2.81	-450.936572	2.81	-445.692044
2.83	-451.417791	2.83	-446.222251
2.85	-451.756616	2.85	-446.610595
2.854	-451.774504	2.858	-446.690526
2.862	-451.805396	2.862	-446.68854
2.866	-451.815693	2.866	-446.7081
2.87	-451.811383	2.87	-446.712867
2.874	-451.781073	2.874	-446.691578
2.878	-451.781729	2.878	-446.700943
2.9	-451.456998	2.9	-446.420079
2.92	-451.050363	2.92	-446.041005
2.94	-450.34398	2.94	-445.359471

Fe-Cu-Ni 系における Cu 析出自由エネルギー変化の第一原理計算

小田垣夏樹

2003 年 4 月 10 日

概 要

過飽和 α -Fe 中からの Cu 析出においては、平衡相 ε -Cu の出現前に準安定な bcc 構造の Cu 粒子が存在する。また、Cu 添加極低炭素鋼に微量の Ni を添加することにより Cu クラスターの形成が著しく促進されることが知られている。Fe-Cu-Ni 系の Cu クラスターの析出自由エネルギー曲線を理論計算によって求めたところ、活性化エネルギーは $\Delta G = 0.31\text{eV}$ 、臨界サイズは $n = 4$ 原子であり、とともに Fe-Cu 二元系で同様の計算手法によって得られた値よりも低い値であった。これは Ni 添加によるクラスターエンタルピーの低下、クラスター形成の配置のエントロピー差の減少という二つの寄与によるものである。

目 次

1 緒言	3
2 計算方法	4
2.1 析出の自由エネルギー変化の表式	4
2.2 エンタルピー項の計算	5
2.3 エントロピーの表し方	7
2.3.1 場合の数からの導出（二元系）	7
2.3.2 場合の数からの導出（三元系）	7
2.4 密度汎関数法によるクラスターエネルギーの計算	9
3 計算結果	11
3.1 クラスターの形状	11
3.2 析出の自由エネルギー変化	14
4 考察	16
4.1 クラスター中の Ni 位置	16
4.2 第三元素添加によるエントロピー差の変化	19
4.3 Ni 添加による析出の促進	20
5 総括	22

1 緒言

極低炭素鋼 (Interstitial Free Steel) に 1-2% の Cu を添加し Cu の析出硬化を利用した Cu 添加極低炭素鋼は高強度と高 r 値を併せ持つ高張力鋼板として近年注目されている。 r 値 (ランクフォード値) とは、プレス成形などで鋼板に歪みを加えた場合に生ずる板幅方向と板厚方向の歪みの比であり、これが大きい程成形性、特に深絞り成形性が高い。

Fe-Cu 二元系状態図 [3] を図 1.1 に示す。過飽和 α -Fe 中からの Cu 析出においては、平衡相 ε -Cu の出現前に準安定な bcc 構造の Cu 粒子が存在する。bcc-Cu は臨界半径に達すると bcc から fcc に相変態して平衡相 ε -Cu になる。 ε -Cu のクラスターは Cu 原子 10 個程度からなると推定され、700K 1ks の時効で生成する [4]。析出初期のクラスターは球状である [5]。

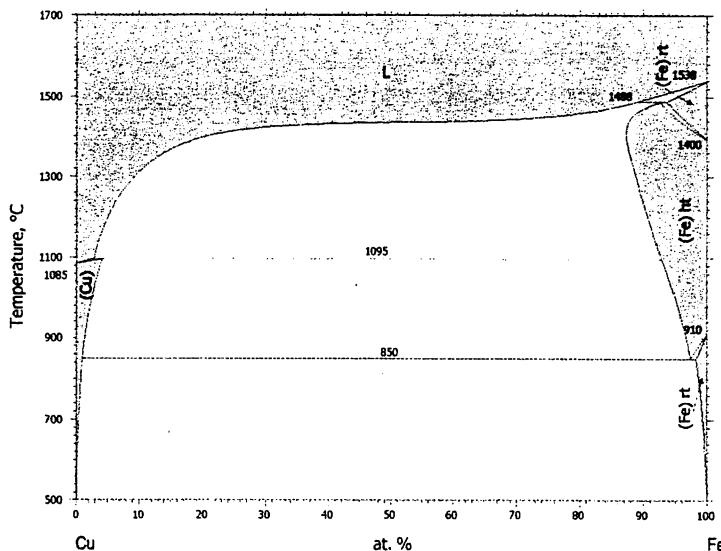


図 1.1: Fe-Cu 二元系状態図

Cu 添加極低炭素鋼に微量の Ni を添加することにより Cu クラスターの形成が著しく促進される [6]。これは Ni 添加によって Cu リッチクラスターがより高密度に形成されるためである。時効後期には Cu リッチクラスターの周囲に Ni 原子が偏析している様子が観察されている。

また、時効初期の微小な Ni クラスターが Cu 原子をトラップして Cu リッチクラスターが形成され、さらに Cu リッチクラスターの成長とともに

に Ni 原子がクラスター内から排斥され母相との界面に偏析するというシミュレーション結果も報告されている [7].

以上のことから Ni の Fe-Cu 系への添加により析出の活性化エネルギーが低下すると予想できる. 本研究では Fe-Cu-Ni 系の析出自由エネルギー曲線を理論計算によって求め, Cu 核生成挙動への Ni の寄与を評価することを目的とした.

2 計算方法

2.1 析出の自由エネルギー変化の表式

計算手法は Fe-Cu 二元系での計算 [8] にならった. 古典的核生成理論の一般的な式

$$\Delta G = \Delta G_V + \sigma \quad (1)$$

を考える. 但し ΔG_V はバルクの熱力学的な駆動力, σ はバルクの母相/析出物間の界面エネルギーであり, 歪みエネルギーは無視している. クラスターを半径 r の球とみなし, クラスター単位体積あたりの駆動力, 及び単位面積あたりの界面エネルギーを一定とすると ΔG は図 2.1 のように r の関数として描ける.

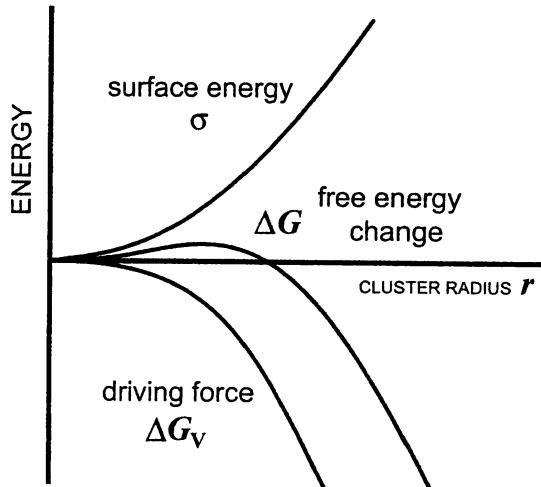


図 2.1: 析出の自由エネルギー変化の取り扱い (1)

(1) 式の駆動力の項をバルクのエンタルピー変化 ΔH_V とエントロピー項 $-T\Delta S_V$ に分解して式変形をすると

$$\Delta G(n) = (\Delta H_V + \sigma) - T\Delta S_V(n) \quad (2)$$

を得る。但し n はクラスターの大きさ（原子数）である。各項はクラスター毎に個別に計算される値である。

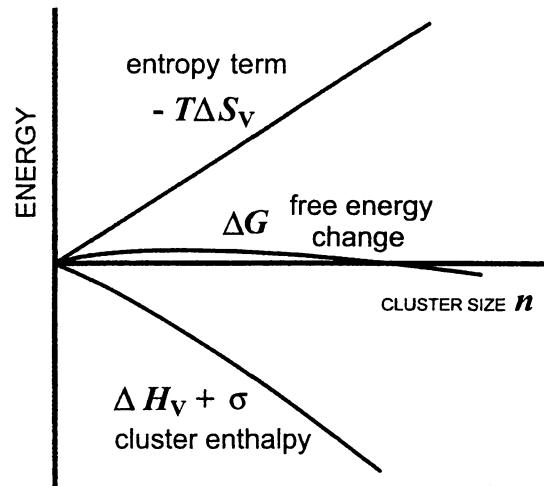


図 2.2: 析出の自由エネルギー変化の取り扱い (2)

2.2 エンタルピー項の計算

(2) 式の右辺第一項は密度汎関数法 [11][12] によって値を求めることができる。図 2.3 は segregation limit を基準に Fe-Cu 二元系でのクラスターエネルギーをプロットしたものである [8]。図 2.3 中の直線は、原点と一原子のときのクラスターエネルギーとを結んだものであり、dilution limit に相当する。(2) 式のエンタルピー変化は dilution limit との差であるので、図 2.3 の直線とプロットの差に相当する。

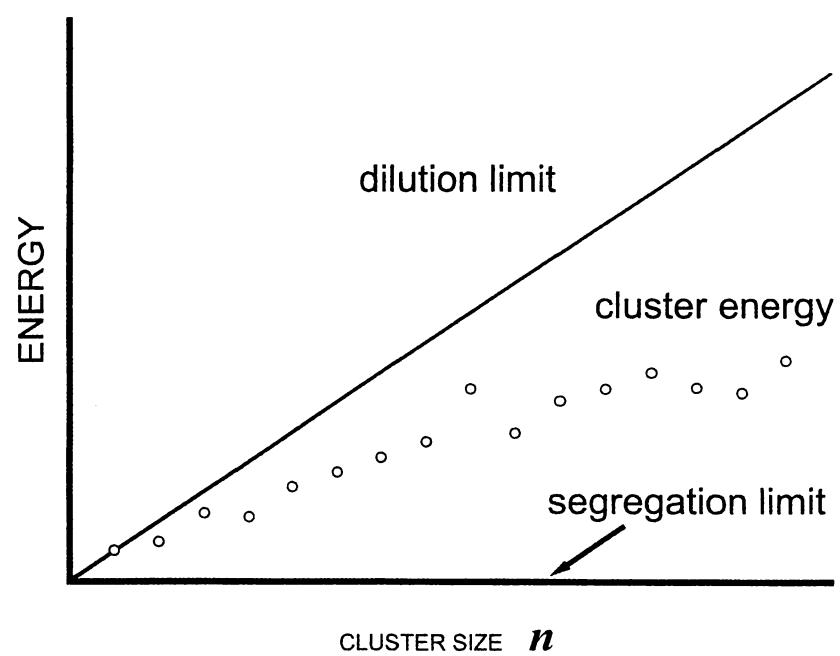
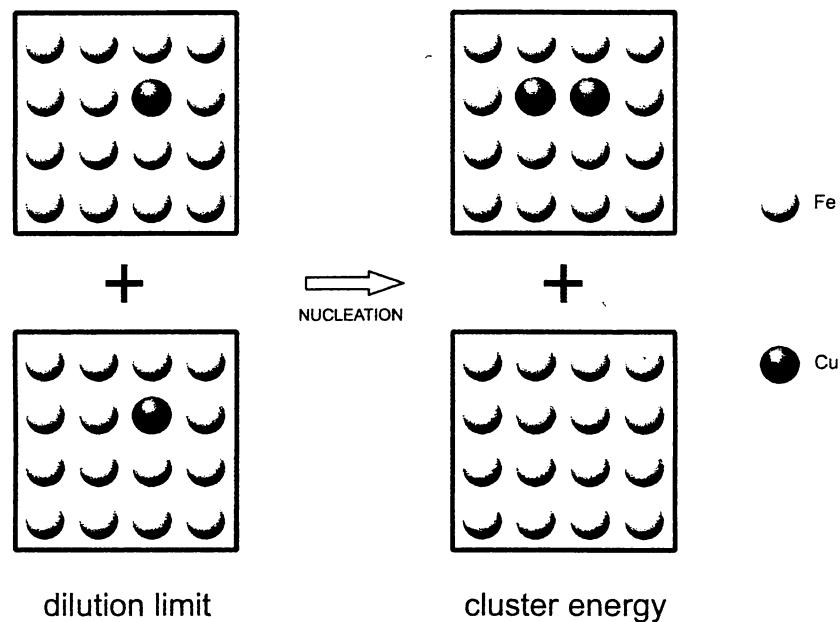


図 2.3: 二元系におけるエンタルピー項の計算

2.3 エントロピーの表し方

2.3.1 場合の数からの導出（二元系）

核生成前後の配置の場合の数からエントロピー変化の導出を考える。二元系においてクラスターサイズを n 原子、溶質濃度を x とおく。核生成に関わる領域 M を $M = n/x$ 原子と定義する。溶質原子の数は Mx 、母相原子の数は $M(1-x)$ である。よって核生成前の場合数 W_1 は

$$W_1 = \frac{M!}{(Mx)![M(1-x)]!} \quad (3)$$

である。一方核生成後の場合の数 W_2 はクラスター 1 個と Fe 原子 $M(1-x)$ 個の配置を考えて

$$W_2 = \frac{[M(1-x)+1]!}{[M(1-x)]!} \quad (4)$$

である。クラスター内部はすべて Cu 原子なので場合の数は発生しない。配置のエントロピーの定義より

$$\begin{aligned} \Delta S_V &= k_B(\ln W_2 - \ln W_1) \\ &= k_B \ln \frac{[M(1-x)+1]!(Mx)!}{M!} \end{aligned} \quad (5)$$

を得る。式中 k_B は Boltzmann 定数である。溶質が希薄かつ M が大きい極限ではこの式は二元系理想溶体での近似式 [9]

$$\Delta S_V = k_B(n-1) \ln(x) \quad (6)$$

と一致する。(6) 式は理想溶体の混合の自由エネルギーからエントロピー変化の式を導き、クラスターの組成を 1 としたときの極限である。

2.3.2 場合の数からの導出（三元系）

本研究で取り扱うのは Fe-Cu-Ni 三元系であるので、使用するモデルに即して場合の数から三元系でのエントロピー変化を導いた。 n 個の Cu 原子からなる Cu クラスターに Ni 原子が一原子含まれるモデルを考える。溶質濃度をそれぞれ x_{Cu} 、 x_{Ni} とおき、先程と同様に核生成に関わる領域 M を $M = n/x_{\text{Cu}}$ 原子と定義する。系の Cu 原子は $n = Mx_{\text{Cu}}$ 個、Ni 原子は Mx_{Ni} 個、Fe 原子は $M(1-x_{\text{Cu}}-x_{\text{Ni}})$ 個である。従って核生成前の場合数 W_1 は

$$W_1 = \frac{M!}{(Mx_{\text{Cu}})!(Mx_{\text{Ni}})![M(1-x_{\text{Cu}}-x_{\text{Ni}})]!} \quad (7)$$

である。一方核生成後の場合の数 W_2 は、クラスター 1 個、Fe 原子 $M(1 - x_{\text{Cu}} - x_{\text{Ni}})$ 個、Ni 原子 $Mx_{\text{Ni}} - 1$ 個の配置、さらにクラスターに含まれる Ni 原子が n 箇所に配置できることを考慮すると

$$W_2 = \frac{[M(1 - x_{\text{Cu}})]!}{(Mx_{\text{Ni}} - 1)![M(1 - x_{\text{Cu}} - x_{\text{Ni}})]!} \cdot n \quad (8)$$

となる。よって

$$\begin{aligned} \Delta S_V &= k_B [\ln(W_2) - \ln(W_1)] \\ &= k_B \ln \left(\frac{[M(1 - x_{\text{Cu}})]!(Mx_{\text{Cu}})!}{M!} \cdot Mx_{\text{Ni}} \cdot n \right) \end{aligned} \quad (9)$$

である。(5) 式と (9) 式を比較すると、(9) 式の最後の二項は Ni を添加したことによって由来する項であると言える。

Cu が希薄かつ M が大きい極限を考えると、(10) 式を得る。(10) 式は (6) 式の右辺に (9) 式の Ni に由来する項を加えた形をしている。

$$\Delta S_V = k_B \left\{ (n - 1) \ln(x_{\text{Cu}}) + \ln \frac{x_{\text{Ni}}}{x_{\text{Cu}}} (n - 1) + \ln(n) \right\} \quad (10)$$

