

修士論文

Fe及びTiの希薄固溶体の第一原理計算

関西学院大学 理工学研究科 情報科学専攻
M6453 西川 篤史

2008年 3月

指導教員 西谷 滋人 教授

概要

金属材料である鉄やチタンは現在でもその用途は数知れず、未だにその可能性ははかりしれない。しかし、金属結晶の中には様々な格子欠陥が存在し、その格子欠陥によって、金属材料の強度や硬さといった力学的性質に大きく関与することは知られている。格子欠陥が及ぼす力学的性質を第一原理計算を用いて検証した。

計算には、平面波基底擬ポテンシャル法による第一原理バンド計算プログラムである VASP (Vienna Ab-initiation Simulation Package) を用いた。交換相関関数は GGA、擬ポテンシャル法として PAW 法を用いた。また、VASP の入力ファイルを簡単に生成する GUI を備えた MedeA を一部使用している。

まず始めに bcc Fe に Cu 及び Si を固溶させたモデルを計算した。Fe と Cu の原子半径にはあまり差が見られないが、Fe に Cu を固溶させた時の有効原子半径は 15% 以上も大きくなるということが分かっている。これを第一原理計算により再現した。その結果、12.54% も大きくなっていた。15% 以上も大きくはならなかったが、定性的に歪みが起こり原子半径に違いが生じたことが確認できた。また、Cu 及び Si は Fe を軟化させる性質がある。しかし、Fe-Si-Cu 合金では Si と Cu それぞれの固溶強化量の単純な加算則は成立しないという結果がある。これを Fe に Cu を固溶させ、さらに Si を固溶させたモデルを作成し、第一原理計算で計算しても、Cu による固溶強化は見られたものの、Si による固溶強化は見られなかった。固溶させた後の原子配列は歪みの影響により、bcc 構造の原子配列に乱れが生じていた。

次に、点欠陥の一般的な傾向を検証するため、Cu を含んだ 3d 遷移金属を Fe 中に固溶させたモデルを計算した。これには bcc Fe に 3d 遷移金属を固溶させた固溶モデルと 3d 遷移金属からなる純粋状態の 2 つのモデルを計算した。有効原子半径の計算では、実験で示されているそれとよく似た値を得ることができた。また、希薄固溶エンタルピー及び硬度を求めることから、その系統的な振る舞いを説明していった。希薄固溶エンタルピーの計算結果と有効原子半径には、負の相関があることが分かった。つまり、希薄固溶エンタルピーが正、すなわち原子同士が退けあう傾向のある原子同士は半径が大きくなるということである。さらに硬度に関しても同様の傾向が見られた。希薄固溶エンタルピーが正の元素は固溶モデルの硬度が減少し、逆に負の元素は硬度が上昇していた。以上より、希薄固溶エンタルピーの傾向が有効原子半径及び硬度と相関があり、希薄固溶エンタルピーを求めることにより、その傾向を求めることができる。

そして、面欠陥である Ti の積層欠陥の起こりやすさを求める為に、面欠陥エネルギーを第一原理計算によって求め、2 体間ポテンシャルの結果の γ -surface と比較した。 γ -surface は面状の欠陥に伴うエネルギー変化を表現する図として知られている。これを、層状に積んだ格子模型の一面を境にその上下の格子を特定の方向にずらし、そのズレに伴ってどのようなエネルギー変化をなすかをプロットした。本研究は [0002] 面の γ -surface を描いた。2 体間ポテンシャルによる γ -surface は F (stable fault) 点が低い位置で表されている。本来ならより高い位置にある事が予測されている。本研究による計算では、F 点が高い位置に存在し、本来の予測通りの結果が得られた。

最後に、精錬された Ti には不純物が混ざっており、その不純物が及ぼす影響を緩和する機構を検証した。不純物には比較的 Fe が多く存在する。Fe と Ti の原子半径には差があり、歪みが生じると予測される。その歪み部分に Ti 原子よりも原子半径の大きな 4d 遷移金属を固溶させることにより、その歪みを緩和させる手法を考えた。実際には hcp 構造の Ti に Fe 原子を置換固溶させ、その第一近接サイト、第二近接サイトに各 4d 遷移金属元素を置換固溶したモデルを使用した。マ

トリックスの硬度と関係する希薄固溶エンタルピーと体積を求めることにより、緩和するかしないかを検証をしていった。各計算結果より Fe 原子による歪みを緩和させるのに一番適したのは、定量的に Zr であった。しかし、Nb も比較的緩和していた。『Fe 中溶質元素の第一原理計算』から得られた希薄固溶エンタルピーの相関や体積変化を本研究に当てはめることによって、溶質元素による緩和を予測することができた。

