

Fe 中の Cu の希薄固溶モル体積の第一原理計算

西川 篤史

平成 19 年 12 月 13 日

概要

Fe 系ナノメタルで Fe-Cu 系が次世代の鉄鋼材料として注目されている。Fe 原子に Cu 原子を固溶させた Fe-Cu 合金において、Cu の有効原子半径は Hume-Rothery の 15 % 則をこえているという見解がある。その事実を確かめる為に、VASP を用いて total エネルギーを計算し $E-V$ 曲線を求めた。その結果 pure な原子においての平衡原子半径は、Fe と Cu では約 2.1 % しかなかった差が、Cu を固溶させた状態での、Cu の有効原子半径は pure Fe に比べ約 12.53827 % も大きくなっていた。また、1 次微分したグラフより、硬さについて見てみると、軟らかくなっていた。

目次

1	緒言	3
2	理論	4
2.1	硬度	4
2.1.1	転位	4
2.1.2	相互作用エネルギー	8
2.2	最小2乗法による2変数のフィティング	9
3	計算手法・結果	10
3.1	pure Fe のエネルギー計算	10
3.2	pure Cu のエネルギー計算	10
3.3	Fe-Cu のエネルギー計算	10
3.4	Fe-Si のエネルギー計算	12
3.5	Fe-Cu-Si のエネルギー計算	12
4	考察	16
4.1	計算結果(グラフ)について	16
4.2	POSTION について	20
5	総括	22
A	付録	22
A.1	エネルギー・体積曲線から、1原子辺りの体積と半径の求め方	22
A.2	Maple のプログラム	23
A.3	VASP による計算のためのディレクトリとファイル	25

1 緒言

鉄鋼材料には、必ずと言えるほど Cu が含まれており、現時点では、Fe 系ナノメタルで次世代の鉄鋼材料として Fe-Cu 系が注目されている。そこで、Cu を操作することによりナノ領域において金属材料の組織を制御して、強度・延性等の特性を強化する機構を考える。また精錬除去が困難な Cu を有効利用することにより、資源再利用の点からも意義深い。

鉄鋼材料の高強度化を図るために、時効処理でナノクラスター・ナノ析出制御により析出強化できることは知られている。しかしながら、鉄より軟質の粒子を鉄中に分散させて材料を強化する機構に関しては、理論的説明は全くされていなかった。また、析出物は温度を上げると固体の状態でも再溶解して消滅するが、分散物は固体状態では消滅しない。従って、分散強化の方がより高温まで有効に作用するので、高温材料の強化手段としては分散強化はきわめて有効である。特に、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の粒径領域で、結晶粒微細化強化と粒子分散強化の加算則が成立しないという全く新しい知見も得られている。

物理学の本質はその予測可能性にあり、座標と原子番号を与えて多電子問題のシュレーディンガー方程式を解きさえすればすべての物理力がわかるはずのものである。しかし、物理系の本質は無限系であり常にある近似に基づいた解しか得られないことと、たとえ完全な解が得られたとしてもその解のもたらす情報はやはり無限にあり常に情報の縮約を行ってできるだけ少ないパラメータで系の本質を記述する作業が必要とされている。物性予測の第一段階のプロセスは第一原理計算による物性のシミュレーションを行う部分であり、密度汎関数法に基づく有効ポテンシャルを用いて電子状態を決定し物性予測を行っている。この第一原理計算は並列 PC クラスタを用いることによって、計算時間を早めることができる。本論では鉄鋼材料の Fe-Cu 合金に着目し、鉄中に Cu や Si を分散させた状態でのエネルギーを求めることにより、物性予測をしていく。

2 理論

1つの金属固体に2原子原子半径が同じ場合、原子半径はきれいな配列をしているが、2原子の半径差 (ΔR) が大きい場合、図1のようなふるまいを見せる。Cuは、本来の原子半径でみるとFe

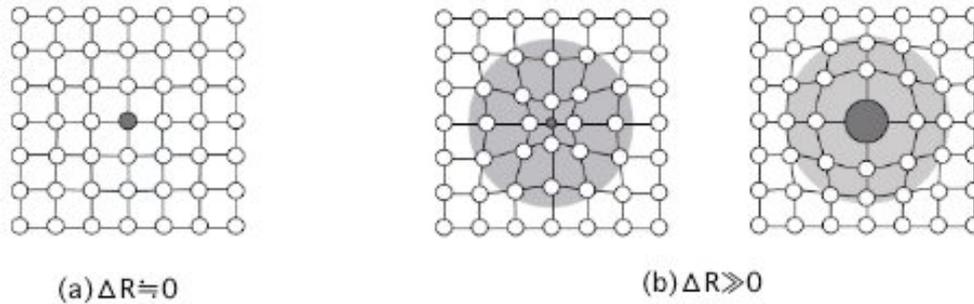


図 1: 2 原子の半径の違いによる相互作用 (寸法効果)

の原子半径に近いが、有効原子半径でみると Hume-Rothery の 15% 則の上限をこえている。(図2参照) これは、bcc Fe に固溶させた場合の Fe 原子との相互作用によるものであると考えられる。

2.1 硬度

材料の硬度を説明するために、転位と結晶構造に働く相互作用 (エネルギー) について説明しておく。

2.1.1 転位

結晶に力を加えて変形すると、結晶はそれに答えて同等の力を返す。これを変形応力 (stress) という。加えた変形量「歪」(strain) に対する応力は図4のような応力歪曲線 (stress-strain curve) を示す。歪が小さい直線的に応答する領域を弾性 (elastic) 変形域、それ以上の変形を加えた領域を塑性 (plastic) 変形域と呼ぶ。その限界を降伏応力 (yield stress) あるいは降伏強度 (yield strength) と呼ぶ。弾性域では変形は格子 (lattice) の相対的な配置はそのままであるので、加重を除けば元に戻る。しかし、塑性域では、変形がズレによって起こるために、除加重しても永久変形がのこる。つまり、弾性変形域の傾きが大きければ硬い、小さければ軟らかい金属となる。また、領域を長くすれば (降伏応力までの距離が長ければ)、金属の強度は強くなる。このズレをおこす原因が転位 (dislocation) である。この転位はもともと金属などの結晶の強度を説明するため考え出された格子欠陥である。

固溶体の中では転位は多数の溶質原子と相互作用する。従って、図5に示すように運動する転位は多数の障害物の中を通り過ぎなければならない。よって、点障害の濃度が高いほど、また相互作用が大きいほど転位の運動は困難になる。このような多数個との相互作用を考慮に入れてはじめて合金の降伏応力を求めることができる。しかし、もし転位が図5の A → B ようにまっすぐのまま動くとするれば、転位は溶質原子から何らの抵抗も受けないのである。すなわち、いま、 i 番目の