2.4 密度汎関数法によるクラスターエネルギーの計算

計算は密度汎関数法 [11][12] を用いた平面波-擬ポテンシャル法電子構造計算プログラムである VASP(Vienna Ab initio Simulation Package)[13][14] を用いた。この手法では一電子方程式を解く際に、三次元周期的境界条件を満たす平面波の基底関数を用いて電子被占有の軌道を展開する。そしてその波動関数をもとに一電子方程式を解くことにより電子状態を求める。交換相関項は GGA(Generalized Gradient Approximation)[16] を用いた。また、ウルトラソフト型の擬ポテンシャル [15] を用い、ブリルアンゾーン内の積分は、格子定数を求める計算では $9 \times 9 \times 9$ のメッシュ状の点を用いて計算を行った。54 原子のスーパーセルではメッシュを $3 \times 3 \times 3$ 、128 原子のスーパーセルでは $2 \times 2 \times 2$ とした（表 1）。なおカットオフエネルギーは 241.622eV とし、セルの格子定数は primitive cell で計算して求めた値（表 2）を用い、スピン考慮のもとで計算を行った。

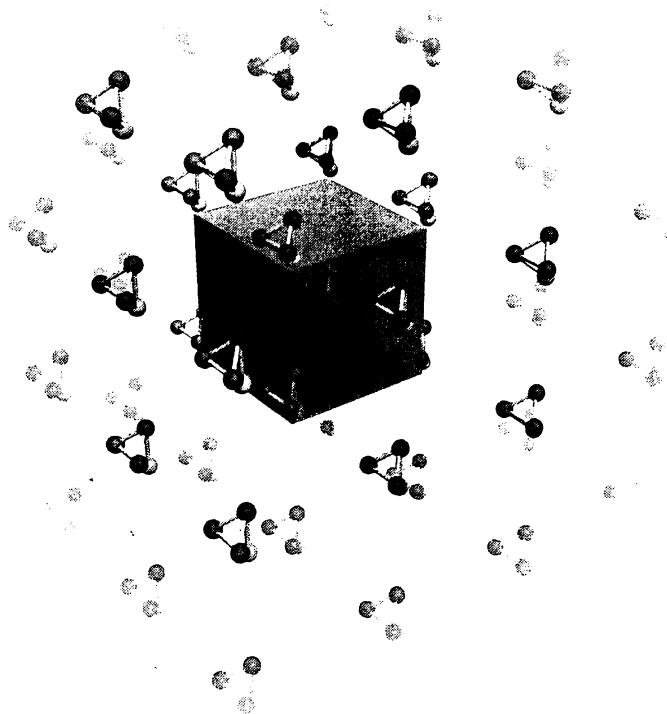


図 2.4: 周期的境界条件におけるクラスターエネルギーの計算

表 1: 計算条件

Calculation	Cell Size (in atoms)	K Point Mesh
Lattice Constant	2	$9 \times 9 \times 9$
Cluster Energy	$n = 2 \sim 9$	$3 \times 3 \times 3$
	$n = 9 \sim 15$	$2 \times 2 \times 2$
Interaction	2	$9 \times 9 \times 9$

表 2: 格子定数の計算値

System	計算値 (\AA)	文献値 (\AA)	
bcc-Fe	2.85	2.8664	exp.
bcc-Cu	2.90	2.9610	calc.[1]
		2.90	calc.[2]
bcc-Ni	2.82		

3 計算結果

3.1 クラスターの形状

クラスターの形状は Fe-Cu 二元系での同様の手法による析出自由エネルギーの計算 [8] で求められているエネルギーが最も低いものを採用した。核生成のモデルとして、Ni 一原子に Cu 原子が加わっていくと考え、クラスターの中の一原子を Ni に置換した。Ni をクラスター内の各置換サイトに入れ、最も低いエネルギーをそのクラスターサイズでのクラスターエネルギーとした。採用したクラスターの形状及び Ni 位置を図 3.2 と図 3.3 に示した。また、計算資源の節約のためにあらかじめ 15 原子のクラスターで Ni 位置によるセルの全エネルギーを比較し、Ni がクラスター表面に位置する場合のほうが Ni がクラスターの中心に位置する場合よりも 0.4eV 程度エネルギーが低いという結果を得た。表 3 に各 Ni 位置での segregation limit からのエネルギーを示す。

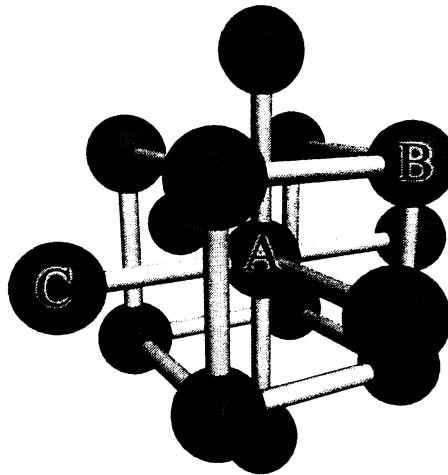


図 3.1: クラスター内の Ni 位置

表 3: Ni 位置と Segregation Limit からのクラスターエネルギーの関係

Ni Position	Energy (eV)
A	2.73
B	2.35
C	2.35

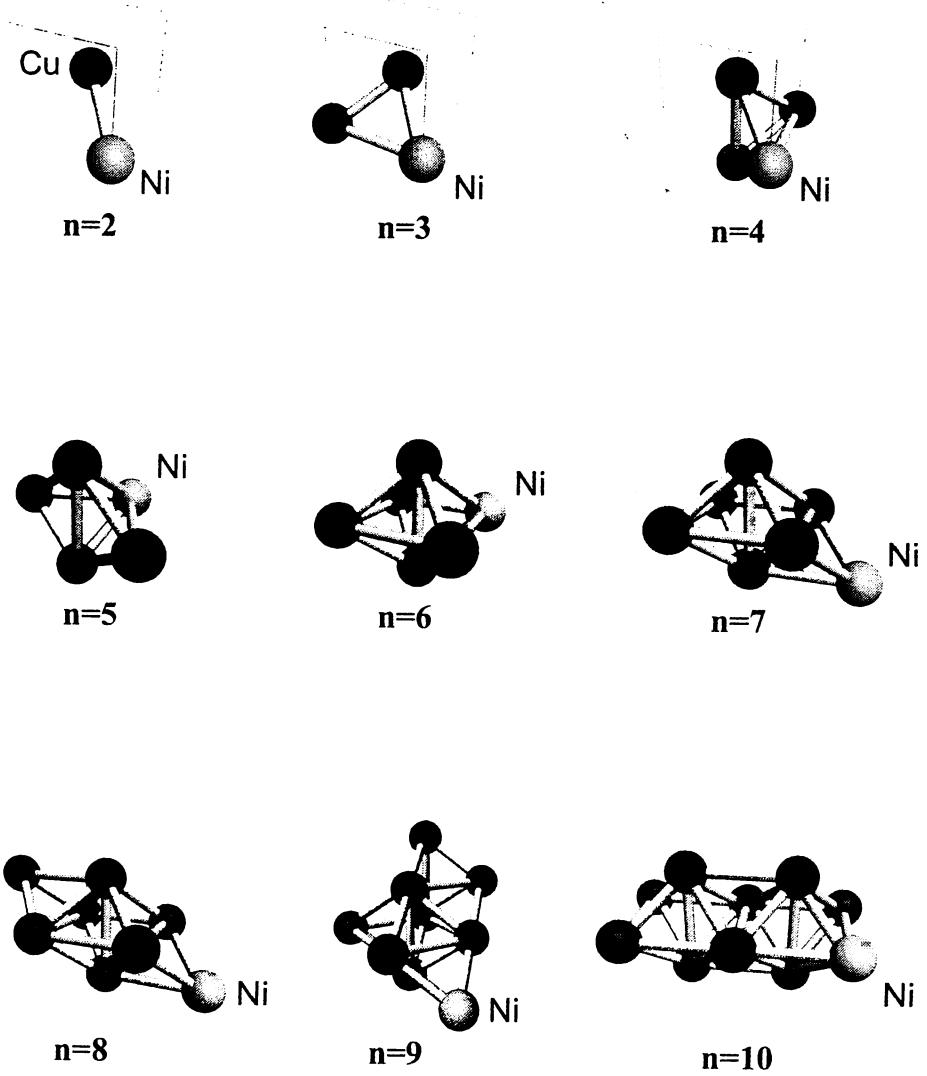
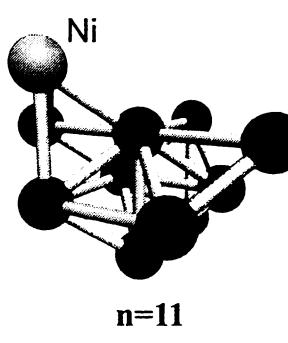
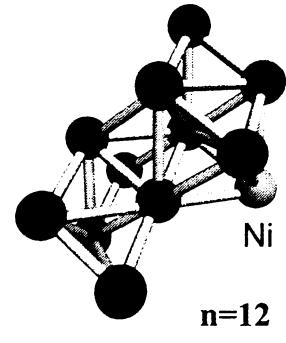


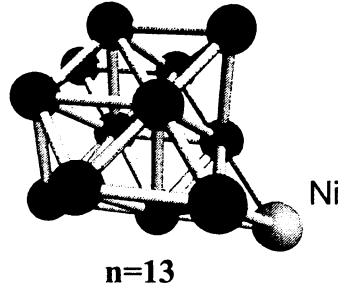
図 3.2: クラスターの形状



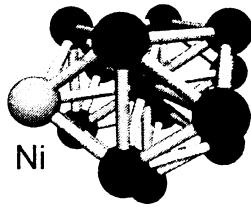
n=11



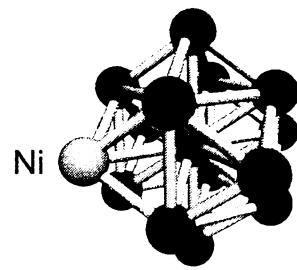
n=12



n=13



n=14



n=15

図 3.3: クラスターの形状

3.2 析出の自由エネルギー変化

密度汎関数法の計算によって求めたクラスターentalピーを segregation limit を基準にプロットした(図 3.4)。クラスターサイズ $n = 1$ で dilution limit が segregation limit より下にきているのは、Ni 原子が Fe 中に固溶している方が安定であることを示している。 $n = 2$ 以降は Cu 原子が加わっていくことにより系は相分離したほうが安定になる。

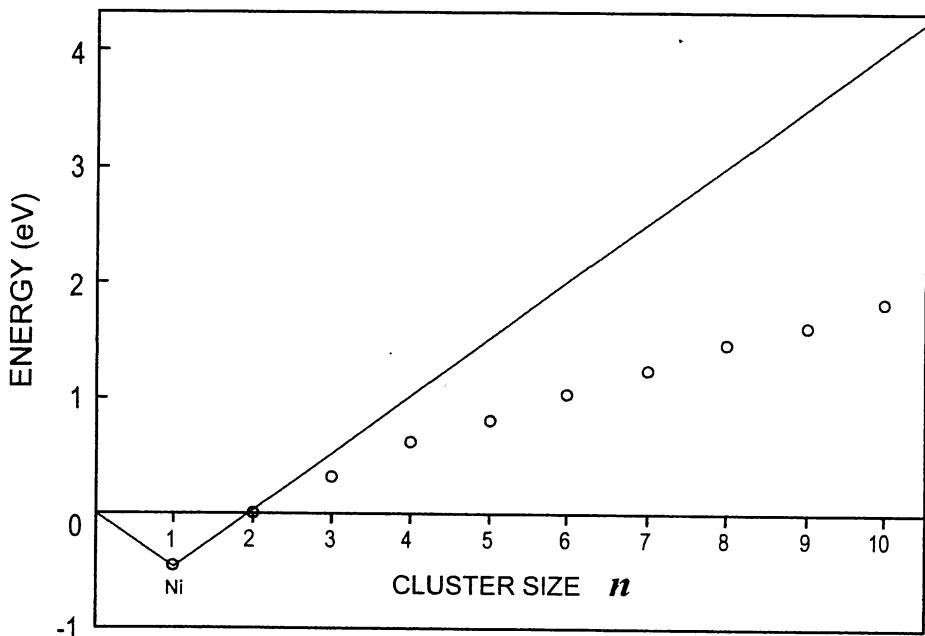


図 3.4: Fe-Cu-Ni 三元系のクラスターentalピー

entalピー項 $\Delta H_V + \sigma$, 式(10)から計算したエントロピー項 $-T\Delta S_V$, およびそれらの和である析出自由エネルギー ΔG の温度 500 °Cにおけるプロットを示す(図 3.5)。entalピー変化は界面エネルギーが一定であり異方性がないとすると, 次式のようにかける(後述)。

$$\begin{aligned}\Delta H_V + \sigma &= An + Bn^{2/3} \\ &= A(n + n^{2/3})\end{aligned}\quad (11)$$

A , B は定数である。 $n = 1$ のとき自由エネルギー変化はゼロであるので $B = -A$ とした。しかし, 用いたモデルでは $n = 1$ は Ni 一原子, $n = 2$

以降に Cu 原子がクラスターに付加していくと考えるので、Cu 添加によるエンタルピー変化は $n = 2$ 以降である。そこで図 3.5 中の $n = 2$ のデータを通るように (11) 式を平行移動しフィッティングを行った。また、(10) 式はクラスターサイズが小さいときには直線ではなくなる（後述）。そこでクラスターサイズが小さい領域では大きい領域から直線を外挿した。

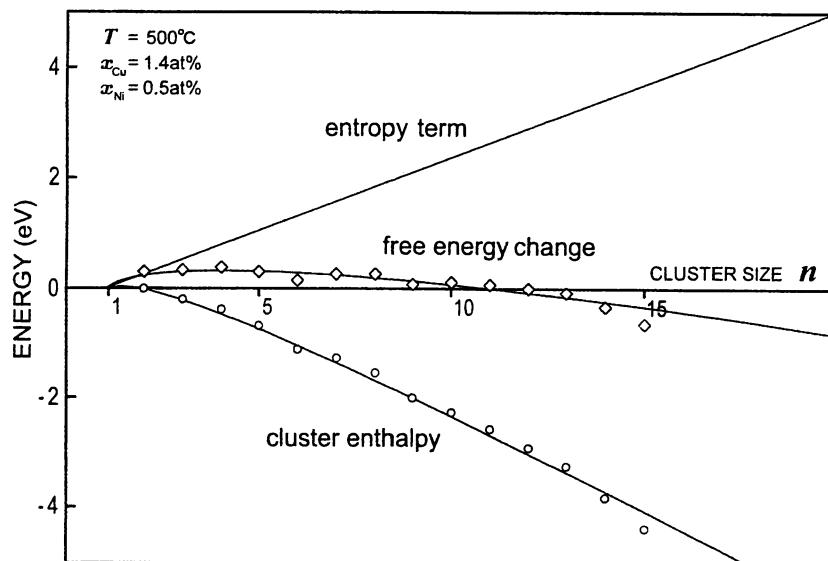


図 3.5: Fe-Cu-Ni 三元系の析出自由エネルギー変化

図 3.5 のフィッティング曲線から計算された活性化工エネルギー、および臨界核のサイズは二元系と比較すると、ともに低い値であった（表 4）。表中 A はエンタルピー項のフィッティングに用いた係数である。

表 4: 活性化工エネルギーと臨界核の大きさの比較 ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$)

System	ΔG (eV)	n (atoms)	A (eV)
Fe-Cu binary	0.37	10	-0.40
Fe-Cu-Ni trinary	0.31	4	-0.49

4 考察

4.1 クラスター中の Ni 位置

本研究で用いた核生成モデルでは、 $n = 1$ は Ni 一原子、 $n = 2$ 以降に Cu 原子がクラスターに付加していくと考えており、Ni 原子が Cu クラスター中、或いは表面に存在するということを前提としている。しかし、Ni 原子が Cu クラスターの表面に出るという結果（図 3.2、図 3.3、表 3）から、Cu-Ni 間の結合が高く相分離の傾向が強いとも考えられ、またクラスターエネルギーのプロット図 3.4 の $n = 1$ において Ni の dilution limit が segregation limit より下にきているという結果からは Ni はクラスターから離れて母相中に固溶していたほうが安定であるとも考えられる。そこで Fe-Cu, Fe-Ni, Cu-Ni 間の第一近接の相互作用のみを考え、一般的な相互作用パラメータ Ω を次式に従って求めた。

$$\Omega = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \quad (12)$$

A, B 二原子を含む bcc のセルを考え、密度関数法で全エネルギー計算し、さらにセルに含まれる第一近接原子間の結合の数 8 で割って E_{AB} とした（図 4.1）。計算条件は表 1 に示した通りである。なお、クラスターエネルギーの計算との整合性を考え格子定数は Fe(2.85Å) で揃えた。各結合エネルギー、 Ω の値をそれぞれ表 5、表 6 に示す。