目次

第 1 章	序論	1
1.1	本論の流れ	3
第 2 章	計算手法	4
2.1	VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)[8]	4
2.1.1	シュレディンガー方程式	4
2.1.2	密度汎関数理論	5
2.1.3	PAW(Projector Augmented Wave) 法	7
2.1.4	交換相関関数	8
2.1.5	INCAR File および各 parameter[8]	9
2.1.6	POSCAR File	11
2.1.7	POTCAR File	12
2.1.8	OUTCAR File	12
2.1.9	KPOINTS	12
2.2	MedeA[10]	13
2.3	使用した手法	13
第 3 章	Fe 中の Cu の希薄固溶モル体積の第一原理計算	14
3.1	背景と目的	14
3.2	理論	15
3.2.1	転位	15
3.2.2	相互作用エネルギー	19
3.3	対象とするモデルと計算結果	20
3.3.1	pure Fe のエネルギー計算	20
3.3.2	pure Cu のエネルギー計算	21
3.3.3	Fe-Cu のエネルギー計算	21
3.3.4	Fe-Si のエネルギー計算	21
3.3.5	Fe-Cu-Si のエネルギー計算	21
3.4	考察	24
3.4.1	有効原子半径と硬さ	24
3.4.2	POSITION について	28
第 4 章	Fe 中溶質元素の第一原理計算	31
4.1	目的	31
4.2	理論	31
4.2.1	凝集エネルギー	31
4.2.2	硬度 (体積弾性率)	32

4.3	対象とするモデル	33
4.4	計算結果と考察	33
4.4.1	有効原子半径	33
4.4.2	凝集エネルギー	34
4.4.3	硬度	41
4.5	まとめ	41
第 5 章	Ti 変形に及ぼす積層欠陥の起こりやすさ	43
5.1	目的	43
5.2	積層欠陥	44
5.3	対象とするモデル	44
5.4	計算結果	45
5.5	考察	46
5.5.1	準安定点における積層順序	46
5.5.2	様々な積層欠陥エネルギー	48
第 6 章	4d 遷移金属を固溶させた Ti の第一原理計算	50
6.1	目的	50
6.2	理論	52
6.2.1	c/a 軸比	52
6.3	評価方法	53
6.4	対象とするモデルと計算手法	53
6.5	計算結果と考察	56
6.5.1	エネルギー計算の結果	56
6.5.2	希薄固溶エンタルピーによる評価	57
6.5.3	最安定時の a 軸, c 軸	60
6.5.4	原子半径差の影響	64
6.6	まとめ	64
第 7 章	総括	66
付 録 A	付録 (各種 Maple script)	71
A.1	体積-エネルギー (E-V) 曲線の描画	71
A.2	Ti の原子配列を作成するプログラム	73
A.3	g-surface の描画	75
A.4	c/a 軸比の Fitting	77
付 録 B	付録 (各種 SHELL script)	82
B.1	外部緩和の自動化	82
B.2	Ti の積層欠陥の計算に必要な 605 点を計算する自動化プログラム	82
B.3	E-V 曲線を描く自動化プログラム	83

付 録 C 付録 (解析手法)	85
C.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	85
C.2 部分モル容積の導出	85
C.3 有効原子半径の導出	86
付 録 D 付録 (計算データ集)	87
D.1 Fe 中の Cu の希薄固溶モル体積の第一原理計算	87
D.2 鉄中溶質元素の第一原理計算	92
D.3 Ti 変形に及ぼす積層欠陥の起こりやすさ	94
D.4 4d 遷移金属を固溶させた Ti の c/a 軸比の第一原理計算	95

第1章 序論

本論では、金属材料（特に鉄とチタン）に着目し、希薄固溶体のモデルをベースに第一原理計算による物性予測を行った。まず初めに鉄及びチタンの特徴を説明していく。鉄は人間にとって最も利用価値のある元素であると同時に、『産業の米』と呼ばれるほど、日本の高度経済成長を支えたものである。その用途は幅広く、鉄筋や鉄骨などとして多くの建物の建材に使われるなど、現在の生活に欠かせないものである。また、炭素をはじめとする合金元素を添加することで鋼となり、炭素量や焼入れなどを行うことなどで硬度を調節でき、工具鋼においては固体材料のなかで最も強度増幅能力が高い部類に属するため不変形特性が重要でかつ加工形状の自由度が要求される金型に多用される。また、同様の原理により刀や刃物、自動車部品などにも使われる。