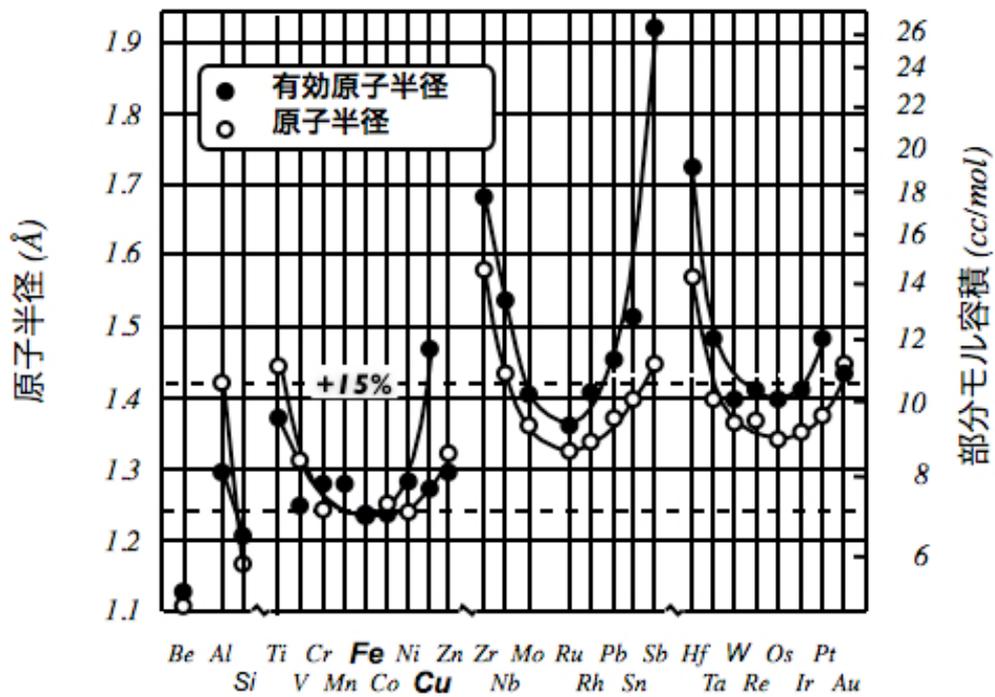


図 2: bcc Fe に各元素を固溶させた場合の有効原子半径

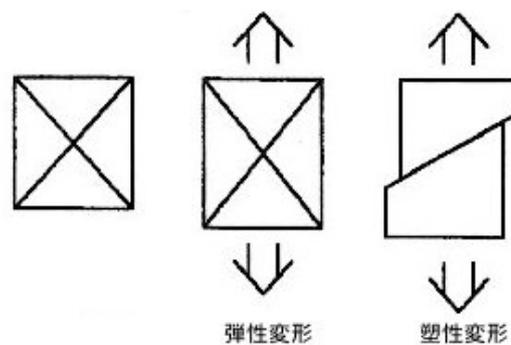


図 3: 弾性変形、塑性変形の模式図

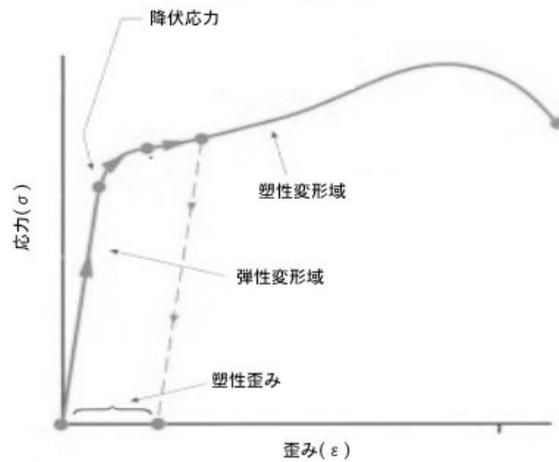


図 4: 応力-歪曲線

溶質原子は距離 x_i の位置にあり、それから転位が受ける力を $f(x_i)$ とするとき、多数個から受ける力 (F) はこれらの和になるから、

$$F = \sum f(x_i) \quad (1)$$

である。すべり面の上側にある溶質原子から受ける力と下側の溶質原子から受ける力とは符号が反対であるから、概略的にはこれらは打ち消し合う。さらに和に含まれる溶質原子の個数を十分大きくとれば、統計的なばらつきが平均化されるので、これらの総和はゼロになるはずである。

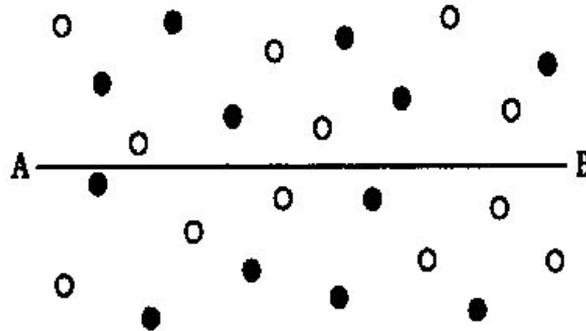


図 5: 転位 (AB) と多数の溶質原子との相互作用。ただし転位が剛直な場合

しかし、現実にはこのような溶質原子分布の中を運動する転位が溶質原子から何も抵抗を受けないとは考え難い。したがって、転位が点欠陥とどのくらいの間隔で相互作用しながら定期的に運動するのかを考察する。転位が図 5 のように直線に近い状態で運動するのであれば、ある瞬間に相互作用する点障害の間隔は極めて広くなるし、図 6 のようにジグザクに折れ曲がっていればその間隔は短くなる。すなわち、相互作用は転位の折れ曲がりの程度を与える応力の関数である。

転位が 1 つの相互作用からはずれて、さらに前に張り出す過程で、転位の掃く面積内に平均 1 つ

の点障害があれば、相互作用間隔が一定に保たれて定常運動状態が実現する。いま、すべり面上の点障害を C とすると、図 5 において、上の条件は $lx = 1/C$ である。 x の値と転位の曲率半径 r との間には $l^2 = 2xr$ の関係があるので、曲率半径と応力の関係 $r = (Gb^2/2)/(b) = Gb/(2)$ を用いて

$$l = \left(\frac{Gb}{2}\right)^{1/3} \quad (2)$$

が得られる。

熱活性化過程を伴わない絶対零度の変形抵抗 τ_0 は、転位線が個々の点欠陥を通過するときを受ける力の最大値を F_0 とすると、外部応力が l の長さの転位セグメントに作用する力が F_0 と釣り合うという条件、すなわち $\tau_0 bl = F_0$ より式 (2) を用いて次式で表される。

$$\tau_0 = \frac{F_0^{3/2}}{G^{1/2}b^2} C^{1/2} \quad (3)$$

固溶体の場合には、転位は、近似的にすべり面の上下に存在する固溶原子とのみ相互作用すると仮定すると、障害の面密度 C は固溶原子の濃度 c によって、 $C = 2c/b^2$ で表される。また、転位の固溶原子の相互作用エネルギーを W とすると、 F は近似的に $F = W/b$ と書くことができる。これらの関係式を (3) に代入すると

$$\tau_0 = \frac{\sqrt{2}W^{3/2}}{G^{1/2}b^{1/2}} c^{1/2} \quad (4)$$

が得られる。すなわち、 τ_0 の値は相互作用エネルギーの $3/2$ 乗、固溶原子の濃度の平方根に比例する。よって、相互作用エネルギーを少なく、また固溶原子の濃度を低くすることにより、金属にかかる応力 τ の値が小さくなり、より大きな外力を与えても、転位が起こりにくくなると考えられる。転位には刃状転位 (edge dislocation) とらせん転位 (screw dislocation) があり、2 つが混合した混合転位がある。刃状転位は転位のない結晶に余分面を無理やり押し込んだ形の結晶欠陥である。らせん転位は転位線に対して平行に結晶面がずれているものをいう。転位線のまわりの原子の不一致の向きをバーガーズ・ベクトルで表し、刃状転位は転位線とバーガーズ・ベクトルが垂直で、らせん転位は転位線とバーガーズ・ベクトルが平行である。

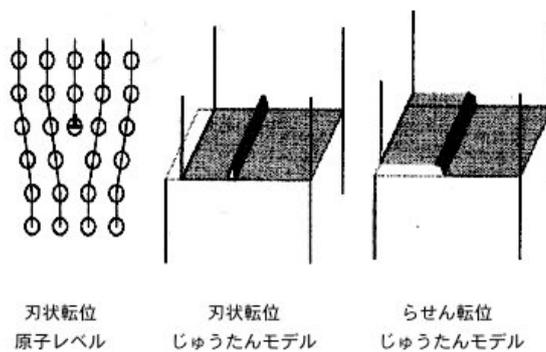


図 6: 転位の模式図

2.1.2 相互作用エネルギー

転位と溶質原子の相互作用としては、弾性相互作用、すなわち溶質原子と溶媒原子の大きさの差による静水圧ひずみや侵入型溶質原子の周りの非等方ひずみと転位の周りのひずみとの相互作用、および溶質原子ならびにそのごく近傍で剛性率が結晶の地の部分と異なることによる相互作用がもっとも大きく、微量元素の影響を問題にする場合にはこれだけを考えればよい。