表 5: 結合エネルギーの計算値

	Energy (eV)
E_{Fe-Fe}	-2.1
E_{Cu-Cu}	-0.92
E_{Ni-Ni}	-1.3
E_{Fe-Cu}	-1.4
E_{Cu-Ni}	-1.1
E_{Fe-Ni}	-1.7

表 6: 相互作用パラメータの計算

System	Ω (eV)
Fe-Cu	5.9×10^{-2}
Cu-Ni	-7.2×10^{-4}
Fe-Ni	4.7×10^{-4}

表 6 は Fe-Cu 間が他に比べて強く反発するという結果を示している。また Cu-Ni はわずかではあるが結合的である。このことから系の安定化のためには、Ni が Fe-Cu 結合の数を減らすような位置、すなわち Fe-Cu 界面に入ることが優先されると考えられる。Cu がクラスターを形成している場合を考えると、クラスターの尖った部分は Fe-Cu 結合が多いので Ni が配置するのに適した位置といえる。実際に、Ni は Cu クラスターの突起に位置する傾向が見受けられた（図 3.2、図 3.3、表 3）。

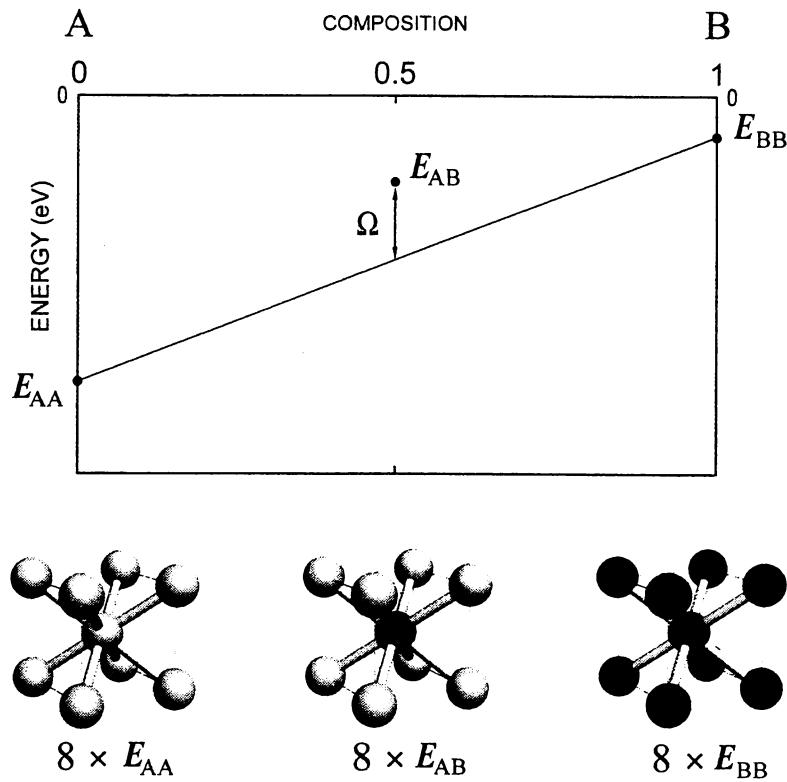


図 4.1: 相互作用パラメーターの計算

図 4.2 に示すような第一近接原子間結合のみを考えた母相/クラスター界面のモデルにおいて、Ni 位置を変えながら系のエネルギーを表 5 に基づいて算出した（表 7）。Ni が界面に位置するときが、Ni が母相中或いはクラスター中に存在するときよりもエネルギーが 0.25eV 程度低いという結果が得られた。クラスターエネルギーから求めた Ni 位置によるエネルギーの差は 0.4eV であった（表 3）。

表 7: Ni 位置による第一近接原子間の結合数とエネルギーの関係

Ni Position	Bonds					Energy (eV)
	Fe-Fe	Cu-Cu	Fe-Cu	Cu-Ni	Fe-Ni	
(a) matrix	4	8	4	0	8	-35.15
(b) interface	8	8	0	4	4	-35.39
(c) cluster	8	4	4	8	0	-35.16

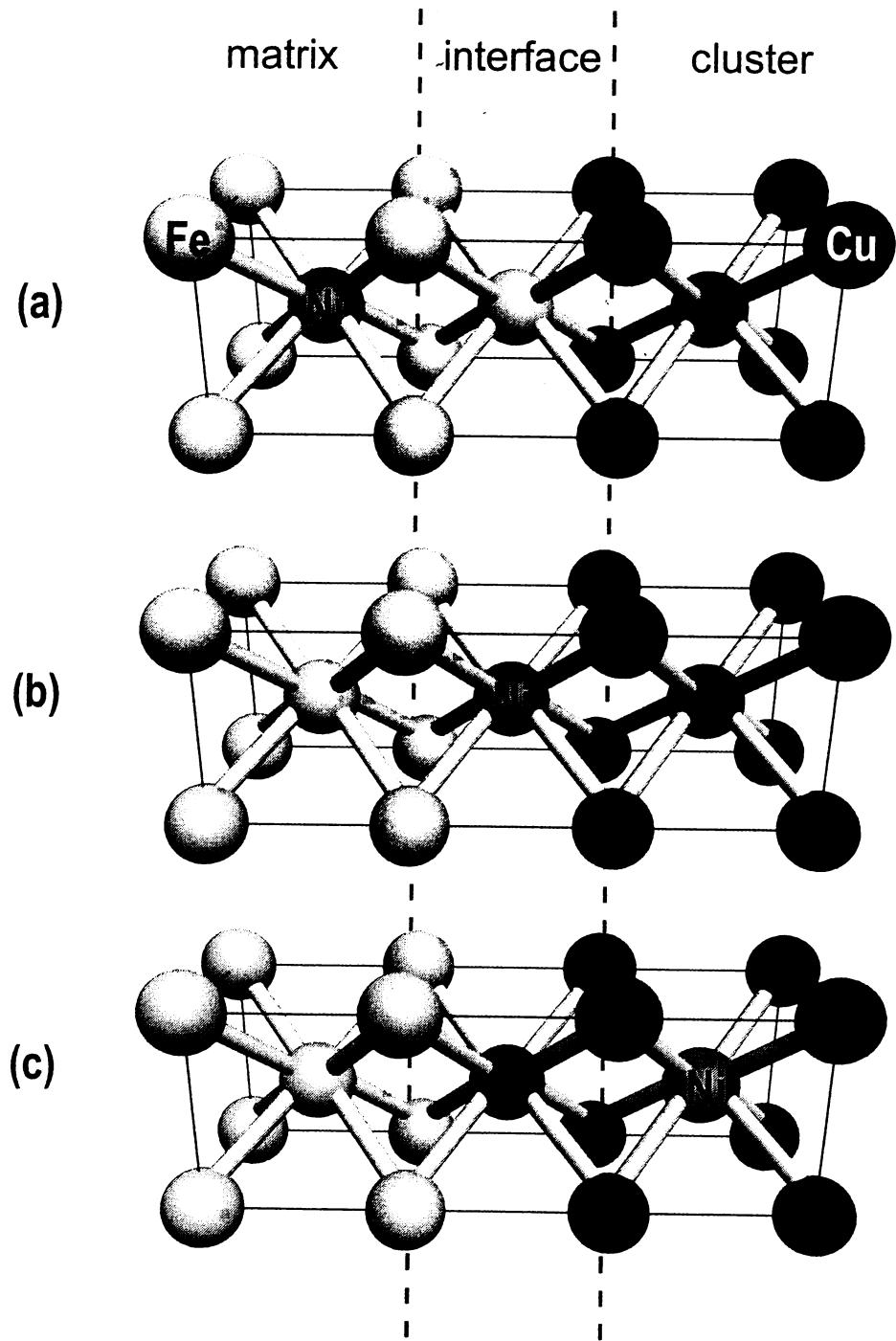


図 4.2: 母相/クラスター界面のモデル

4.2 第三元素添加によるエントロピー差の変化

$x_{\text{Cu}} = 0.014$ の二元系合金と、 $x_{\text{Cu}} = 0.014$, $x_{\text{Ni}} = 0.005$ の三元系合金のエントロピー項 $-T\Delta S_V$ の比較を示す（図 4.3）。エントロピー変化の計算にはそれぞれ (6) 式, (10) 式を用いた。図より Ni 添加によってエントロピー変化 ΔS_V が減少し、エントロピー項の傾きが小さくなっていることがわかる。15 原子のクラスターでは三元系のエンタルピー項のほうが 0.3eV 程度低い値を示している。

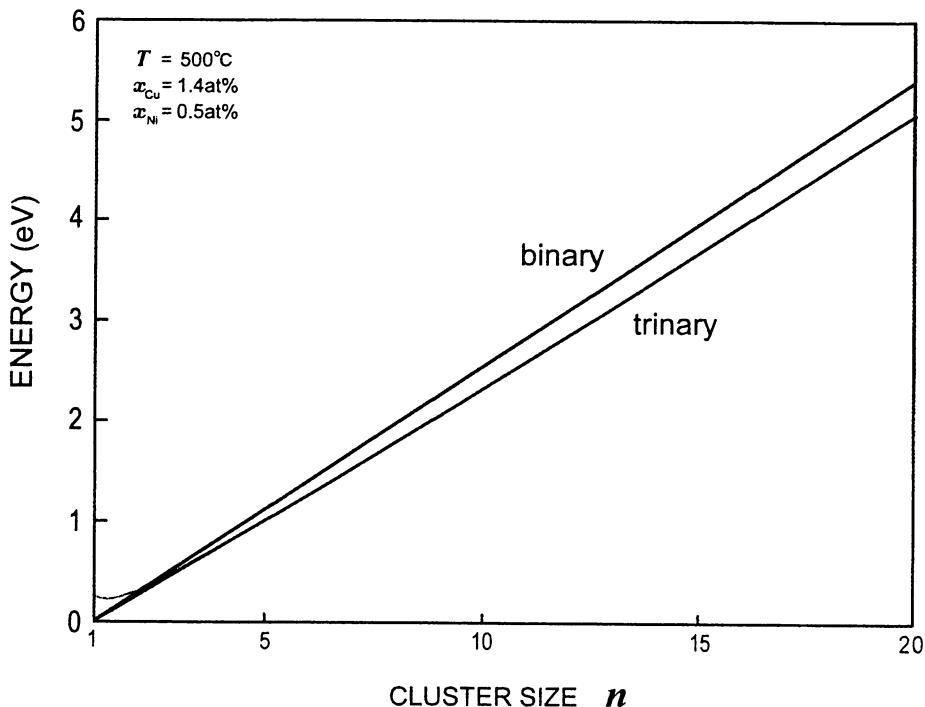


図 4.3: エントロピー項 $-T\Delta S_V$ の比較

なお(10)式はクラスターサイズが小さいときには直線ではなくなる。これは、一方では M のうち Ni の原子数は Cu との濃度比で計算されていて、他方では必ずクラスターに Ni が一原子含まれるという前提が $x_{\text{Cu}} > x_{\text{Ni}}$ かつクラスターが小さいときには矛盾をするからである。そこで、図 3.5、図 4.3 中のクラスターサイズが小さい領域では大きい領域の直線を外挿した。

4.3 Ni 添加による析出の促進

Ni 添加による Cu クラスターの析出の促進は、

- クラスターのエンタルピーが低下する。
- 溶質濃度が上がり、エントロピーの減少が小さくなる。

ことによって析出の自由エネルギー曲線が下にシフトし、活性化エネルギーが低下するため起こる。

クラスターエンタルピーの低下は、クラスター表面に Ni 原子が入ってエネルギーの高い Fe-Cu 結合が解消され、クラスターの界面エネルギーが低下することに起因すると考えられる。Ni 原子はクラスターが成長してもクラスター/母相の界面に留まり、界面を安定させる役割を担うと考えられる。本研究ではクラスターに Ni が一原子含まれるモデルを用いた。しかし考えている濃度 $x_{\text{Cu}} = 0.014$, $x_{\text{Ni}} = 0.005$ において、実際には Cu3 原子につき Ni1 原子合金中に含まれており、Cu クラスターの成長過程で周囲の母相に Ni が一原子以上存在すると考えてよい。計算によって得られた Cu-Ni, Fe-Ni 相互作用パラメーターはともにほぼゼロであり、Ni は Fe 母相中、或いは Cu クラスター内で比較的自由に固溶と相分離ができると言える。従ってクラスター表面に Ni 原子が偏析することは難なく起こりうることである。そうなればクラスターの界面エネルギーはいっそう低下し Cu クラスターの析出はさらに促進されるであろう。ただし本研究で得られた結果からは Ni 原子がクラスター/母相界面に引き寄せられるとは言えず、Cu クラスターの成長の過程で周囲の母相から界面に取り込まれると考えられる。

ところで、原子体積を V 、単位体積あたりの析出の駆動力を ΔG_{V0} 、単位面積あたりの界面エネルギーを σ_0 と置いて(1)式をクラスターサイズ n について表すと

$$\Delta G(n) = \Delta G_{V0}nV + (4\pi)^{1/3}(3V)^{2/3}\sigma_0 n^{2/3} \quad (13)$$

となる。(11)式は(13)式から導かれたものである。従ってクラスターエンタルピーのフィッティングに用いた係数 A から単位面積あたりの界面エネルギーを σ_0 を計算することができる。(11)式より

$$(4\pi)^{1/3}(3V)^{2/3}\sigma_0 = -A \quad (14)$$

を得る。ところが、(14)式によればクラスターエンタルピーのプロットの傾き A が負に大きくなればなるほど、界面エネルギーが上昇する。実

際に、本研究で計算した Fe-Cu-Ni 三元系のクラスターentalピーのプロットは、Fe-Cu 二元系よりも負に大きい傾きを持つが、そこから求まる界面エネルギーは二元系よりも高い値である（表 8）。

表 8: フィッティングの係数と界面エネルギー σ_0

System	$A(\text{eV})$	$\sigma_0(\text{J/m}^2)$
Fe-Cu binary	-0.40	0.25
Fe-Cu-Ni trinary	-0.49	0.32

直感的にはクラスターentalピーの傾きが負に大きくなる、すなわち析出の自由エネルギー曲線が下にシフトするとき、駆動力が一定であるならば界面エネルギーは下がるはずである（図 4.4）。

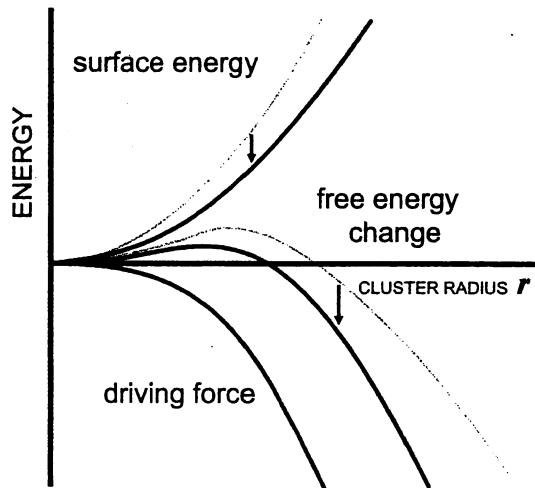


図 4.4: 界面エネルギーの低下と自由エネルギー変化のシフト

では駆動力が一定で界面エネルギーが低下した場合、析出の自由エネルギー変化は(2.2)式の取り扱いではどのように表されるのだろうか。実は(2.2)式では界面エネルギーを単独で扱うことは困難である。(2.1)式の $r = 0$ で $\Delta G = 0$ という制約をそのまま継承した上で、さらに $n = 1$ (取り扱い(2)での最小のクラスター) のときにも自由エネルギー変化をゼロと考えるために、界面エネルギー σ とentalピー ΔH_V が連動する形になるからである(11式)。界面エネルギーを個別に扱うには $r = 0$ で $\Delta G = 0$ という制約を取り払い、entalピー ΔH_V と界面エネルギー σ

の表式上の束縛 ((11) 式) を無くす必要がある。最小の核の概念、界面エネルギーの概念などを従来の取り扱いとどう対応させるかが、(2.2) 式に基づいた計算手法の今後の課題である。

5 総括

Fe-Cu-Ni 系において Cu クラスター析出の自由エネルギー変化を理論計算によって算出した。Fe-Cu-Ni 系における Cu クラスター析出の活性化工エネルギーは $\Delta G = 0.31\text{eV}$ 、臨界サイズは $n = 4$ 原子という計算結果を得た。これらはともに Fe-Cu 二元系で同様の計算手法によって求められている値よりも低い値である。また、Ni が Fe-Cu 結合を多く解消する位置につくことがクラスターの界面エネルギーを下げ、安定化させると考えられる。

参考文献

- [1] Harry & Bacon: *Acta Mat.*, **50** 195-208 (2002).
- [2] Nagai et al., *PRL*, **87** 176402 (2001).
- [3] Q. Chen and Z. Jin: *Metallurgical Transactions, Section A: Physical Metallurgy and Materials Science* **26** 417-426 (1995).
- [4] N. Sano and Y. Maehara: *J. Japan Inst. Metals*, **60**, 261-268 (1996).
- [5] K. Osamura, H. Okuda, K. Asano, M. Furusaka, K. Kishida, F. Kurosawa and R. Uemori: *ISIJ International*, **34** 359-365 (1994).
- [6] 廣渡涉一, A.Cerezo, G.D.W.Smith: 日本金属学会講演概要 79 (2002 秋季).
- [7] 廣渡涉一, A.Cerezo, G.D.W.Smith: 日本金属学会講演概要 80 (2002 秋季).
- [8] S.R. Nishitani, A. Seko, I. Tanaka, H. Adachi and E.F. Fujita: *Unpublished* (2002).
- [9] T. Kamijo and H. Fukutomi: *Phil. Mag. A*, **48** 685-693 (1983).
- [10] T. Kamijo and H. Fukutomi: *Phil. Mag. A*, **50**, 319-328 (1984).
- [11] P. Hohenberg, and W. Kohn: *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- [12] W. Kohn, and L. Sham: *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
- [13] G. Kresse, and J. Hafner: *Phys. Rev. B*, **47**, 558-561 (1993).
- [14] G. Kresse, and J. Furthmüller: *Phys. Rev. B*, **54**, 11169-11186 (1996).
- [15] D. Vanderbilt: *Phys. Rev. B*, **41**, 7892-7895 (1990).
- [16] 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**, 6671 (1992).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始多大なる御指導および御教示を賜りました足立裕彦教授に深く感謝の意を表すとともに、厚く御礼申し上げます。また、常に有益な御助言を頂きました西谷滋人助教授、田中功助教授に深く感謝申し上げます。

そして、もっとも身近で研究に協力して頂きました世古敦人様、巽一巖様をはじめ、その他材料設計工学研究室の皆様に心から感謝の意を表します。

析出クラスター生成のエネルギー計算法の
比較と熱力学的考察

堀内 尚弘 （さかひろ）
（理・同立製作所）

2003年2月14日

概要

核生成は組織形成の第一段階であり、組織制御に最も影響を与える。クラスター生成に伴う自由エネルギーの変化量が核生成機構を支配していると考えられている。従来の古典的核生成理論では、界面エネルギーの見積もりには多くの不確かな仮定を入れる必要があった。

当研究室では、精確なクラスター生成自由エネルギー変化を求める第一原理計算をもちいた新しい方法を提案している。ここでのキーとなる発想は、

- 母相中にクラスターを直接埋め込み、エネルギーを第一原理計算によって求める。これにより、界面エネルギーを含めた正確なエンタルピー変化を求めることが可能となる。
- エントロピー変化は理想溶体近似の希薄極限を採用する。

この新しい手法を Fe-Cu 系に適用し、信頼できる結果を得ている。しかし、この新しい計算方法は一見、全く異なった着想によって計算されているため、古典的な方法との整合性について十分な議論は尽くされていない。

そこで本研究では、新しい手法と古典的な手法における核生成の熱力学的駆動力を比較検討し、それらの整合性を確認することを目的とした。そこで、bccFe の bcc-Cu のクラスター析出を計算対称として、

- 新しい手法により第一原理的に求めた駆動力、
- 経験的な組成自由エネルギー関数による駆動力、および
- 第一原理計算と状態図をつなぐ一般的な手法であるクラスター変分法 (Cluster Variation Method, CVM と略称)

で、比較をおこなった。

表 1: 駆動力の比較

	駆動力 [eV/atom]
新しい手法により第一原理的に求めた駆動力	-0.168
経験的な組成自由エネルギー関数による駆動力	-0.137
第一原理計算と CVM を用いた方法	-0.181

計算結果を表 1 に示す。すべての計算方法において近い計算結果を得た。

また、新しい取り扱いと古典的な取り扱いとの理論的な関係を追究して、理論的な整合性も明らかにした。

目 次

第 1 章 背景と目的	3
第 2 章 計算理論	5
2.1 第一原理計算による新しい計算方法	5
2.1.1 新しい計算方法の概要	5
2.1.2 計算手法	5
2.2 古典的計算方法	7
2.2.1 駆動力	8
2.2.2 クラスター生成自由エネルギー	12
2.3 CVM を使った組成自由エネルギー関数の計算	13
2.3.1 CVM	13
2.3.2 基本クラスターのエネルギー計算	14
第 3 章 計算結果および考察	18
3.1 新しい計算方法の結果	18
3.2 古典的計算方法の結果	19
3.2.1 組成自由エネルギー関数	20
3.2.2 混合の自由エネルギー変化	21
3.2.3 固溶限	22
3.3 駆動力	26
第 4 章 まとめ	28
4.1 数値の比較	28
4.2 热力学的考察	28
付 錄 A CVM	32
A.1 CVM の計算原理	32
A.2 計算の実際	34
A.3 計算結果と考察	34
A.4 プログラム	35

図 目 次

2.1 計算の考え方	6
2.2 dilution limit のセルと とクラスターを含むセルのエネルギー の差	6
2.3 第一原理計算による計算方法の計算結果	8
2.4 駆動力	9
2.5 濃度 x_0 の過飽和固溶体（母相）から、濃度 x_P のクラスター が析出する	10
2.6 四面体クラスター	14
2.7 基本クラスターの種類	15
2.8 3 番のクラスターからなる結晶構造	15
2.9 クラスターのエネルギー	16
2.10 クラスターのエネルギー (segregation limit からの差)	17
3.1 第一原理直接法によるクラスター自由エネルギー変化の計算結果	19
3.2 組成自由エネルギー曲線	22
3.3 組成自由エネルギー曲線（拡大）	23
3.4 エンタルピーとエントロピー	23
3.5 エンタルピーとエントロピー（拡大）	24
3.6 組成自由エネルギー曲線	24
3.7 組成自由エネルギー曲線（拡大）	24
3.8 固溶限の違い	25
4.1 駆動力を分離	29
4.2 組替え 1	30
4.3 組替え 2	30
4.4 組替え 3	30
A.1 四面体クラスター	32
A.2 bcc 四面体近似、組成自由エネルギー曲線	35
A.3 近似度による違い、組成自由エネルギー曲線 (bcc, 500 °C) . . .	36
A.4 近似度による違い、組成自由エネルギー曲線 (bcc, 1000 °C) . .	36
A.5 近似度による違い、エンタルピーとエントロピー (bcc, 1000 °C)	37
A.6 プログラムの全体図	38

第1章 背景と目的

極低炭素鋼（Interstitial Free Steel:IF 鋼）に 1～2% 程度の Cu を添加した Cu 添加極低炭素鋼は、高強度と高い成形能をあわせもつ構造材料である。この優れた機械的特性は、非常に微細に分散した Cu 析出物による性質と理解されている [1]。しかしながら、最適な超微細析出・組織制御にはより精確な物性値の見積もりが求められている。

核生成は組織形成の第一段階であり、組織制御にもっとも影響を与える。従来の Becker-Döring 流の古典的核生成理論においては、クラスター生成に伴う自由エネルギー変化量が核生成機構を支配していると考えられている。従来の古典的核生成理論ではこの値を、経験的な組成自由エネルギー関数あるいは状態図からの駆動力と、界面エネルギーの和として求めている [2]。しかし、界面エネルギーの見積もりには多くの不確かさ（あるいは経験的な）仮定を入れる必要があった。

当研究室では、精確なクラスター生成自由エネルギー変化を求める第一原理計算をもちいた新しい方法を提案している。ここでキーとなる発想は、

- 母相中にクラスターを直接埋め込み、エネルギーを第一原理計算によつて求める。これにより、界面エネルギーを含めた正確なエンタルピー変化を求めることが可能となる。
- エントロピー変化は理想溶体近似の希薄極限を採用する。

この新しい手法を Fe-Cu 系に適用し、信頼できる結果を得ている。しかし、この新しい計算方法は一見、全く異なった着想によって導かれているため、古典的な方法との整合性について十分な議論は尽くされていない。

そこで本研究では、新しい手法と古典的な手法における核生成の熱力学的駆動力を比較検討し、それらの整合性を確かめることを目的とした。そこで、

- 新しい手法により第一原理的に求めた駆動力、
- 経験的な組成自由エネルギー関数による駆動力、および
- 第一原理計算と状態図をつなぐ一般的な手法であるクラスター変分法 (Cluster Variation Method, CVM と略称)

で比較をおこなった。計算対象としては実用上重要で、かつ十分な実験データが蓄積されている Fe-Cu 系の bcc-Cu のクラスター析出をとりあげた。

第2章では、本研究で検討した理論的背景をまとめる。まず、新しいクラスター生成自由エネルギーの計算法を概説する。次に、古典的計算法での駆動力の意味を明らかにする。また、そこでは固溶限が重要な目安となることを示す。さらに、CVMで必要となるクラスターエネルギーを第一原理計算から導出する。第3章においては駆動力の数値比較を行う。ここで、駆動力の導出抽出、組成-自由エネルギー曲線の相違、固相線の再現性を吟味する。最後に第4章において、本研究を通して明らかとなった新しい取り扱いと古典的な取り扱いとの関係を示す。

第2章 計算理論

2.1 第一原理計算による新しい計算方法

2.1.1 新しい計算方法の概要

現在、当研究室で研究されている第一原理計算を用いた方法をしめす。従来の核生成理論では、バルク状態の界面エネルギーを計算し、クラスターの形状を球と仮定して表面積を求めて計算していた。しかし、微細なクラスターの析出を考えた場合、界面エネルギーは界面の面方向によって大きなばらつきがあり、計算するのは困難である。新しい手法は、第一原理計算を用いることによって界面エネルギーの計算を回避することができる。

新しい方法では、エネルギー変化をエンタルピー変化とエントロピー変化に分離して計算する。エンタルピー変化は第一原理計算を用いて計算する。

エンタルピー変化の計算は次の通りである。まず、希薄極限 (dilution limit) のエネルギーを計算する。希薄極限のエネルギーは Fe 原子の中に、Cu 原子が単独で存在しているセルをつくり計算した。

次に、クラスター生成後のエネルギーを計算する。Fe-Cu 系の合金において、Cu の微小クラスターは bcc 構造であり、球状で整合性を持つことが報告されている [2]。そのため、Fe の格子点の一部を Cu に置換して、Fe の結晶の中に Cu クラスターをつくり、エネルギーを計算することができる。このクラスター生成後のエネルギーには、Cu 同士の結合のエネルギーと、界面エネルギーが含まれる。ここに、界面エネルギーの精確な計算が含まれている。

この二つの差からクラスター生成のエンタルピーを計算する。

エントロピー変化は理想溶体近似から、クラスター生成のエントロピーの減少を考慮し作成された式により計算される。詳細を以下に記す。

2.1.2 計算手法

クラスターを構成する原子数 n に対するクラスター生成エネルギー $\Delta G(n)$ を、エンタルピー変化とエントロピー変化に分離して計算する。

$$\Delta G(n) = \Delta H(n) - T\Delta S(n) \quad (2.1)$$

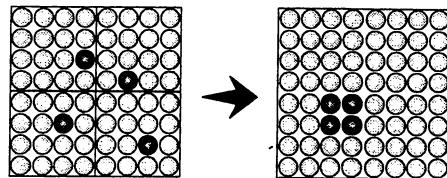


図 2.1: 計算の考え方

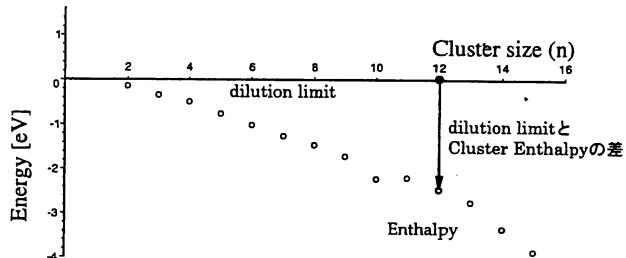


図 2.2: dilution limit のセルと とクラスターを含むセルのエネルギーの差

エンタルピー変化

エンタルピー変化の計算は第一原理計算で行う。第一原理計算は 128 原子でできた bcc スーパーセルを考えて計算されている。図 2.1 は計算方法を模式的に表現したものである。この模式図 2.1 では、 4×4 の原子が 1 つのセルとなっている。

エンタルピーの変化は以下のように考えて計算している。

生成前 Cu 原子が孤立して存在しているセル (dilution limit)

生成後 n 個の Cu 原子から構成されるクラスターを含んでいるセル

この 2 つのセルのエネルギーを計算して差を取る。(図 2.2)

希薄極限のエネルギー セル中の 1 個の Fe 原子を Cu 原子に置換して計算する。

クラスター生成後のエネルギー 析出の微小クラスターが bccCu で、球状で整合性を持っているということから、Fe 原子を Cu 原子に置換し、セル中に Cu 原子でできた球状のクラスターを構築する。そのセルのエネルギーをクラスター生成後のエネルギーとする。

また、Fe が Cu に置換されることによる結晶格子のひずみはないものとし、格子緩和をさせないで計算する。

クラスターを含んだセルには、図 2.1 の右図からわかるとおり、Cu 同士の結合のエネルギー、界面のエネルギーも含めて計算されている。このことにより、界面エネルギーをエンタルピー変化に含めて精確に求められている。

エントロピー変化

エントロピーの変化は、式 2.2 を使って計算する。 n はクラスターを構成する原子数、 c は溶質濃度である。この式は、理想溶体近似にもとづいて作成されたものである [3]。

$$\Delta S = k_B(n - 1) \ln c \quad (2.2)$$

第一原理計算から求められたそれぞれの結晶の格子定数は以下のとおりである。

- bcc-Fe 2.867 Å
- bcc-Cu 2.900 Å
- misfit energy : 0.02eV/atom

格子定数の差はわずかであり、ひずみのエネルギーは計算された自由エネルギー変化に比べて十分に小さく、ひずみエネルギーを無視した近似は適当である。

第一原理計算

説明のために、新しい理論の計算結果を簡単に記す。図 2.3 のグラフは 500 °C、1.4at%Cu での計算結果を表している。

グラフは横軸のクラスターの大きさを表す変数として、クラスターを構成する原子数 n をとっている。一般的には、クラスターの半径を変数としてすることが多いが、ここでは n となっているので注意する必要がある。

計算結果は dilution limit からの差があるので、この図 2.3 の横軸は dilution limit を表している。直線はエントロピー項の変化を表している。起点が $n = 1$ であるということに注意する必要がある。点○は、エンタルピーの変化であり、点●は、エントロピーとエンタルピーを加えたクラスター生成自由エネルギー ΔG である。

2.2 古典的計算方法

ここでは、古典的核生成理論によるクラスター生成エネルギー ΔG の計算方法について記述する [4] [5] [6]。

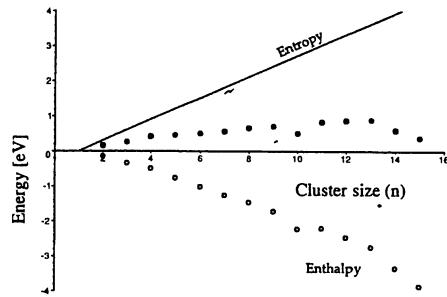


図 2.3: 第一原理計算による計算方法の計算結果

古典的なクラスタ生成のエネルギーは、駆動力 (driving force) ΔG_{df} を中心にした次の式 2.3 で考えられている。

$$\Delta G(n) = n \times \Delta G_{\text{df}} + n^{\frac{2}{3}} \times \Delta H_S \quad (2.3)$$

ここで、 ΔH_S は n 個のクラスターに対応する単位面積あたりの界面エネルギーである。

2.2.1 駆動力

駆動力と組成自由エネルギー曲線の関係

濃度が x_0 の過飽和固溶体からのクラスター生成を考えると、駆動力は図 2.5 における矢印 (EF) で表される。これを以下に示す。古典的理論では、クラスターを生成前後の Cu 原子について次のように考えている。