弾性的相互作用ならびに化学的相互作用以外の相互作用としては、金属では電氣的相互作用がある。刃状転位のまわりでは格子の膨張した領域と圧縮された領域があるので、そこで格子定数の変化に対応して電子の再配列がおこり、電気双極子を発生する。溶質原子のイオンは一般に基地(溶媒)の金属イオンとは電荷が異なるので、この電気双極子と相互作用をもつ。この効果による転位と溶質原子との結合エネルギーは弾性的相互作用の数分の1以下で、金属の場合にはよほど原子価の異なる溶質原子でないかぎり、ほとんど問題にならないと考えられる。

転位と溶質原子の間に相互作用があれば、転位の運動すなわち結晶の変形挙動に影響がある。その影響は相互作用の強さと拡がりで決まり、強さと拡がりは相互作用の原因で決まる。

本実験では、溶質原子(Cu)と溶媒原子(Fe)の大きさは異なっている。したがって、溶質原子の周りの格子には膨張もしくは圧縮の静水圧ひずみを生ずる。刃状転位の周りには静水圧ひずみがあるから、溶質原子の周りの静水圧ひずみと相互作用を生ずる。簡単に言えば、原子半径の小さな溶質原子は刃状転位の圧縮部分、すなわち割り込み原子面の先端に入れば、ひずみが緩和される。大きな原子は割り込み原子面の真下の格子が拡がっているところに入る。これが溶質原子の安定位置である。転位と溶質原子とが安定な配置をとっているとき、転位だけが動くエネルギーが増加するから、そのために余計な力を必要とする。これが寸法効果(size-effect)であり、溶質原子が転位の周りに集まって転位を動きにくくすることを、転位を固着(pinning)するという。

刃状転位について相互作用の大きさを見積もってみる。これは、刃状転位の周りの静水圧の存在するところに溶質原子を1個固溶させるために必要なエネルギーと、転位のない結晶のなかに固溶させるために要するエネルギーとの差で表せる。静水圧 P のもとで体積が v だけ変化すれば、ひずみエネルギーは $P v$ だけ変化する。刃状転位に対しては、

$$P = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3} \quad (5)$$

である。ここで σ_{ij} は単位面積辺りに働く力を表し、添字 i は面の方向、添字 j は力の方向を示す。 v は、溶媒原子の半径を r_0 、固溶原子の半径を r_1 、 $r_1 = r_0(1 + \epsilon)$ とすれば、 ϵ が小さいときには、 $v = 4 r_0^3 \epsilon$ となる。(ϵ は原子サイズパラメータを表す。) 溶質原子を濃度(原子分率) c だけ固溶させたときの格子定数を a とすれば、 ϵ は溶質原子添加による格子定数変化の割合と次の関係にある。すなわち、

$$\epsilon = \left(\frac{1 + \epsilon}{3(1 - \epsilon)} \right) \frac{1}{c} \frac{da}{dc} \quad (6)$$

である。 $P v$ に刃状転位に対する応力の式を代入すれば、相互作用エネルギー W は、

$$W = A \frac{\sigma_{sin}}{r} = A \frac{y}{x^2 + y^2} \quad (7)$$

と求められる。ここで、

$$A = \frac{(1 + \epsilon)}{3(1 - \epsilon)} Gb \quad V = \frac{4(1 + \epsilon)}{3(1 - \epsilon)} Gb r_0^3 \quad (8)$$

であり、 G は剛性率、 ϵ はポアソン比、 b はパーガースペクトルの大きさ、 x はすべり面に沿って測った転位と溶質原子との距離、 y はすべり面に垂直に測った転位と溶質原子との距離である。

2.2 最小 2 乗法による 2 変数のフィティング

普通 (x, y) データに対する最小 2 乗法は,

$$y_i(x) = a_1 + a_2x + a_3x^2, \dots, a_Mx^{M-1} \quad (9)$$

として, このモデルとデータとの差の 2 乗の和,

$$a \quad (10)$$

を最小にするパラメータ a_k を求める. これより一般の関数 $X(x_i)$ の線形結合を構成すると,

3 計算手法・結果

エネルギー計算には密度汎関数法を用いた平面波-擬ポテンシャル法電子構造プログラムである VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いた。この手法では、3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し、その波動関数をもとに一電子方程式をとくことにより、電子状態を求める。交換相関関数は GGA (Generalized Gradient Approximation) を用いた。また、擬ポテンシャルとして、PAW (Projector Augmented Wave) を用いた。これは、Blochl が考案した全電子計算の方法で、LAPW とウルトラ擬ポテンシャルを組み合わせたような手法である。カットオフエネルギーは Fe267.883[eV], Cu273.214[eV], Si245.345[eV] とした。

3.1 pure Fe のエネルギー計算

bcc Fe において、計算精度と計算時間に大きく影響する k 点やエネルギーバンドの幅の最適な条件¹を考察するため、また、pure Fe の原子半径を求めるため、bcc Fe の $(1 \times 1 \times 1)$, $(2 \times 2 \times 2)$, $(3 \times 3 \times 3)$ セルでの、total エネルギーを計算した。その結果を表 1 に示す。そして、Fe2 原子 $[(1 \times 1 \times 1)]$ 、16 原子 $[(2 \times 2 \times 2)]$ 、54 原子 $[(3 \times 3 \times 3)]$ の 1 原子あたりのエネルギーを求め、グラフにした (図 7)。この時に、基底状態での 1 原子辺りの原子半径が同じになる様に、k 点の値を変化させた。

表 1: pureFe の total energy の計算結果

	Fe2	Fe16	Fe54
Lattice Constant[]	total energy[eV]	total energy[eV]	total energy[eV]
2.58030	-15.23613	-121.85049	-411.41331
2.72365	-16.44314	-131.18688	-442.99513
2.86700	-16.63209	-132.68417	-448.20624
3.01035	-16.32632	-129.07633	-438.49832
3.15370	-15.74602	-122.71767	-419.07506

3.2 pure Cu のエネルギー計算

理論で示したように、Fe と Cu の原子半径差がほとんどないかどうかを確認する為に、pure Cu のエネルギー計算をした。

3.3 Fe-Cu のエネルギー計算

まず、先ほど計算した Fe16 原子の詳しいデータを取るため、計算する SCALE のポイントを増やした。Fe16 原子中の 1 原子を Cu に置き換えて、total エネルギーを計算した。この際、relax を

¹原子数が多くなるに連れて、計算時間が長くなる。よって、この段階で、INCAR,KPOINTS などのファイルを操作して、計算が早くなるようにかつ信頼のおけるデータが得られるようにしておく。

表 2: pureFe の 1 原子辺りの total energy

Lattice Constant[]	Fe2/atom	Fe16/atom	Fe54/atom
	total energy[eV/atom]	total energy[eV/atom]	total energy[eV/atom]
2.58030	-7.618067000	-7.615655625	-7.618765000
2.72365	-8.221567500	-8.199180000	-8.203613518
2.86700	-8.316047000	-8.292760625	-8.300115555
3.01035	-8.163161500	-8.067270625	-8.120339259
3.15370	-7.873008500	-7.669854375	-7.760649259