生成前 Cu 原子は、Fe 原子の中に孤立して存在している。

生成後 Cu 原子同士で集合しバルクを形成している。

クラスター生成前後の Cu 原子の自由エネルギーの差が駆動力である。Cu 原子のエネルギーとは化学ポテンシャルに他ならない。化学ポテンシャルは、自由エネルギー曲線に接線を引いたときの左右の切片である。したがって、クラスター生成前のエネルギーは図 2.5 の点 E であり、生成後のエネルギーは点 F である。差の EF が駆動力となる。

ここで矢印の向きに注意しなければならない。矢印が下向きということは、駆動力は負の値であるということを意味している。駆動力は、クラスターの生成後のエネルギーから生成前のエネルギーを引いて計算する。生成反応は、高エネルギーの状態から低エネルギーの方向に進む。したがって、駆動力は反応を進める負の値である。

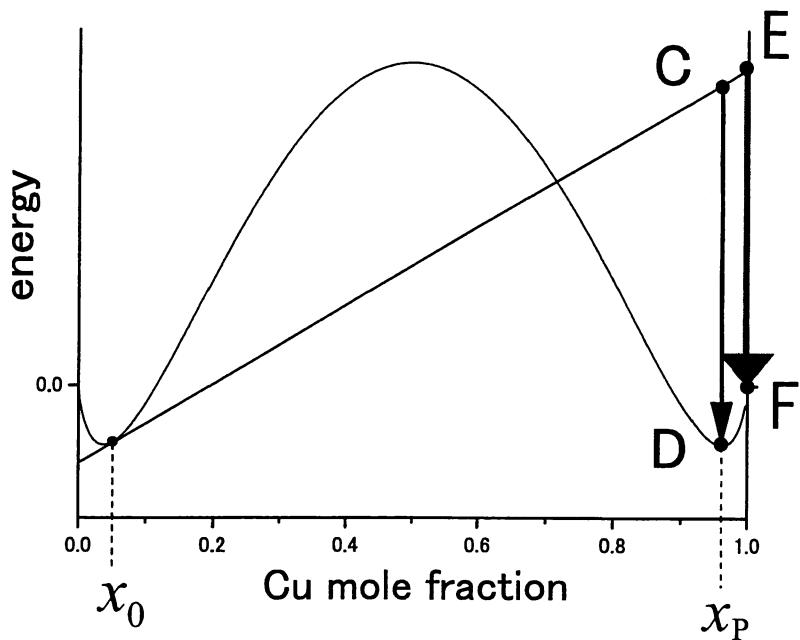


図 2.4: 駆動力

数式による考察

駆動力の考え方を数式で表す。

のようなモデルを考える

過飽和固溶体からのクラスター析出の初期段階について考える。

- クラスター生成前の母相の濃度は x_0 であり、1 モルの原子からなる。
- 生成したクラスターの組成は、 x_P であり、 f_B モルの原子からなる。
- クラスター生成後の母相の濃度は、 x_1 であり、 f_A モルの原子からなる。

図 2.5 は、これを模式的に表現したものである。析出初期段階では、生成するクラスターの量はわずかであり母相の濃度は変化はほとんどない。この段階では固溶体の濃度は x_0 のままで変化しないと仮定できる。 $(x_0 = x_1)$

自由エネルギーの変化 ΔG は、クラスター生成前後のエネルギーの差をとることで計算する。

$$\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}}$$

$G^{\text{Cu}}(x)$ を Cu 原子 1 モルあたりの自由エネルギー、 $G^{\text{Fe}}(x)$ を Fe 原子 1 モルあたりの自由エネルギーとすると、クラスター生成前後のエネルギーは次のようにになる。

$$G_{\text{final}} = f_A \{x_1 G^{\text{Cu}}(x_1) + (1 - x_1) G^{\text{Fe}}(x_1)\}$$

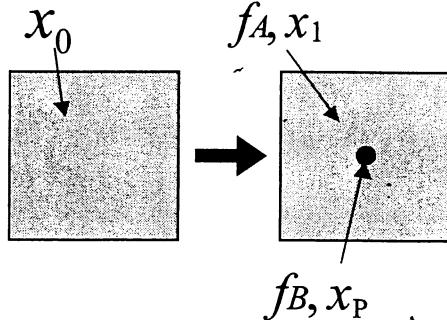


図 2.5: 濃度 x_0 の過飽和固溶体（母相）から、濃度 x_P のクラスターが析出する

$$G_{\text{initial}} = \{x_0 G^{\text{Cu}}(x_0) + (1 - x_0) G^{\text{Fe}}(x_0)\}$$

$$+ f_B \{x_P G^{\text{Cu}}(x_P) + (1 - x_P) G^{\text{Fe}}(x_P)\}$$

G_{final} を析出したクラスターのエネルギーと母相のエネルギーとをたし合わせたものである。考えている 1 モルの中の Cu 原子の数は、クラスター生成前後で変わらないから、

$$x_0 = f_A x_1 + f_B x_P$$

$$x_1 = (x_0 - f_B x_P) / f_A$$

という関係がえられる。

これまで得た式を整理すると、 ΔG は、

$$\Delta G = x_0 (G^{\text{Cu}}(x_1) - G^{\text{Cu}}(x_0)) + (1 - x_0) (G^{\text{Fe}}(x_1) - G^{\text{Fe}}(x_0))$$

$$+ f_B [x_P (G^{\text{Cu}}(x_P) - G^{\text{Cu}}(x_1)) + (1 - x_P) (G^{\text{Fe}}(x_P) - G^{\text{Fe}}(x_1))]$$

となる。 $x_0 = x_1$ であると仮定から次の関係が得られる。

$$x_0 (G^{\text{Cu}}(x_1) - G^{\text{Cu}}(x_0)) + (1 - x_0) (G^{\text{Fe}}(x_1) - G^{\text{Fe}}(x_0)) = 0$$

この関係をつかって式を整理すると、 ΔG は、クラスターのモル数 f_B に比例する式となる。

$$\Delta G = f_B [x_P (G^{\text{Cu}}(x_P) - G^{\text{Cu}}(x_1)) + (1 - x_P) (G^{\text{Fe}}(x_P) - G^{\text{Fe}}(x_1))]$$

次に、 ΔG を f_B で割ると、

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{df}} &= \Delta G / f_B \\ &= x_P (G^{\text{Cu}}(x_P) - G^{\text{Cu}}(x_0)) \\ &\quad + (1 - x_P) (G^{\text{Fe}}(x_P) - G^{\text{Fe}}(x_0)) \end{aligned} \tag{2.4}$$

f_B で割ったことにより、駆動力 ΔG_{df} は、1モルのクラスターが生成したときのエネルギー変化となった。

G^{Cu}, G^{Fe} は、原子 1モルの自由エネルギーであるから、化学ポテンシャルと等価である。すると、式 2.4 の $G(x_P) - G(x_0)$ は、化学ポテンシャルの差であるから、駆動力は化学ポテンシャルの差と考えることができる。さらに、クラスターがすべて Cu 原子でできているとする（クラスターの組成 $x_P = 1$ ）とすると、 $\Delta G_{df} = G^{Cu}(x_P) - G^{Cu}(x_0)$ であり、駆動力は、Cu 原子（固溶原子）の化学ポテンシャルの変化量と見ることができる。

さらに、式 2.4 を変形させる。

$$\begin{aligned}\Delta G_{df} &= [x_P G^{Cu}(x_P) + (1 - x_P) G^{Fe}(x_P)] \\ &\quad - [x_P G^{Cu}(x_0) + (1 - x_P) G^{Fe}(x_0)]\end{aligned}\quad (2.5)$$

この式 2.5 の右辺第一項は、図 2.4 のグラフの点 C のエネルギーを、第二項は点 D のエネルギーをあらわしている。この式 2.5 から、 ΔG_{df} は、図 2.4 のグラフの矢印 (CD) に相当することがわかる。

固溶限と駆動力

駆動力を考えるとき、固溶限は重要な目安となっている。固溶限と駆動力を結びつけるという点で、過飽和度 S (super saturation) は古典的核生成理論の中で重要な物理量である。過飽和度の考え方から、駆動力と固溶限との関係を見ることができる。固溶限を x_e とすると、過飽和度は、 $S = x_0/x_e$ で計算される数値で、駆動力に対して、

$$\Delta G_{df} = -k_B \ln S \quad (2.6)$$

という関係がある。この関係は、この式 2.4 から、析出するクラスターの組成が Cu リッチ側の平衡組成であるという仮定から以下を導くことができる。

化学ポテンシャルは、活量 a (activity) を使い、次式であらわされる。

$$\begin{aligned}G^{Cu}(x) &= k_B T \ln a^{Cu} \\ G^{Fe}(x) &= k_B T \ln a^{Fe}\end{aligned}$$

クラスターの組成が平衡組成であると仮定すると、平衡状態では、Fe と Cu のそれぞれの化学ポテンシャルに、

$$G(x_P) = G(x_{Cu-e}) = G(x_{Fe-e})$$

という関係がある。 x_{Cu-e} は、Cu リッチ側の平衡組成で、 x_{Fe-e} は、Fe リッチ側の平衡組成である。

今、希薄溶体を考えると、

$$G^{\text{Cu}}(x) = k_B T \ln \gamma_{\text{Cu}} x$$

$$G^{\text{Fe}}(x) = k_B T \ln \gamma_{\text{Fe}} (1 - x)$$

とすることができる。ここで $\gamma_{\text{Cu}}, \gamma_{\text{Fe}}$ は、活量係数であり、希薄溶体を考えているので定数である。(ヘンリーの法則)

これを式 2.4 に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{df}} &= -k_B T \left[x_P \ln \frac{\gamma_{\text{Cu}} x_0}{\gamma_{\text{Cu}} x_e} + (1 - x_P) \ln \frac{\gamma_{\text{Fe}} (1 - x_0)}{\gamma_{\text{Fe}} (1 - x_e)} \right] \\ &= -k_B T \left[x_P \ln \frac{x_0}{x_e} + (1 - x_P) \ln \frac{1 - x_0}{1 - x_e} \right] \end{aligned}$$

$\ln \frac{1-x_0}{1-x_e} = 0$ として第二項を無視して、 $x_P \simeq 1$ とすると、

$$\Delta G_{\text{df}} = -k_B T \left[x_P \ln \frac{x_0}{x_e} \right] \simeq -k_B T \ln S$$

これにより、式 2.6 が導かれた。

駆動力についてまとめ

- エネルギーは変化の前後で低下するので $\Delta G_{\text{df}} < 0$ である。
- 自由エネルギー曲線から計算することができる。
- クラスターの単位体積（1 原子）あたりのエネルギー変化である。
- クラスターの組成が $x_P = 1$ のとき、駆動力は Cu 原子の化学ポテンシャルの変化である。
- 駆動力は、過飽和度 S から計算でき、固溶限と関係している。

2.2.2 クラスター生成自由エネルギー

駆動力が発生してもすぐにクラスター生成がおこるとは限らない。界面エネルギーが発生し、クラスター生成の障害となるからである。この障害を考慮して、クラスターを構成する Cu 原子数 n に対するクラスター生成自由エネルギーは、

$$\Delta G(n) = \Delta G_{\text{df}} \times n + H_S \times n^{\frac{2}{3}} \quad (2.7)$$

ここで、 ΔG_{df} は、1 原子あたりの駆動力、 H_S は、1 原子あたりの界面エネルギーである。ただし、今回の計算ではひずみエネルギーは無視している。

2.3 CVM を使った組成自由エネルギー関数の計算

前節までに、クラスター生成自由エネルギー ΔG を計算する二つの方法について述べた。

第一原理による新しい計算方法と、経験的組成自由エネルギー関数から計算する古典的方法では計算の条件が大きく違う。そのため、この二つの方法を直接比較するのは困難である。

そこで、CVM [7] と第一原理計算を用いた計算手法をここで試用する。CVM を用いることによって、第一原理計算によって組成自由エネルギー関数を再現し、その組成自由エネルギー関数から古典的方法でクラスター生成エネルギーを計算することができる。

先の二つの計算方法に、CVM を用いた方法を比較の対象として加えることで二つの計算方法の間の議論が精密にできるようになる。

その CVM の具体的な詳細を以下に記す。CVM の計算原理の詳細については付録を参照されたい。

2.3.1 CVM

本研究では、四面体近似の CVM を用いて bcc,Fe-Cu 系について計算をおこなった。基本となるクラスターに四面体をとる CVM では、第二近接の原子対のエネルギーも計算に入れることができる。

CVM は、基本となるクラスターの配置を考えて統計力学での最安定状態を計算するものである。CVM で使う「クラスター」と析出の「クラスター」と用語が重なってしまっているのでわかりにくいが、まったく違うものだということに注意されたい。この項での「クラスター」は特に記述が無い限り CVM のクラスターのことをさす。

ここで用いた CVM の条件を以下に記す。

- 二元系の bcc を対象とした。
- 基本となるクラスターに四面体（図 2.6）を用いた。
- 空孔は無いものとした。
- エントロピーの計算には式 2.8 を用いた。
- 連立方程式を自然逐次法を用いた。
- 基本クラスターのエネルギーは第一原理計算で求めた。

計算に用いたプログラムは、参考文献 [8, 9, 10] を参考にして作った。

CVM では最安定状態のクラスターの存在割合が計算される。出力されたクラスターの存在割合から配置のエントロピー S 、混合のエンタルピー ΔH 、を計算する。（詳細は付録を参照）

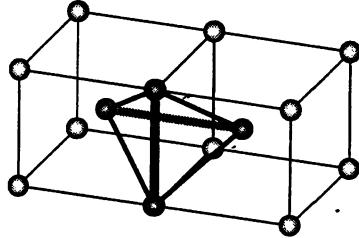


図 2.6: 四面体クラスター

$$S = Nk_B[-6 \sum_{i,j,k,l=1}^2 L(z_{ijkl}) + 12 \sum_{i,j,k=1}^2 L(t_{ijk}) - 3 \sum_{i,j=1}^2 L(y_{ij}^{(2)}) - 4 \sum_{i,j=1}^2 L(y_{ij}^{(1)}) + \sum_{i=1}^2 L(x_i)] \quad (2.8)$$

2.3.2 基本クラスターのエネルギー計算

bcc 四面体基本クラスターは 2 種類の長さの異なる辺からなり、2 本の辺が第 2 近接で残りの 4 本が第一近接である。(図 2.6) 2 種類の原子を考えているので、 $2^4 = 16$ 種類のクラスターが存在する。しかし、bcc の場合、対称性から同じクラスターの組が生まれるため、エネルギーを考えるべきクラスターは以下の 6 種類になる。

1. 全て Fe
2. Fe が 3 個と Cu が 1 個
3. Fe が 2 個と Cu が 2 個 (Fe-Cu 対が第一近接)
4. Fe が 2 個と Cu が 2 個 (Fe-Cu 対が第二近接)
5. Fe が 1 個と Cu が 3 個
6. 全て Cu

6 種類のクラスターを図にしたのが図 2.7 である。それぞれの種類のクラスターを結晶格子に並べていくと規則的な結晶ができる。128 原子のセルを考えて、規則的に Fe と Cu を並べて全エネルギーを第一原理計算で求めた。1 原子あたり 6 個のクラスターがあるので、全エネルギーを 128×6 で割ってクラスター 1 個のエネルギーをもとめた。

具体的に 3 番のクラスターのエネルギーを計算する手順を追ってみる。図 2.8 のような bcc の単位格子が $4 \times 4 \times 4$ 並んだセルをつくる。セルのエネルギーを第一原理計算で計算する。計算値を 64×12 で割る。これは、クラスターが 1 単位格子あたり 12 個とれるからである。

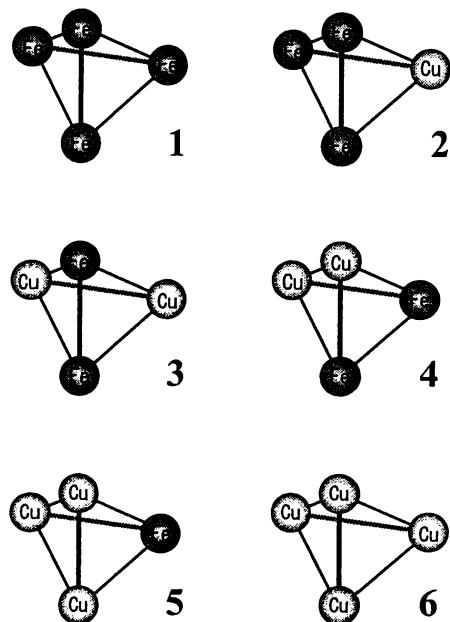


図 2.7: 基本クラスターの種類

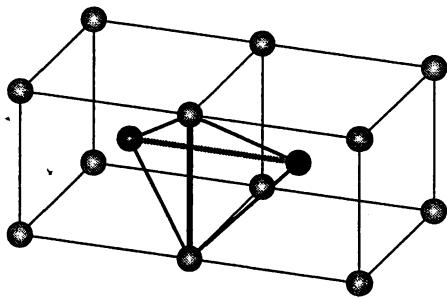


図 2.8: 3 番のクラスターからなる結晶構造

表 2.1: CVM の基本クラスターのエネルギーの表

クラスターの種類	エネルギー [eV]
1	-0.8589
2	-0.7790
3	-0.6993
4	-0.7141
5	-0.6571
6	-0.6192

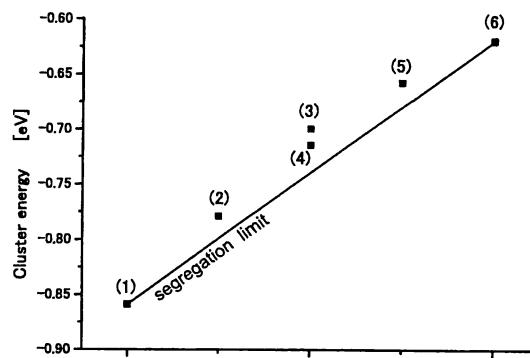


図 2.9: クラスターのエネルギー

ここで第一原理計算は、密度汎関数理論によっておこなった。プログラムコードには Vienna Ab Initio Simulation Package(VASP) [11, 12] を用いた。ウルトラソフト擬ポテンシャル [13]、平面波基底、スピン考慮のもとで、交換相関ポテンシャルとして GGA(Perdew-Wang91) [14] をもちい、カットオフエネルギー 237.5eV で計算をおこなった。また、格子定数は Fe の 2.867 Å に固定して用いた。これは、ひずみが無いものとしている仮定からきている。

四面体のエネルギーの計算結果を表 2.1 に示した。計算結果をグラフにしたのが図 2.9, 2.10 である。(番号) は本文の箇条書きの番号と対応している。図 2.9 の直線は、濃度に応じて両金属をつなぎ合わせたような状態のエネルギーである。すなわち Fe と Cu の偏析極限 (segregation limit) の状態である。混合することでエネルギーが上昇しているので、相分離のほうが安定となっている。

図 2.10 はクラスターのエネルギーの segregation limit とのから測ったグラフである。Fe-Cu 対が第一近接のクラスターよりも、Fe-Cu 対が第二近接となっているクラスターのほうがエネルギーが 0.015eV 程度下がっている。

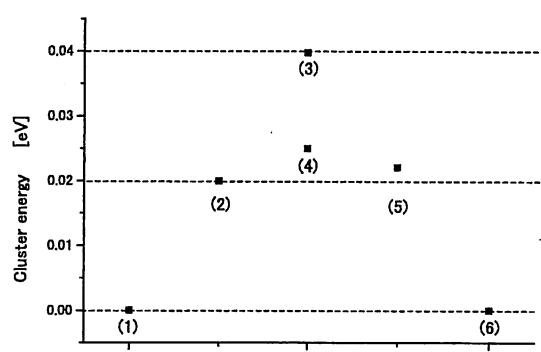


図 2.10: クラスターのエネルギー (segregation limit からの差)

第3章 計算結果および考察

前章ではクラスター生成自由エネルギー計算の理論について記述した。ここでは、その理論を踏まえて計算結果から数値的な比較をおこなう。新しい計算結果について記した後、古典的な計算方法（CVM を使った方法を含む）の結果を記し、最後に二つの比較をおこなう。

クラスターのエネルギーの変化を計算する際の条件を以下のように設定した。

- 500 °C
- 1.4at%Cu

3.1 新しい計算方法の結果

ここから、簡単のために新しい計算方法のことを第一原理直接法と呼ぶことにする。

第一原理直接法によるクラスター生成エネルギーの計算結果をここに記す。計算結果は図 3.1 のグラフのようになっている。

グラフは横軸のクラスターの大きさを表す変数として、クラスターを構成する原子数 n をとっている。一般的には、クラスターの半径を変数としていることが多いが、ここでは n となっているので注意する必要がある。

直線はエントロピー項の変化を表している。起点が $n = 1$ であるという点に注意する必要がある。負の値を表す点 \circ がエンタルピーの変化である。エントロピーとエンタルピーを足したクラスター生成エネルギー ΔG が点 \bullet である。図中の曲線は、計算結果をフィッティングしたものである。

前章で述べたように、第一原理直接法では dilution limit とクラスターのエネルギーとの差から自由エネルギー変化を計算する。したがって、駆動力は直接求まらない。

古典的計算方法との比較のためには駆動力を求める必要がある。

第一原理直接法により計算されるエンタルピー変化には、駆動力の自由エネルギーのエンタルピー成分と、界面エネルギーの成分が含まれているので、

$$\begin{aligned}\Delta H(n) &= n \times \Delta H_{\text{df}} + n^{\frac{2}{3}} \times \Delta H_S \\ &= An + Bn^{2/3}\end{aligned}\tag{3.1}$$

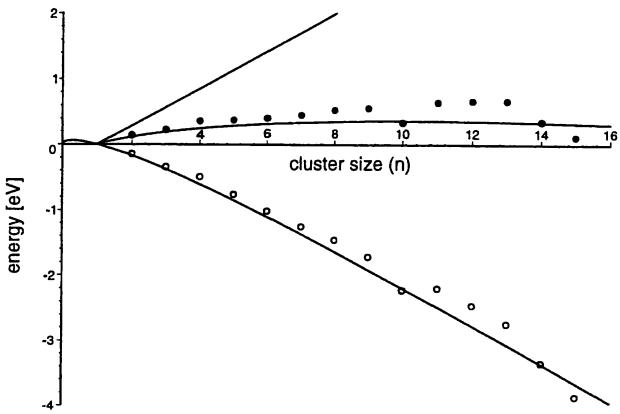


図 3.1: 第一原理直接法によるクラスター自由エネルギー変化の計算結果

というクラスター原子数 n への依存性が期待される。このフィッティングにより、エンタルピー変化と界面エネルギーを算出した。

結果は、 $\Delta H = -0.452[\text{eV}/\text{atom}]$, $H_S = 0.262[\text{J}/\text{m}^2]$ となった。

エンタルピー変化 ΔH に、エントロピー項 $(-k_B T(n-1) \ln c)$ の 1 原子あたりの変化量をたすと、駆動力が計算できる。駆動力は $\Delta G_{\text{df}} = -0.168[\text{eV}/\text{atom}]$ となった。

表 3.1: 駆動力 (500 °C 1.4at%Cu エネルギーの単位は [eV/atom])

	ΔH_{df}	$-k_B T \Delta S_{\text{df}}$	ΔG_{df}
第一原理直接法の計算結果	-0.452	0.284	-0.168

3.2 古典的計算方法の結果

組成自由エネルギー関数には、CVM を使い第一原理から算出したものと、実験データから計算されたものがある。組成自由エネルギー関数から計算される駆動力の結果を比較していく。両者を比較しながら、計算された駆動力を見ていく。

3.2.1 組成自由エネルギー関数

第一原理計算から再現した組成自由エネルギー関数は、以下の 2 種類である。

- CVM (四面体近似)
- Bragg-Williams 近似 (点近似、以下 B.W. 近似と略)

一方、経験的組成自由エネルギー関数として本研究で取り扱ったものは、

- Darken and Wriedt の実験結果 [15] から計算したもの
- L.J.Swartzendruber の結果 [16]
- Q.Chen and Z.Jin の結果 [17]

である。これらの組成自由エネルギー関数の簡単な説明をしていく。

次式は、組成自由エネルギー関数の基本となる式である。

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{mix}} = & \quad x(1-x) \{L_0 + L_1(1-2x)\} \\ & + RT \{x \ln x + (1-x) \ln x\} + \Delta G_{\text{mag}}\end{aligned}$$

右辺第一項はエンタルピー項であり、第二項はエントロピー項である。
 ΔG_{mag} は、磁気エネルギーである。以下にそれぞれの特徴を示す。

CVM 第一原理計算から計算した四面体 (CVM の基本クラスター) のエネルギーから、CVM を使って計算した組成自由エネルギー関数である。

Bragg-Williams 近似 第一原理から計算した組成自由エネルギー関数である。Bragg-Williams 近似では、 L_0 のみ使用し $L_1 = 0$ とする。

また、 L_0 は、相互作用パラメータとよばれ、温度によらない定数である。
相互作用パラメータは、3 番のクラスターのエネルギーから計算した。3 番のクラスターにおいて、第二近接対のエネルギーを無視し、Fe-Cu の最近接対 4 個の結合エネルギーによるものであると仮定すると L_0 を計算することができる。

Darken と Wriedt α Fe 中の Cu の固溶限の実験値から計算される組成自由エネルギー関数である。Darken と Wriedt による実験結果をもちいて、 $L_1 = 0$ とし、磁性を無視するという条件のもとで組成自由エネルギー曲線を計算する。500 °Cにおける実験結果は無いが、外挿して計算している。

$L_1 = 0$ であり、 L_0 は、温度に依存した関数とする。

Q.Chen and Z.Jin $L_1 = 0$ としている。 L_0 は、温度に依存する関数である。

磁気エネルギーを考慮して計算されている。

L.J.Swartzendruber L_0, L_1 は、温度の関数として与えられている。

磁気エネルギーを考慮して計算されている。

CVM (四面体近似) による組成自由エネルギー関数は、第一原理計算で計算した基本クラスターのエネルギーから計算された組成自由エネルギー関数である。B.W. 近似は、第一近接対のみのエネルギーから計算される。これに対して、CVM は、第一、第二近接対の結合エネルギーを計算に入れている。この二つは、近似度は異なるが、第一原理計算から計算された同種の組成自由エネルギー関数である。(以降、簡単のためにこの 2 つのことを第一原理計算系の組成自由エネルギー関数と呼ぶ)

Darken と Wriedt のデータ以下、3 つのデータは経験的実験的な結果から導かれたものという点でこの 3 つの組成自由エネルギー関数は同種のものである。(以降、簡単のためにこの 3 つのことをまとめて実験系の組成自由エネルギー関数とよぶ。) Darken と Wriedt の組成自由エネルギー関数は低温の固溶限から正則溶体近似で計算されたものである。これに対して、Q.Chen と Z.Jin の組成自由エネルギー関数や L.J.Swartzendruber のものは実験から導かれた混合のエンタルピーと磁気エネルギーから計算されている。さらに、L.J.Swartzendruber はエンタルピー項に L_0, L_1 の二つの温度に依存する関数を持っている副正則溶体近似である。

3.2.2 混合の自由エネルギー変化

各組成自由エネルギー関数から計算した組成自由エネルギー曲線を比較していく。

CVM (四面体近似) と B.W. 近似 (点近似) を比較。(図 3.2,3.3)

500 °Cにおける組成自由エネルギー曲線を図 3.2 にしめす。また、1.4at%Cu 付近を拡大図を図 3.3 にしめす。

図 3.2 を見てみると、CVM や Bragg-Williams 近似は Darken と Wriedt よりも曲線の山が小さくなっている。

CVM (四面体近似) と B.W. 近似を比較する。この 2 つには大きな差は見られない。Cu リッチ側になるにつれて、わずかの差が生まれる。

図 3.4 を見てみる。下に凸であるのが、エントロピー曲線である。両者のエントロピーの差は、ほとんど見られない。エンタルピーは、Cu リッチ側に

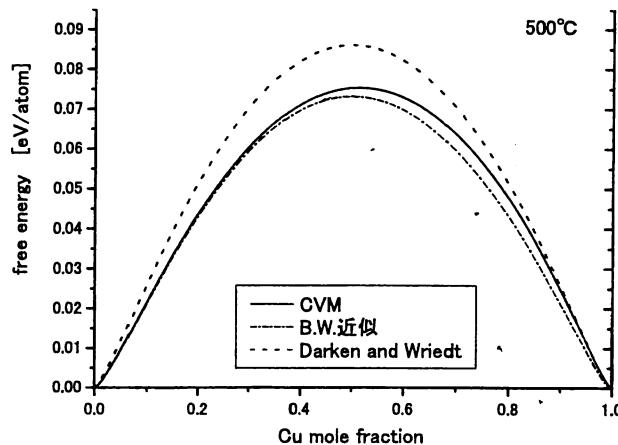


図 3.2: 組成自由エネルギー曲線

なるにつれて差が生まれる。この差はおもにエンタルピーの差から生まれているということがわかる。

この差は、基本クラスターのエネルギーの差からきている。図 2.10 を見ると、5 番のクラスターのエネルギーが、2 番のクラスターに比べて大きくなっている。

拡大図の図 3.3 でも同様の傾向が見られる。

つまり、近似度の差はほとんど現れなかった。エンタルピーにおいて第二近接対のエネルギー差がわずかに影響して差が出ているが、1.4at%Cu のあたりでは差はほとんどない。

第一原理計算系の 2 つの間に、自由エネルギー曲線の差はほとんど見られない。

L.J.Swartzendruber と Q.Chen and Z.Jin の比較（図 3.6,3.7）

L.J.Swartzendruber、Q.Chen and Z.Jin の 500 °Cにおける組成自由エネルギー曲線を図 3.6 にしめした。先ほどと同様に 1.4at%Cu 付近を拡大したものが図 3.7 である。この 2 つの計算結果は、磁性を計算しているために Fe 側のエネルギーが下がっている。両者を比較してみると、大きな差は見られない。拡大図でもよく似た形になっている。