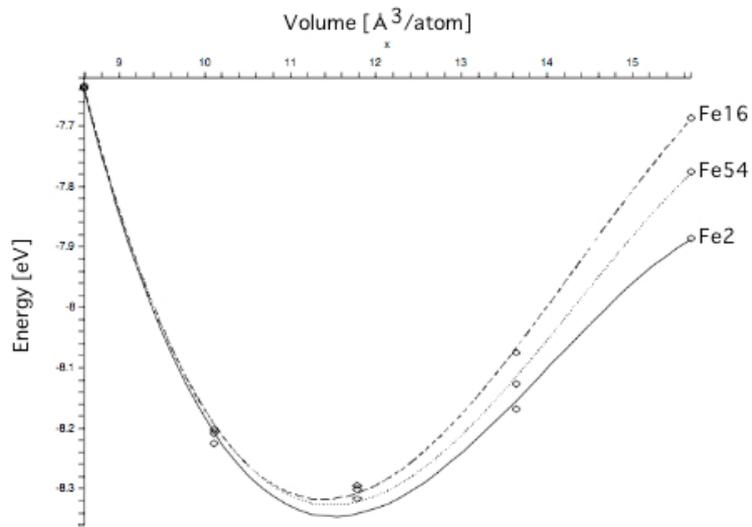


図 7: $E_{Fe} - V$ 曲線

表 3: pureCu の total energy の計算結果

Lattice Constant[]	Cu2	Cu2/atom	Cu16	Cu16/atom
	total energy[eV]	total energy[eV/atom]	total energy[eV]	total energy[eV/atom]
2.58030	-5.55345	-2.77672385	-45.16521	-2.82282568
2.72365	-6.87547	-3.43773625	-55.63852	-3.47740731
2.86700	-7.27900	-3.63950150	-58.79327	-3.67457962
3.01035	-7.17204	-3.58602225	-57.86046	-3.61627881
3.15370	-6.78581	-3.39290255	-54.72248	-3.42015500

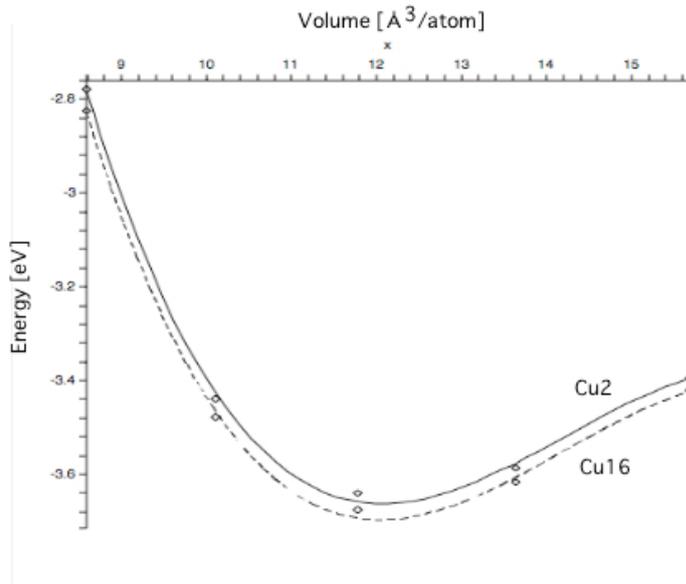


図 8: $E_{Cu} - V$ 曲線

考慮した。結果を (表 4, 図 9) に示す。²

3.4 Fe-Si のエネルギー計算

Fe-Cu と同様に、Fe16 原子中の 1 原子を Si に置き換えて、total エネルギーを計算した。この時、relax させない時と relax させた時、両方とも計算した。結果を (表 5, 図 10) に示す。(計算データには、比較の為に前計算結果も再括している。)

3.5 Fe-Cu-Si のエネルギー計算

Fe16 原子の中の 1 原子を Cu1 原子に、そして、別の Fe1 原子を Si1 原子に置き換えて、total エネルギーを計算した。また Cu を原点とした時に、Si の場所を第一近接部分もしくは第二近接部分に変えて同様に計算した。その結果を表 6、図 11 に示す。

²以後のグラフについての横軸は体積ではなく格子定数をとっている。これは、格子定数から体積が求められるため、同じく $E - V$ 曲線と考えることができるからである。

表 4: Fe16 原子のセルに Cu1 原子を置換させた時の total energy

Lattice Constant[]	Fe16 total energy[eV]	Fe15-Cu1 total energy[eV]	Fe15-Cu1(relax) total energy[eV]
2.58030	-121.85049	-116.33917	-116.38633
2.65198	-131.18688	-125.75374	-125.78618
2.78099	-132.28819		-127.54217
2.79533	-132.57655		
2.80966	-132.53775	-127.52780	-127.54217
2.82400	-132.74085	-127.63514	-127.65030
2.83833	-132.69335	-127.68848	-127.70638
2.85267	-132.58626	-127.71541	-127.73801
2.86700	-132.68418	-127.67319	-127.71242
2.88134	-132.45829	-127.51283	-127.65712
2.89567	-132.16988	-127.52707	-127.57429
2.91001		-127.35977	-127.43188
2.92434		-127.12371	-127.27026
3.01035	-129.07633	-125.13323	-125.69832
3.15370	-122.71767	-119.95819	-121.05918

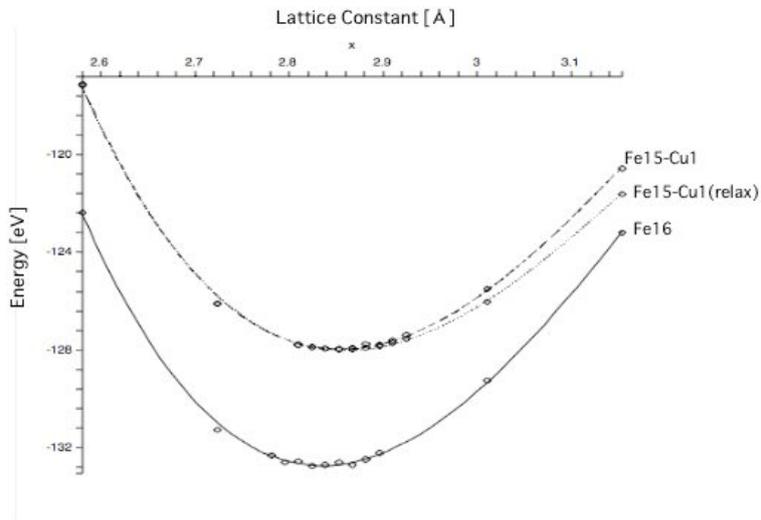


図 9: Cu を置換した時の格子定数とエネルギー曲線

表 5: Fe16 原子のセルに Si1 原子を置換させた時の total energy

Lattice Constant[Å]	Fe16 total energy[eV]	Fe15-Si1 total energy[eV]	Fe15-Si1(relax) total energy[eV]
2.58030	-121.85049	-120.52204	-120.52454
2.65198	-131.18688	-126.31924	-126.31963
2.72365		-129.68696	-129.68740
2.78099	-132.28819		
2.79533	-132.57655	-131.08948	-131.09006
2.80966	-132.53775	-131.19174	-131.19242
2.82400	-132.74085	-131.23901	-131.23971
2.83833	-132.69335	-131.23487	-131.23541
2.85267	-132.58626	-131.20185	-131.20229
2.86700	-132.68418	-131.13001	-131.13049
2.88134	-132.45829	-131.02123	-131.02211
2.89567	-132.16988	-130.86517	-130.86894
2.91001		-130.69181	-130.70045
2.92434		-130.50346	-130.51343
3.01035	-129.07633	-128.57338	-128.67190
3.08203		-126.21463	-126.40333
3.15370	-122.71767	-123.46912	-123.76222