3.2.3 固溶限

固溶限 (solubility limit) の比較をおこなう。固溶限には、組成自由エネルギー曲線の特性が陽に現れる。各組成自由エネルギー関数から固溶限を計算

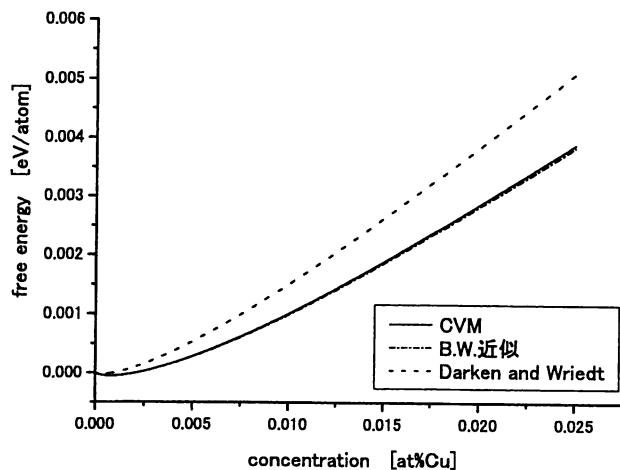


図 3.3: 組成自由エネルギー曲線（拡大）

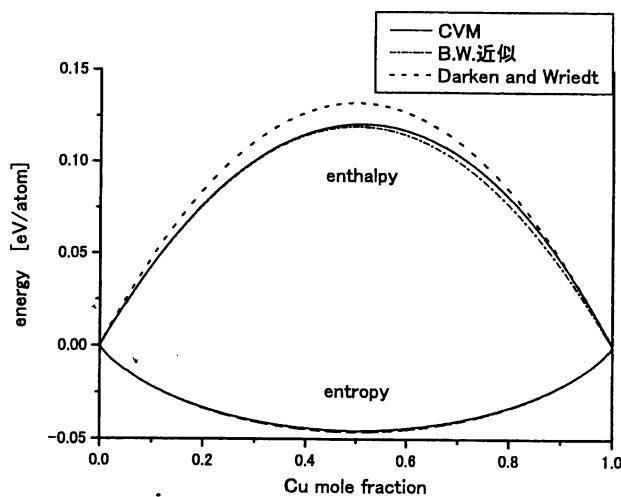


図 3.4: エンタルピーとエントロピー

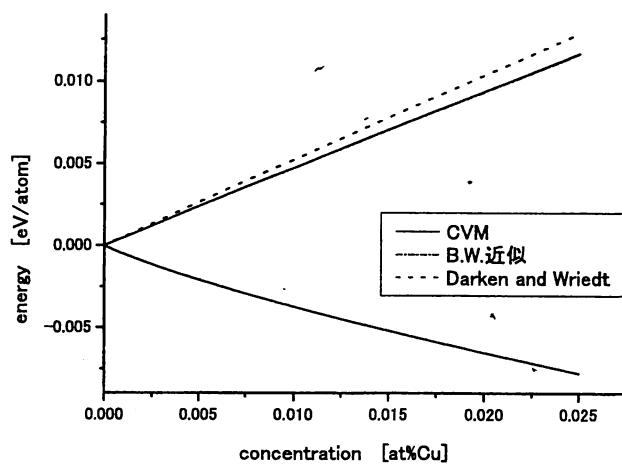


図 3.5: エンタルピーとエントロピー（拡大）

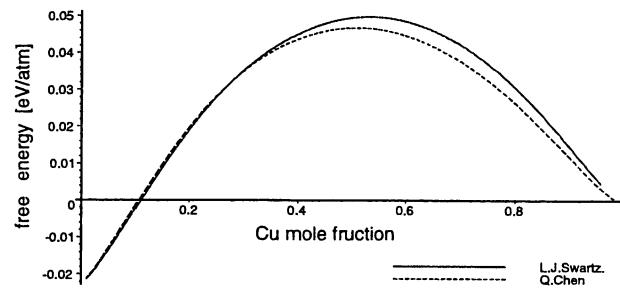


図 3.6: 組成自由エネルギー曲線

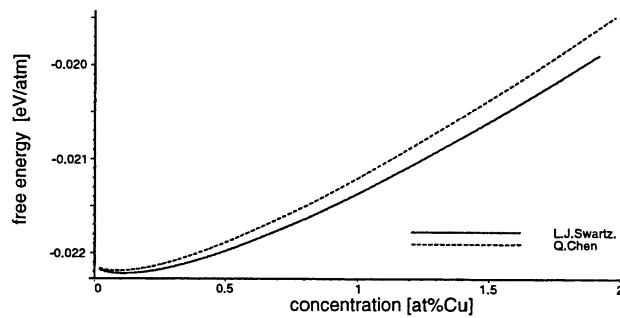


図 3.7: 組成自由エネルギー曲線（拡大）

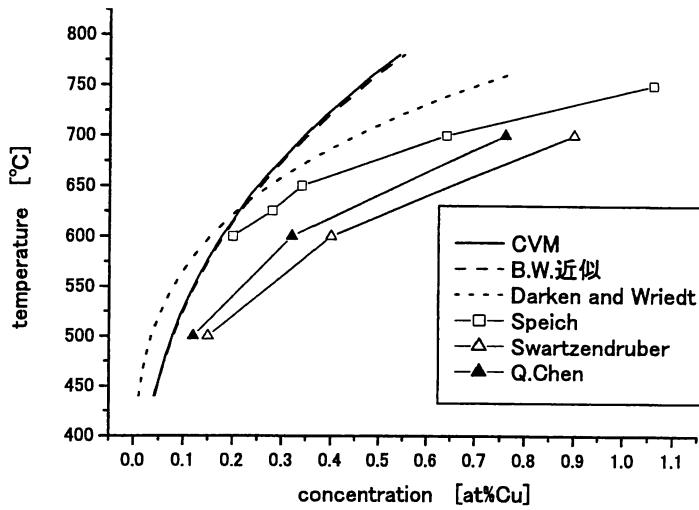


図 3.8: 固溶限の違い

表 3.2: 500 °Cにおける固溶限

	固溶限 [at%Cu]
CVM	0.077
B.W.	0.079
Darken and Wriedt	0.035
L.J.Swartzendruber	0.15
Q.Chen and Z.Jin	0.12

して図 3.8 にグラフ化した。また、そこに、Speich の実験結果も加えて示した。また、500 °Cにおける固溶限を表にした。(表 3.8)

まず第一原理計算系の 2 つを比較する。この 2 つの計算結果は非常に似たものとなっている。図 3.8 ではほとんど曲線が重なっている。近似度による違いが出でていない。組成自由エネルギー曲線において Cu 希薄側ではまったく差がなかったので当然の結果といえる。

L.J.Swartzendruber と Duken and Wriedt の固溶限をあらわした線の形は、非常に似たものとなっている。

実験系と第一原理計算系を比較してみる。両者は高温になるにつれて、差が広がる。第一原理計算系のほうは実験値から大きく離れていく。これは CVM の基本クラスターのエネルギーを計算したときの条件が影響している。クラスターのエネルギーの計算は、500 °Cの Fe の結晶の格子定数を設定しておこなった。そのため、500 °Cから離れるにつれて差が広がっていく。

3.3 駆動力

組成自由エネルギー関数から計算した組成自由エネルギー曲線をもちいて駆動力を計算した。(図 2.4) 今、生成するクラスターはすべて Cu 原子からできているとしているので、図 2.4 の右の矢印 (EF) が、求める駆動力となっている。

計算した駆動力を、表 3.3 に示した。

固溶限の小さいものほど駆動力が大きくなるという傾向がある。これは、同じ濃度 (1.4at%Cu) においての比較なので過飽和度 (super saturation) により説明できる。固溶限が小さいものほど過飽和度が大きくなるため、駆動力が大きくなる。

エントロピー項を比較すると、差はほとんどなく、駆動力の差はエンタルピーの差である。ただし、第一原理直接法と古典的方法ではクラスター生成エネルギーを計算するときの、エンタルピーの計算方法が違うということには注意が必要である。

エンタルピーを比較していくと、計算原理が近いものどうしの値が近い値になっているという傾向がある。全体を通して近い計算結果となった。

特に、第一原理計算系組成自由エネルギー関数から計算されている CVM と Bragg-Williams 近似の数値については第一原理直接法とかなり近い値となっている。3つの計算は全て第一原理計算をもとに計算されている。計算結果の違いは、近似度の視点から説明できる。

Bragg-Williams 近似は、第一近接対の結合エネルギー計算に第一原理計算を使用した。CVM は、四面体のエネルギーを第一原理計算で求めた。これは、第一、第二近接対のエネルギーを計算したことと等しい。さらに、第一原理直接法では第一原理計算を 128 原子でできた大きなセルでおこなっている。これは、第一、第二近接対を含めた多数の原子の相互作用エネルギーを計算していることになる。

また、第一原理計算をもとにしている計算結果と、組成自由エネルギー関数からの計算結果との比較においても、概ね等しい結果となる。

表 3.3: 駆動力の比較 (500 °C 1.4at%Cu エネルギーの単位は [eV/atom])

	ΔH_{df}	$-k_{\text{B}}T\Delta S_{\text{df}}$	ΔG_{df}
第一原理直接法	-0.452	0.284	-0.168
CVM (四面体近似)	-0.466	0.285	-0.181
B.W. 近似	-0.457	0.284	-0.173
Darken and Wriedt	-0.517	0.284	-0.230
LJSwartz	-0.421	0.284	-0.137
Q.Chen and Z.Jin	-0.435	0.284	-0.151

第4章　まとめ

4.1 数値の比較

表 4.1: 駆動力 (500 °C 1.4at%Cu エネルギーの単位は [eV/atom])

	ΔH_{df}	$-k_{\text{B}}T\Delta S_{\text{df}}$	ΔG_{df}
第一原理計算を使った新しい方法	-0.452	0.284	-0.168
第一原理計算と CVM を用いた方法	-0.466	0.285	-0.181
経験的組成自由エネルギー関数からの古典的方法	-0.517 -0.421 -0.435	0.284 0.284 0.284	-0.230 -0.137 -0.151

計算結果を表 4.1 にまとめた。それぞれ若干の差はあるものの、概ね等しく、計算結果は新しい計算方法と、古典的な計算方法での、整合性を示している。

次節では、理論的な整合性について熱力学的に考察する。

4.2 热力学的考察

これまでの考察で明らかになった結果をまとめる。

- 駆動力は原子の自由エネルギー変化である。
- 駆動力はクラスター生成後のエネルギーの減少量を表しているので負の値である。(図 4.1 の矢印の向きが下向きである。)
- 駆動力はエンタルピーとエントロピーに分離できる。

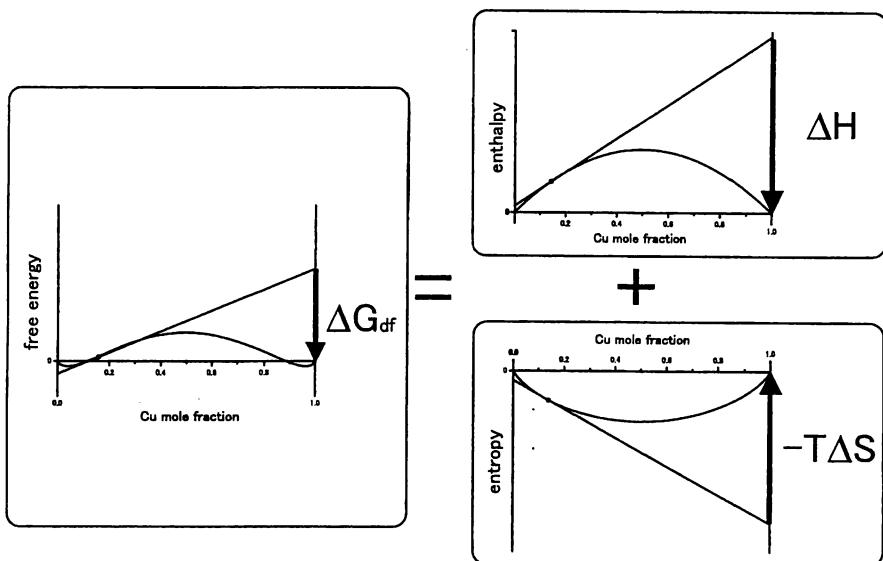


図 4.1: 駆動力を分離

- 駆動力のエンタルピー成分は、負の値であり駆動力を大きくする。(図 4.1 の矢印の向きが下向きである。)
- 駆動力のエントロピー成分は、正の値であり駆動力を小さくし、析出を抑制する方向のエネルギーである。(図 4.1 の矢印の向きが上向きである。)
- 第一原理直接法で求めるエンタルピー変化は、駆動力のエンタルピー成分と界面エネルギー成分の和である。

これらを、模式図を使うことにより再確認してゆく。古典的な方法の駆動力は、原子の自由エネルギー変化であるとして、自由エネルギーをエンタルピーとエントロピーに分離する。(図 4.1 を参照)

$$\Delta G_{df} = \Delta H_{df} - T\Delta S_{df}$$

図 4.1 の矢印の向きに注意する必要がある。

図 4.2、図 4.2、図 4.2 の順に組み替えていく。これらのグラフは図 3.1 に対応させて作られている。そのため、横軸のクラスターの大きさを表す変数として、クラスターを構成する原子数 n をとっている。

第一段階

$$\Delta G(n) = \Delta G_{df} \times n + H_S \times n^{\frac{2}{3}} \quad (4.1)$$

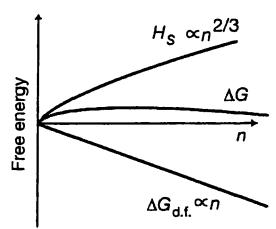


図 4.2: 組替え 1

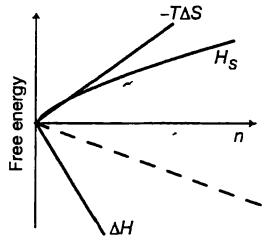


図 4.3: 組替え 2

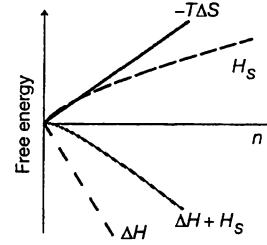


図 4.4: 組替え 3

を模式的にグラフに表したものが図 4.2 である。前述の通り、横軸に n をとっている。また、クラスター生成前の過飽和固溶体のエネルギーがエネルギーの基準となっている。

ΔG_{df} はクラスターが生成することによる原子 1 個あたりのエネルギーの減少を表しているから、 n に対して直線となっており、かつ負の値をとっている。界面エネルギーは、クラスター生成を妨げるエネルギーであり、生成前後でクラスター生成エネルギーを上昇させる。そのため、正の値をとっている。また、 H_s は $n^{2/3}$ に比例するので、曲線となっている。

第二段階

駆動力 $\Delta G(n)$ をエンタルピーとエントロピーに分解した。 ΔH_{df} と $-T\Delta S$ は駆動力を分離したものなので、原子 1 個あたりの値である。よって、 ΔG_{df} と同様に直線となる。

第三段階

H_s と ΔH を足してグラフに表した。

図 3.1 の第一原理直接法の計算結果のグラフと比較してみる。 $H_s + \Delta H$ が、図 3.1 のエンタルピー変化ときれいに対応している。また、上向きの直線でかかれているエントロピー項もともに直線となっており、対応している。また、第一原理直接法のエネルギーの基準となっている dilution limit のエネルギーと古典的計算法の基準である過飽和固溶体のエネルギーが対応している。

ただし、図 3.1 のエントロピーの直線は、 $n = 1$ を起点としているのに対して、古典的計算法の図 4.4 は原点が起点となっていることに注意する必要がある。これは、新しい計算方法がクラスターができることによるエントロピーの減少を計算に含めているのに対し、古典的計算法ではそれを考えていない。古典的計算法で考えているエントロピーの変化は、原子が集合してパルクを構成しているときのエントロピーの差のみであって、クラスターができることによるエントロピーの減少量は考えられていない、と考えることが

できる。

まとめると、

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_{\text{df}} + \Delta H_S \\ &= \Delta H - T\Delta S + \Delta H_S \\ &= (\Delta H + \Delta H_S) - T\Delta S\end{aligned}\quad (4.2)$$

と式変形をすることにより、新しい方法と古典的な方法との関係が理解でき、理論の整合性が確認できる。

ただし、新しい方法のエントロピーは式 2.2 で計算され、古典的方法とのエントロピーとは異なる。

付 錄 A CVM

A.1 CVM の計算原理

クラスター変分法 (Cluster Variation Method, CVM と略称) [7, 9, 10] は、統計力学にもとづく計算方法である。金属結晶などの材料物性を取り扱おうとする問題では原子や分子の互いの相互作用が強く、単独粒子の系に帰着させる統計力学は使えない。このような場合の統計力学としては、正則溶体近似や擬化学平衡近似（対近似）などがあるが、CVM はそれらの理論を特殊な場合として包含するものである。

本研究では、四面体近似を用いて計算をおこなった。四面体近似では、第二近接格子点間の相互作用を取り入れることができる。以下に四面体近似の CVM の計算方法を記す。

基本のクラスターとして四面体を用いた。いま、空孔は考えないこととし、格子点は Fe, Cu の 2 種類によって占有される。それぞれのインデックスとして $i = 1, 2$ をもちいる。基本クラスターは 2 種類の長さの異なる辺からなり、2 本の辺が第 2 近接で残りの 4 本が第一近接である。

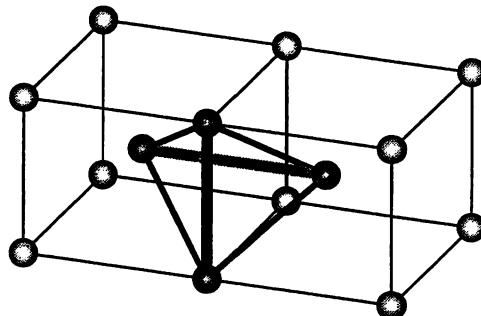


図 A.1: 四面体クラスター

平衡状態はグランド・ポテンシャル Ω の極小としてもとめられる。 Ω は、次のように定義される。

$$\Omega = U - TS - N \sum_{i=1}^2 \mu_i x_i \quad (\text{A.1})$$

ここで、 U は内部エネルギー、 T は温度、 S はエントロピー、 μ_i は化学ポテ

ンシャルである。

内部エネルギー U は基本クラスターの相互作用エネルギーの項であらわされる。bcc では 1 個の格子点あたり 6 個の四面体がとれるので、

$$U = 6N \sum_{i,j,k,l=1}^2 e_{ijkl} z_{ijkl} \quad (\text{A.2})$$

となる。 e_{ijkl} は、クラスターのエネルギーで、 z_{ijkl} は、エネルギー e_{ijkl} をもつクラスターの存在割合をあらわしている。 i, j, k, l は Fe, Cu のインデックスである 1, 2 が入り、クラスターの種類をあらわす。また、 i, j, k, l はクラスターの格子点とそれぞれ 1 対 1 で対応しており、 z_{ijkl}, e_{ijkl} はそれぞれ 16 種類存在することになる。

化学ポテンシャルについては、空孔はないものとしているので、

$$\sum_i^2 \mu_i = 0 \quad (\text{A.3})$$

と定義しなおすことができる。定義しなおした化学ポテンシャルは、一般的の空孔を基準としたものとは異なっている。

配置のエントロピーは、

$$\begin{aligned} S &= Nk_B \left[-6 \sum_{i,j,k,l=1}^2 L(z_{ijkl}) + 12 \sum_{i,j,k=1}^2 L(t_{ijk}) \right. \\ &\quad \left. - 3 \sum_{i,j=1}^2 L(y_{ij}^{(2)}) - 4 \sum_{i,j=1}^2 L(y_{ij}^{(1)}) + \sum_{i=1}^2 L(x_i) \right] \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

ここで k_B はボルツマン定数で、 $L(x)$ は $L(x) = x \ln x - x$ と定義された関数である。 t_{ijk} は三角形のクラスター、 $y_{ij}^{(2)}$ は第 2 近接からなる粒子対、 $y_{ij}^{(1)}$ は第 1 近接からなる粒子対、 x_i は粒子のそれぞれ存在割合である。このエントロピーの式は、[9, 10] を参考にした。

z_{ijkl} は、四面体クラスターの存在割合であるので和は 1 である。

$$1 = \sum_{i,j,k,l=1}^2 z_{ijkl} \quad (\text{A.5})$$

また、三角クラスター、粒子対、粒子の存在割合は、

$$x_i = \sum_{j,k,l=1}^2 z_{ijkl} \quad (\text{A.6})$$

のように、全て四面体クラスターから計算できる。

以上の条件の下で、 Ω の極小を求めれば平衡状態を求めることができる。 Ω は z_{ijkl} の関数であるので、 T, μ を一定にして z_{ijkl} についての極小として求められる。 Ω を微分して整理すると、

$$z_{ijkl} = z_{ijkl}^0 \exp\left(\frac{\lambda}{6Nk_B T}\right) \quad (\text{A.7})$$

$$z_{ijkl}^0 = \exp\left(-\frac{\Delta e_{ijkl}}{k_B T}\right) \exp\left[\frac{\mu_i + \mu_j + \mu_k + \mu_l}{24Nk_B T}\right] \\ T_{ijkl}^{\frac{1}{2}} U_{ijkl}^{-\frac{1}{4}} Y_{ijkl}^{-\frac{1}{6}} X_{ijkl}^{\frac{1}{24}}$$

$$T_{ijkl} = t_{ijk}t_{ijl}t_{ikl}t_{hkl} \\ U_{ijkl} = y_{ij}^{(2)}y_{kl}^{(2)} \\ Y_{ijkl} = y_{ik}^{(1)}y_{il}^{(1)}y_{jk}^{(1)}y_{jl}^{(1)} \\ X_{ijkl} = x_i x_j x_k x_l \quad (\text{A.8})$$

λ は、式 A.5 の規格化条件の式をラグランジュ乗数を使って書き加えたものである。

この式を自然逐次法 [7] を使って解く。自然逐次法は CVM の式を解くのに一般的な方法であり収束が保証されている。NIM の計算手順は、以下のようにある。

1. 初期値 z_{ijkl} を与える。
2. 初期値から規格化因子を計算する。
3. 初期値を規格化因子で規格化する
4. 規格化された z_{ijkl} から Ω を計算する
5. Ω が前回と同じ値ならば計算は収束している。
6. 同じ値でなければ規格化された z_{ijkl} を初期値にして 1. にもどる。

具体的な計算方法については、プログラムとともに後で記す。

A.2 計算の実際

自然逐次法を C++ 言語を使い再現し、計算をおこなった。作成したプログラムは、 T, μ を適当に決めると、組成 x や自由エネルギーを計算することができる。

μ を少しづつ変化させると、対応して x が変わる。 T を固定し、 μ を変化させ計算をくり返すと自由エネルギー曲線が得られる。

使用したプログラムを最後に添付した。

A.3 計算結果と考察

図 A.2 のグラフは、500 °C、1000 °C、1500 °C、2000 °C で計算し、組成自由エネルギー曲線としたものである。温度が上昇するにつれて、エネルギー

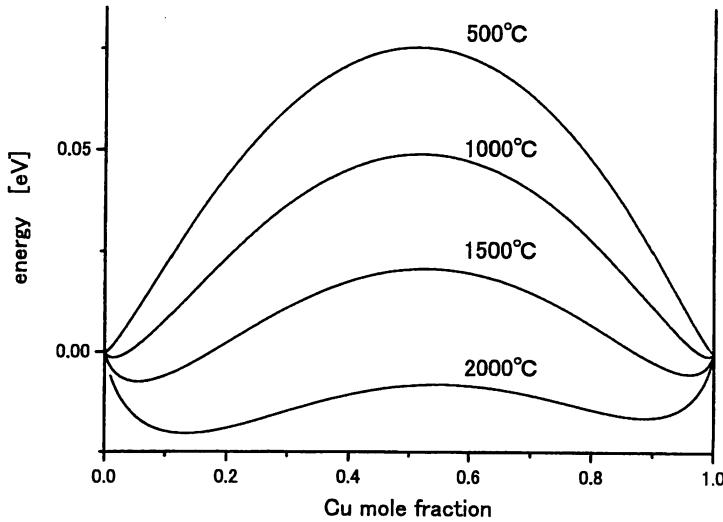


図 A.2: bcc 四面体近似、組成自由エネルギー曲線

は減少し、曲線は平坦になっている。これは、エントロピーの影響が温度とともに大きくなつてエネルギーを下げる方向に働いているからである。

次に近似度について見てみる。CVM の近似度は基本となるクラスターの取り方で決まる。大きなクラスターを取る方が近似が良くなる。

図 A.3 のグラフは、500 °Cでの Fe-Cu の CVM のさまざまな近似で計算し、組成自由エネルギー曲線を描いたものである。

点近似は正則溶体近似のこと、対近似は基本クラスターとして最近接原子対をとったもののことである。近似度が上がっていくと曲線の中央部の山は次第に低くなつてていくと考えられている。充分クラスターが大きくなつたときの厳密解は直線になると考えられている [7]。点近似と対近似を比較すると中央部の山は小さくなっている。しかし、さらに大きなクラスターを使った四面体近似を見てみると、山は逆に大きくなっている。

図 A.4 は、図 A.3 の温度を 1000 °Cとしたものである。500 °Cと同様の傾向が見られる。

図 A.5 のグラフは、図 A.4 をエンタルピーとエントロピーに分離したものである。このグラフから、四面体近似と点近似の自由エネルギーの差は、エンタルピーの差から生まれているということがわかる。

A.4 プログラム

使用したプログラムの全体図である。プログラムの本体は最後に添付した。

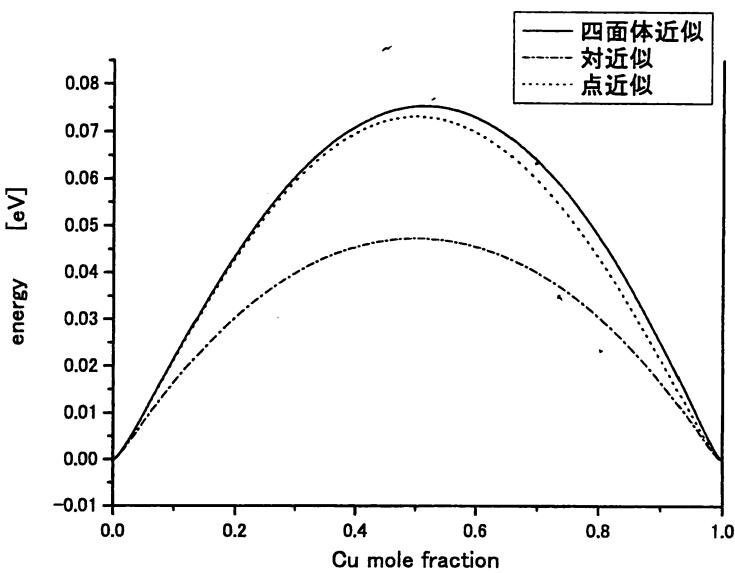


図 A.3: 近似度による違い、組成自由エネルギー曲線 (bcc, 500 °C)

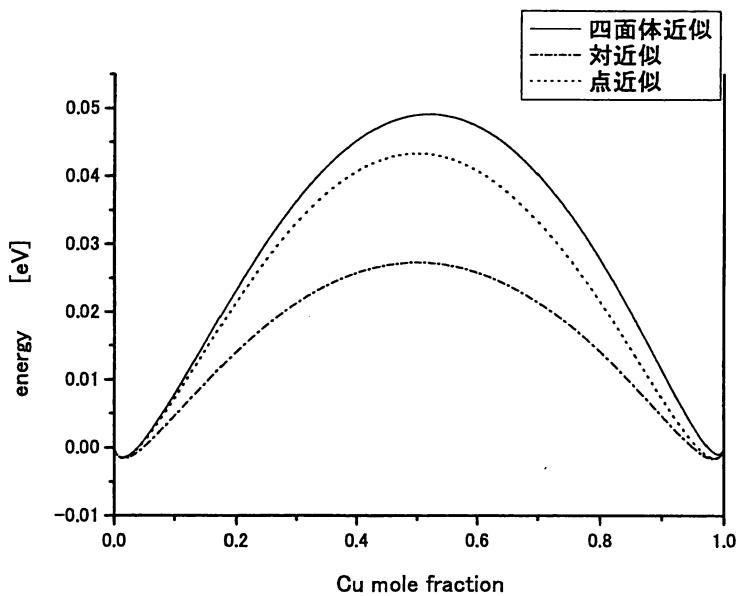


図 A.4: 近似度による違い、組成自由エネルギー曲線 (bcc, 1000 °C)

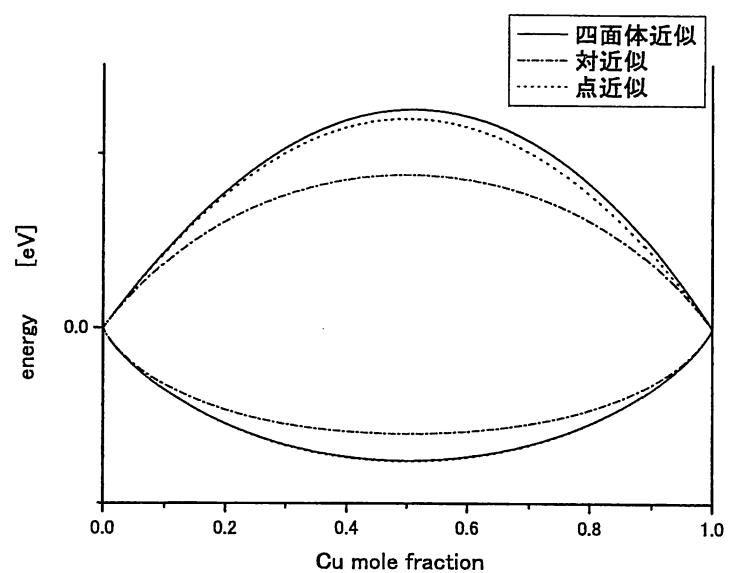
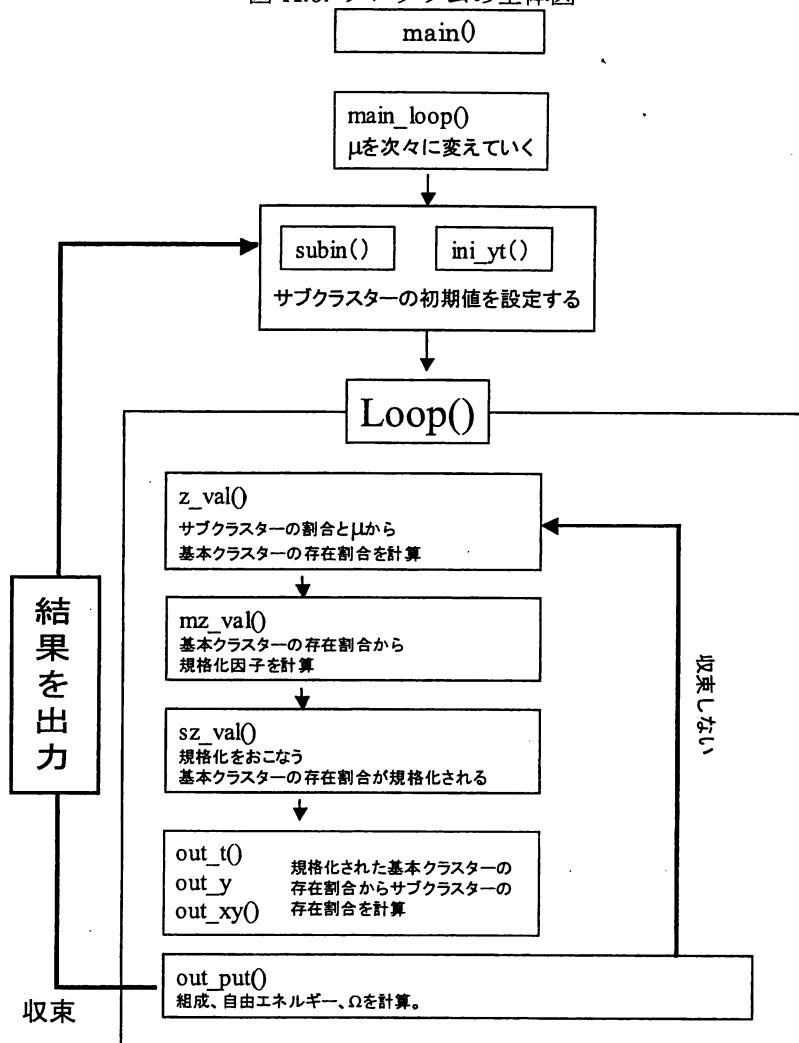


図 A.5: 近似度による違い、エンタルピーとエントロピー (bcc, 1000 °C)

図 A.6: プログラムの全体図



References

- [1] 岸田宏司秋末治、鉄と鋼、**76**、798- (1990) .
- [2] S.R.Goodman,S.S.Brenner and J.R.Low, Metall.Trans., **4**,2371-2378(1973).
- [3] T.Kamijo and H.Fukutomi, Phil. Mag. A, **48**,685-693(1983).
- [4] 藤田英一著、「金属物理」、(アグネ物理センター,1996)、pp125.
- [5] 杉本幸一、長村光造、山根壽己、牧正志、菊池潮美、落合庄治郎、村上陽太郎著、「材料組織学」、(朝倉書店,1991)、pp98-120.
- [6] H.I.Aaronson and K.R.Kinsman, Scripta Metall. ,**4**,101-106(1970).
- [7] 菊池良一、毛利哲雄著、「クラスター変分法」、(森北出版,1997).
- [8] 神藤欣一著、「計算物理入門」(海文堂,1996)、pp131-136.
- [9] C.Colint, G.Inden, R.Kikuchi, Acta. Metall. Mater. , **41**,1109-(1993).
- [10] S.Bein,C.Coline,M.Durand-Charre, J. Alloy and Compounds,**313**,133-143(2000).
- [11] G.Krasse and J.Hafner, Phys. Rev. B, **47**,558-561(1993).
- [12] G.Krasse and J.Furthmüller, Phys. Rev. B, **54**,11169-11185(1996).
- [13] D.Vanderbilt, Phys.Rev.B, **41**,7892-7895(1990).
- [14] J.P.Perdew and Y.wang, Phys.Rev.B, **45**,13244-13249(1992).
- [15] H.A.Wriedt and L.S.Darken, Trans. TMS-AIME,**216**,30-36(1960).
- [16] L.J.Swartzendruber, Phase Diagrams of Iron Binary Alloys, (ASM,1993) pp131.
- [17] Q.Chen and Z.P.Jin, Metall. Mater. Trans. A, **26A**,417-426(1995).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始多大なるご指導およびご教示を賜りました足立裕彦教授に深く感謝の意をあらわすとともに、厚く御礼申し上げます。

また、常に有益なご助言を頂きました西谷滋人助教授に深く感謝申し上げます。そして、折に触れご助言を頂きました田中功助教授に深く感謝の意を表します。最後になりましたが、隣で研究に協力していただきました世古敦人様、立岡徹之様をはじめ、その他材料設計工学研究室の皆様に心から感謝の意を表します。