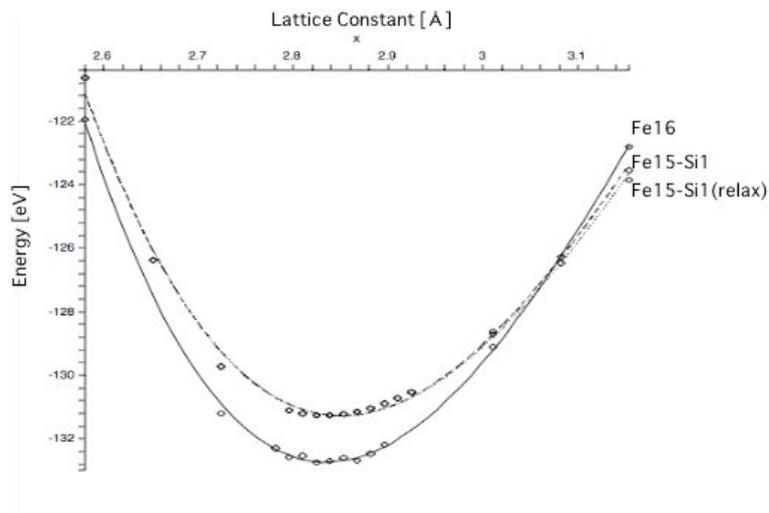


図 10: Si1 を置換した時の格子定数とエネルギー曲線

表 6: Fe14-Cu1-Si1 の total energy

Lattice Constant[\AA]	Cu1-Fe14-Si1 total energy[eV]	Cu1-Fe14-Si1(relax) total energy[eV]	Cu1-Si1-Fe14(relax) total energy[eV]
2.58030	-114.90858	-114.96542	-115.01706
2.65198	-120.81576	-120.86167	-120.75389
2.72365	-124.28117	-124.32612	-124.13620
2.78099	-125.61651	-125.66019	-125.52829
2.79533			-125.71537
2.80966	-125.91639	-125.95698	-125.85387
2.82400	-125.99991	-126.04269	-125.94452
2.83833	-126.04205	-126.08362	-125.98450
2.85267	-126.05987	-126.10271	-126.00013
2.86700	-126.02145	-126.06541	-125.96068
2.88134	-125.93934	-125.99696	-125.89209
2.89567	-125.85172	-125.89674	-125.79368
2.91001	-125.68784	-125.73397	-125.63420
2.92434	-125.49949	-125.54565	-125.44944
3.01035	-123.63513	-123.78551	-123.72122
3.08203	-121.08818	-121.59705	-121.56733
3.15370	-118.23972	-119.09245	-119.10883

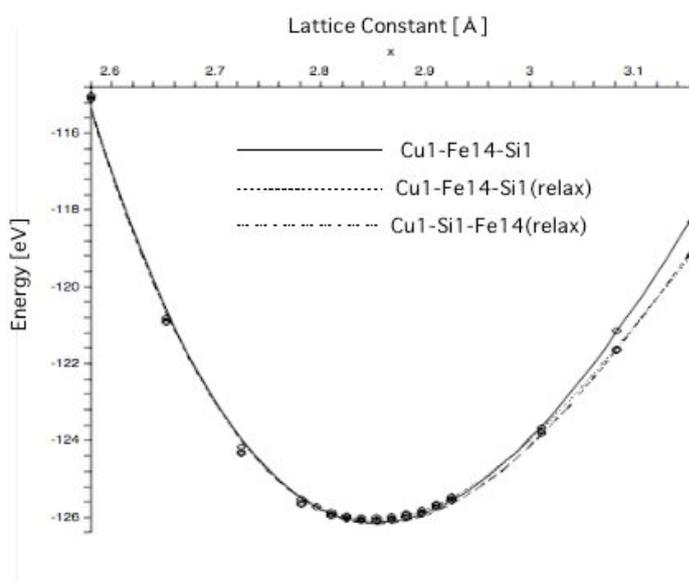


図 11: Cu と Si を置換した時の格子定数とエネルギー曲線

4 考察

4.1 計算結果 (グラフ) について

Fe16、Fe15-Cu1(relax)、Fe15-Si1(relax) の計算結果をひとつのグラフに描いた (図 12)。次に、total エネルギーを格子定数で微分することによって、最安定構造の格子定数がわかりやすくなり、またそのグラフの傾きを見ることによって、硬さが分かる (図 13)。傾きを表 7 に示す。図 13 よ

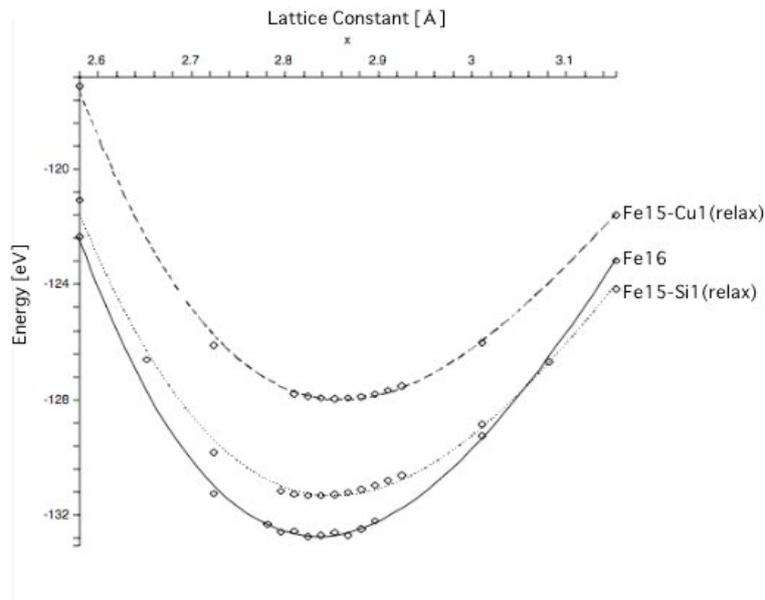


図 12: Fe16, Fe15-Cu1, Fe15-Si1 の格子定数とエネルギー曲線

り、最安定構造の格子定数は Si を固溶させた時に比べ、Cu を固溶させた方が、大きくなっていることが分かった。また硬さに関して図 14 より、bcc Fe16 原子に Cu を 1 原子置換した場合と Si を 1 原子置換した場合には、Cu、Si とともに Fe を軟化させる性質があったが、Cu を固溶させた方が影響力は大きいことが分かった。Fe16、Fe15-Cu1(relax)、Cu1-Fe14-Si1(relax) の計算結果についても同様にひとつのグラフで描いた (図 15)。

図 16 より Fe16 に、Cu を 1 原子置換させると、最安定構造の格子定数が大きくなっていることが分かり、さらに Si を 1 原子置換させると、格子定数が小さくなっていることが分かった (表 7)。つまり先ほどの結果 (図 16) から推測できる結果となった。

表 7: 最安定構造時の格子定数

原子の種類	Lattice Constant[]
Fe16	2.83492
Fe15-Cu1(relax)	2.85982
Cu1-Fe14-Si1(relax)	2.85427

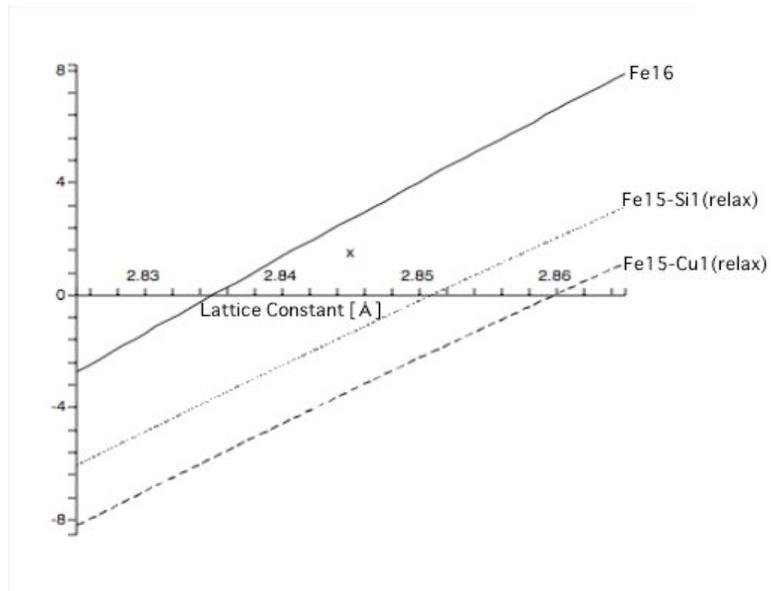


図 13: 1 次微分したグラフ

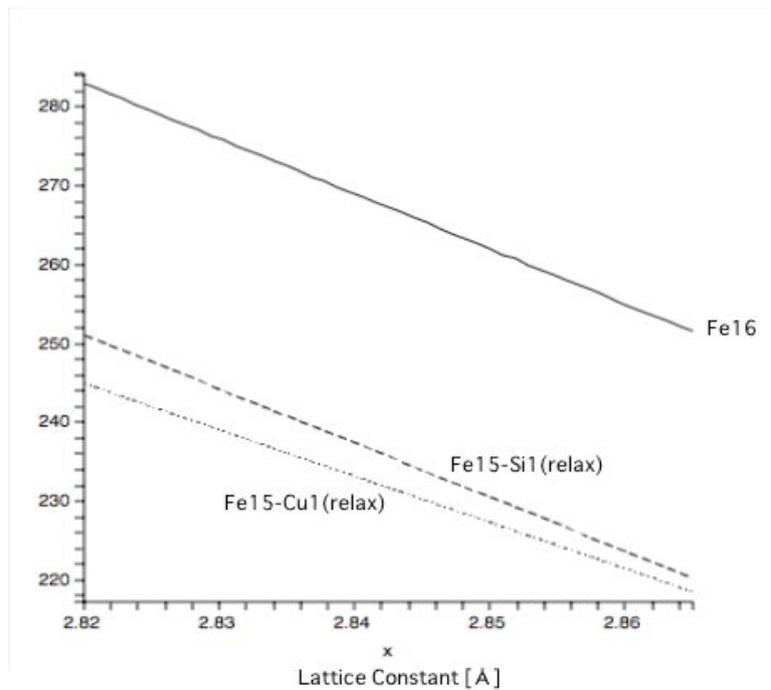


図 14: 2 次微分したグラフ

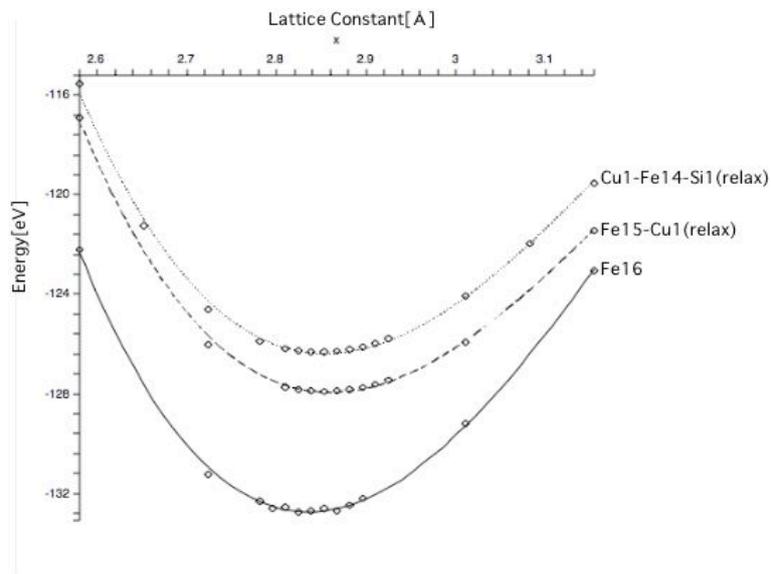


図 15: Fe16, Fe15-Cu1, Cu1-Fe14-Si1 の格子定数とエネルギー曲線

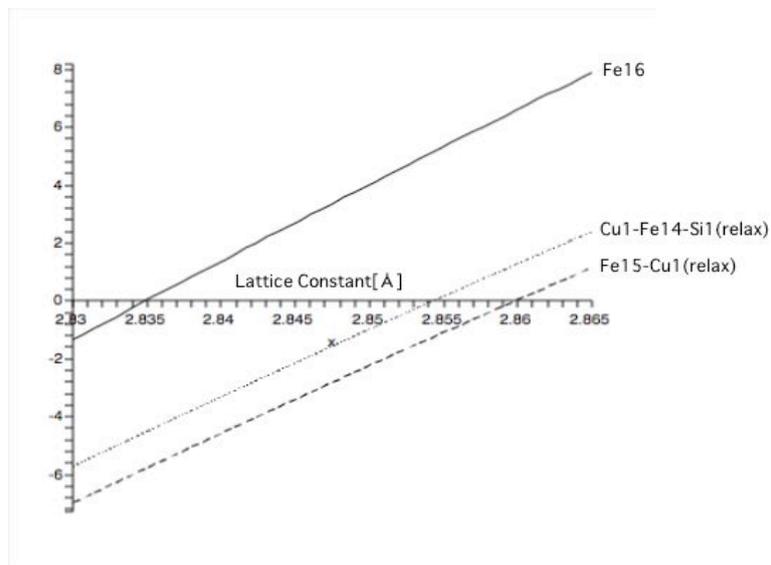


図 16: 1次微分したグラフ

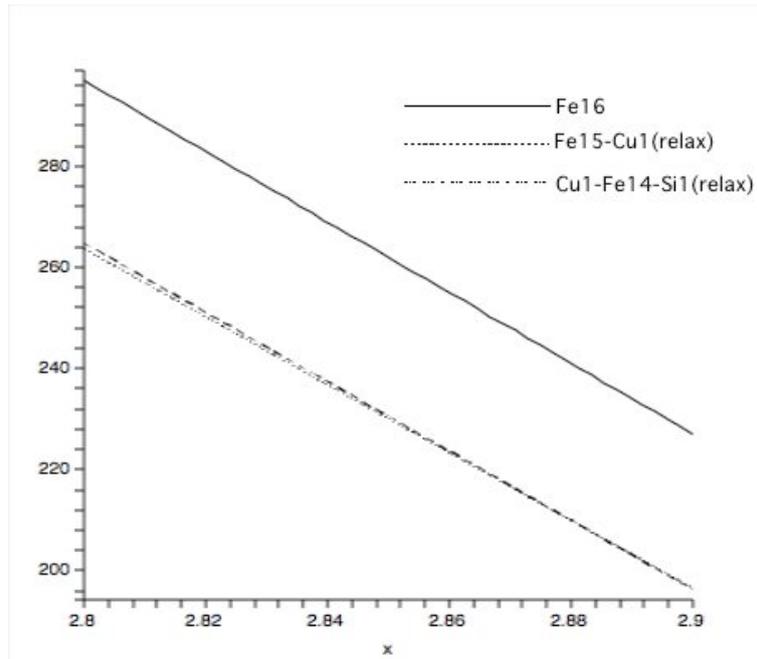


図 17: 2 次微分したグラフ

そして、その時の格子定数から 1 原子辺りの体積 $V[\text{Å}^3]$ と原子半径 $r[\text{Å}]$ を求めた。その結果を表 8 に示した。表より、 r_{pureFe} と r_{CuinFe} を比べると、約 12.53827 % も大きくなっていた。Hume Rothery の 15 % 則より大きくならなかったが、本来原子半径差が小さい原子同士の置換なら図 1 中のようになるはずだが、図 1 右のように大きくなった。ここで、Fe15-Si1 についても同様に最安定構造の原子半径を求めてみると、 r_{SinFe} は 14.48211[Å] となり、 r_{pureFe} と比べると、約 8.32954 % も大きくなっていた。また、1 次微分した図 16 の傾きを見ると、pure Fe に比べ、Cu を固溶さ

表 8: 最安定構造の原子半径

原子の種類	体積 $V[\text{Å}^3/\text{atom}]$	原子半径 $r[\text{Å}]$
Fe1	11.39177157	1.395835533
Cu1	16.2364829	1.570849146

せた方が軟らかくなっていることがわかる。しかし、図 16 から推測できるように、さらに Si を固溶させると硬くなるはずであるが、硬度に関して変化がなかったという結果になった。それぞれの結果について、図 16 に比べて違いが生じたのは、実験結果と計算結果による違いと本計算において固溶濃度が 6.25 % と希薄固溶体にしては高い値であるため、相互作用の力が強くなり、計算結果に対する信頼度が小さいことが考えられる。

4.2 POSTION について

relax させると原子にかかる force がゼロになるように配列が移動する。これに関しては OUTCAR ファイルで確認することができる。

図 を見ると、pure Fe に関しては bcc 構造のきれいな配列をしているが、Cu が固溶した状態で

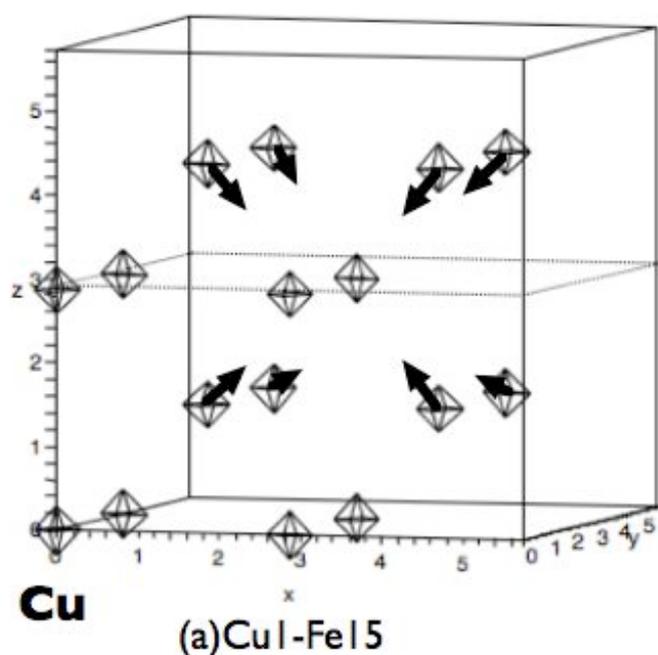


図 18: $2 \times 2 \times 2$ セルにおける Fe15-Cu1(relax) にかかる FORCE

は、 $Z=1/2, Z=3/4$ にあった Fe 原子がセルの中心に向かい原子が移動していること分かった。これは、原子半径の大きな Cu が入ったことによって相互作用によるバランスが崩れ、より安定な位置に原子が移動し、配列に影響が現れたものと考えられる。次に、Cu1-Fe14-Si1(relax) の原子配列を図 で示した。Cu を固溶させた時では、 $Z=1/2, Z=3/4$ にあった原子にだけ FORCE がかかっていたが、Cu と Si を固溶させた時では、全ての原子に FORCE がかかり、bcc のきれいな配列に比べ、複雑な配列となっていた。? OUTCAR より取り出した各セルにおける原子の POSITION を表 ~ に示しておく。

表 9: pure Fe ($2 \times 2 \times 2$) セルの POSITION(x,y,z)

(0.00000,0.00000,0.00000)	(2.86700,0.00000,0.00000)	(0.00000,2.86700,0.00000)	(2.86700,2.86700,0.00000)
(1.43350,1.43350,1.43350)	(4.30050,1.43350,1.43350)	(1.43350,4.30050,1.43350)	(4.30050,4.30050,1.43350)
(0.00000,0.00000,2.86700)	(2.86700,0.00000,2.86700)	(0.00000,2.86700,2.86700)	(2.86700,2.86700,2.86700)
(1.43350,1.43350,4.30050)	(4.30050,1.43350,4.30050)	(1.43350,4.30050,4.30050)	(4.30050,4.30050,4.30050)

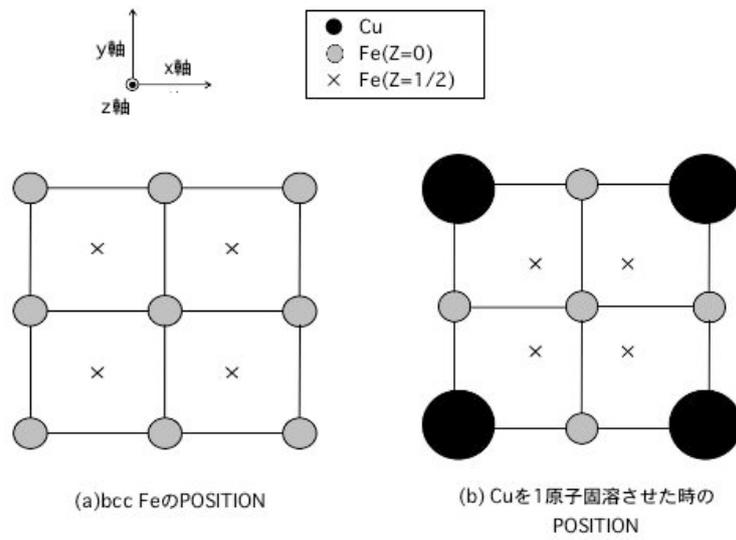


図 19: Z 軸方向から見た pure Fe と Fe15-Cu1(relax) の POSITION

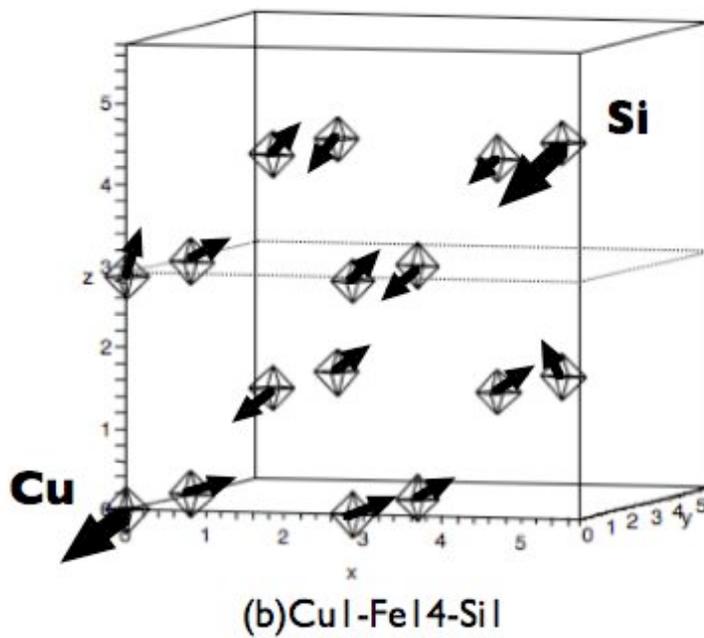


図 20: $2 \times 2 \times 2$ セルにおける Cu1-Fe14-Si1(relax) にかかる FORCE

表 10: Cu in Fe (2 × 2 × 2) セルの POSITION(x,y,z)

(0.00000,0.00000,0.00000)	(2.86700,0.00000,0.00000)	(0.00000,2.86700,0.00000)	(2.86700,2.86700,0.00000)
(1.44441,1.44441,1.44441)	(4.28959,1.44441,1.44441)	(1.44441,4.28959,1.44441)	(4.28959,4.28959,1.44441)
(0.00000,0.00000,2.86700)	(2.86700,0.00000,2.86700)	(0.00000,2.86700,2.86700)	(2.86700,2.86700,2.86700)
(1.44441,1.44441,4.28959)	(4.28959,1.44441,4.28959)	(1.44441,4.28959,4.28959)	(4.28959,4.28959,4.28959)

表 11: Cu1-Fe14-Si1 (2 × 2 × 2) セルの POSITION(x,y,z)

(-0.02640,-0.02640,-0.02640)	(2.88770,0.00105,0.00105)	(0.00105,2.88770,0.00105)	(2.87835,2.87835,0.01039)
(1.43201,1.43201,1.43201)	(4.30676,1.43987,1.43987)	(1.43987,4.30676,1.43987)	(4.27942,4.27942,1.47119)
(0.00105,0.00105,2.88770)	(2.87835,0.01039,2.87835)	(0.01039,2.87835,2.87835)	(2.85713,2.85713,2.85713)
(1.43987,1.43987,4.30676)	(4.27942,1.47119,4.27942)	(1.47119,4.27942,4.27942)	(4.26782,4.26782,4.26782)

5 総括

A 付録

A.1 エネルギー・体積曲線から、1 原子辺りの体積と半径の求め方

エネルギー・体積曲線より、基底状態の原子半径を求める。次に平行格子定数 (x) からセルの体積 (V) を求める。

$$x^3 = V \quad (11)$$

この式を用いて、 V_{Fe-Cu} と V_{Fe} を求める。次に、

$$V_{Fe-Cu} = \frac{15}{16}V_{Fe} + V_{Cu} \quad (12)$$

より、

$$V_{Cu} = V_{Fe-Cu} - \frac{15}{16}V_{Fe} \quad (13)$$

と考えると、先ほど求めた V_{Fe-Cu} と V_{Fe} 代入する。これにより、 V_{Cu} (Fe-Cu 中の Cu の体積) が求められることができる。

原子半径 (r) は球の体積

$$V = \frac{4}{3} r^3 \quad (14)$$

を変形させて、

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4}} \quad (15)$$

として、求めた体積 V を代入することにより求めることができる。

A.2 Maple のプログラム

```
> with(Maplets[Examples]):
Warning, the protected name LinearAlgebra has been redefined and unprotected
> file1:=GetFile();
file1 := "/Users/atsushi/Desktop/GraduationThesis/data/pureFe/Fe16(detail)"
> file2:=GetFile();
file2 := "/Users/atsushi/Desktop/GraduationThesis/data/Fe-Cu/Fe15-Cu1relax"
> file3:=GetFile();
file3 := "/Users/atsushi/Desktop/GraduationThesis/data/Fe-Cu-Si/Cu1-Fe14-Si1relax"
> T1:=readdata(file1,2):
> T2:=readdata(file2,2):
> T3:=readdata(file3,2):
> with(plots):
Warning, the name changecoords has been redefined
> p1:=pointplot(T1):
> p2:=pointplot(T2):
> p3:=pointplot(T3):
> with(stats):
> with(linalg):
Warning, the protected names norm and trace have been redefined and unprotected
> data1:=convert(transpose(T1),listlist);
> data2:=convert(transpose(T2),listlist);
> data3:=convert(transpose(T3),listlist);
data1 := [[2.58030, 2.72365, 2.78099, 2.79533, 2.80966, 2.82400, 2.83833,
2.85267, 2.86700, 2.88134, 2.89567, 3.01035, 3.15370], [-121.8504900,
-131.1868800, -132.2881900, -132.5765500, -132.5377500, -132.7408500,
-132.6933500, -132.5862600, -132.6841800, -132.4582900, -132.1698800,
-129.0763300, -122.7176700]]
data2 := [[2.58030, 2.72365, 2.80966, 2.82400, 2.83833, 2.85267, 2.86700,
2.88134, 2.89567, 2.91001, 2.92434, 3.01035, 3.15370], [-116.3863300,
-125.7861800, -127.5421700, -127.6503000, -127.7063800, -127.7380100,
-127.7124200, -127.6571200, -127.5742900, -127.4318800, -127.2702600,
-125.6983200, -121.0591800]]
data3 := [[2.58030, 2.65198, 2.72365, 2.78099, 2.80966, 2.82400, 2.83833,
```

```

2.85267, 2.86700, 2.88134, 2.89567, 2.91001, 2.92434, 3.01035, 3.08203,
3.15370], [-114.9654200, -120.8616700, -124.3261200, -125.6601900,
-125.9569800, -126.0426900, -126.0836200, -126.1027100, -126.0654100,
-125.9969600, -125.8967400, -125.7339700, -125.5456500, -123.7855100,
-121.5970500, -119.0924500]]
> #data1:=convert(transpose(convert(p11,array)),listlist):
> fit1:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3, {c0,c1,c2,c3}]](data1):
> f1:=unapply(rhs(fit1),x);
> #data2:=convert(transpose(convert(p21,array)),listlist):
> fit2:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3, {c0,c1,c2,c3}]](data2):
> f2:=unapply(rhs(fit2),x);
> #data3:=convert(transpose(convert(p31,array)),listlist):
> fit3:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3, {c0,c1,c2,c3}]](data3):
> f3:=unapply(rhs(fit3),x);

f1 := x -> 3614.483573 - 3579.130078 x + 1126.254771 x2 - 116.4046872 x3
f2 := x -> 3459.376833 - 3442.959797 x + 1092.002616 x2 - 114.2376120 x3
f3 := x -> 3400.589279 - 3382.564467 x + 1071.487385 x2 - 111.8657839 x3
> p12:=plot(f1(x),x=2.58030..3.15370,color=black,linestyle=1):
> p22:=plot(f2(x),x=2.58030..3.15370,color=black,linestyle=3):
> p32:=plot(f3(x),x=2.58030..3.15370,color=black,linestyle=4):
> display(p11,p12,p21,p22,p31,p32);

> d1:=unapply(diff(f1(x),x),x);
> d2:=unapply(diff(f2(x),x),x);
> d3:=unapply(diff(f3(x),x),x);

d1 := x -> -3579.130078 + 2252.509542 x - 349.2140616 x2
d2 := x -> -3442.959797 + 2184.005232 x - 342.7128360 x2
d3 := x -> -3382.564467 + 2142.974770 x - 335.5973517 x2
> fsolve(d1(x)=0,x=2.58030..3.15370);
> fsolve(d2(x)=0,x=2.58030..3.15370);
> fsolve(d3(x)=0,x=2.58030..3.15370);
2.834917476

```

```

                2.859815629
                2.854268161
> pd1:=plot(d1(x),x=2.830..2.865,color=black,linestyle=1):
> pd2:=plot(d2(x),x=2.830..2.865,color=black,linestyle=3):
> pd3:=plot(d3(x),x=2.830..2.865,color=black,linestyle=4):
> display(pd1,pd2,pd3);

> dd1:=unapply(diff(d1(x),x),x);
> dd2:=unapply(diff(d2(x),x),x);
> dd3:=unapply(diff(d3(x),x),x);
        dd1 := x -> 2252.509542 - 698.4281232 x
        dd2 := x -> 2184.005232 - 685.4256720 x
        dd3 := x -> 2142.974770 - 671.1947034 x
> pdd1:=plot(dd1(x),x=2.58030..3.15370,color=black,linestyle=1):
> pdd2:=plot(dd2(x),x=2.58030..3.15370,color=black,linestyle=3):
> pdd3:=plot(dd3(x),x=2.58030..3.15370,color=black,linestyle=4):
> display(pdd1,pdd2,pdd3);

> pdd4:=plot(dd1(x),x=2.8..2.9,color=black,linestyle=1):
> pdd5:=plot(dd2(x),x=2.8..2.9,color=black,linestyle=3):
> pdd6:=plot(dd3(x),x=2.8..2.9,color=black,linestyle=4):
> display(pdd4,pdd5,pdd6);

```

A.3 VASP による計算のためのディレクトリとファイル