そして鉄は多くの金属と有用な合金を作ること知られる。代表的なものとして、通常の鉄は空気中や水分を含む場所でゆっくりと酸化し、錆びを生じるが、鉄とクロム・ニッケルの合金であるステンレス鋼は錆びにくい合金として知られる。このため、鉄はステンレスとして、飲み物や醤油、油などの液体を入れる缶やキッチンシンクなどにも用いられるほか、生活用具や鉄道、自動車あるいは産業ロボットなど、あらゆる分野に利用されている。また、固体材料で最も材料強度の増幅性能が高い工具鋼や、金属材料で最も熱膨張係数が低いインバー合金、最強の保持力を持つ磁性材料にも鉄が必須の合金元素となっている。冒頭にも述べた様に鉄には様々な利用価値があり、未だその可能性ははかり知れないとも言える。

チタンは軽くて、強く、錆びにくい。また生体適合性が高く、リサイクル性に優れるという特徴を持ち、今後より様々な分野での利用が見込まれている。その物性を他の汎用金属と比較してみると、

1. 比重はアルミニウム合金やマグネシウム合金に比べて大きい、鉄の約 60%、銅の約半分と小さい。
2. 線膨張係数がステンレス鋼の約半分、アルミニウム合金の $1/3$ と小さく、温度変化に対する寸法や形状変化が小さい。
3. 熱伝導率がステンレス鋼の約半分、アルミニウム合金やマグネシウム合金に比べて極端に小さく、密度 \times 比熱で表される体積比熱が低い。すなわち昇温しやすく、熱が伝わりにくい。
4. 電気伝導率が低く、銅に比べると 30 倍ほど高い電気抵抗率を示す。すなわち他の金属に比べ、ステンレス鋼並に電気が伝わりにくい。
5. ヤング率が、鉄鋼材料の約半分と小さく、たわみやすい。

といった物理的特性を持ち、その他にも、非磁性、短い放射能半減期、水素吸蔵性、発色させることができるなどの特徴を持つ。このようにチタンは優れた特性を持つ [3]。

現在でもチタンの強さや軽さ、並外れた耐蝕性、極端な温度に耐えることができるといった性質から、アルミニウムや銅、鉄、マンガン、モリブデンなどとの合金が戦闘機や旅客機などの航空機分野、自動車、潜水艦の耐压殻、ロケットやミサイル、スプーン・フォーク、中華鍋、印鑑、眼鏡の

ツル、時計のバンド、フライパン、ゴルフクラブ、自転車のフレーム、形状記憶合金の材料としての利用など多岐にわたって使用されるほか、鉄鋼合金との脱酸剤や、ステンレス鋼において炭素含有量を減少させる目的などにも使用される。しかしその反面、自然界には純粋なチタンの単体はほとんど存在せず、化合物として主に鉱石の中に含まれている。チタンの鉱石としては、ルチル (Rutile, 金紅石, TiO_2)、ペロブスカイト (Perovskite, 灰チタン石, $CaTiO_3$)、イルメナイト (Ilmenite, チタン鉱石, $FeTiO_3$) などが存在する。すなわち、地球上には、酸化物として存在しており、金属チタンを得るには、鉄やアルミニウムと同様に、還元して酸素を取り除かなくてはならない。ここで問題なのは、チタンと酸素の結合力が、アルミニウム酸化物以上であることである。炭素との高温での反応や、アルミニウムのように酸化物のまま溶解塩にして電気分解する方法のいずれでも、酸素を分離することができない。すなわち、冶金反動的な考えでは、酸素と分離できず、化学反動的な考えに基づいた方法で、酸素を取り除いている。化合物から純粋なチタンを得る (精錬する) 際にコストがかさみ、その為に高価な金属として知られている。

この様に、鉄とチタンは現在でもその用途は数知れない。しかし、その短所のせいで、用途に制限がかかってくる。産業において一番基本となる事がやはり価格の問題である。よりよい性質を持ったより安価な材料を開発・発見していくことがこれからの金属産業の発展とも言えよう。

こういった金属材料や無機材料の多くは構成原子が三次元的に規則正しく並んだ完全結晶であるが、実際の結晶には何らかの規則性の乱れが必ず含まれている。それらを総称して格子欠陥といい、格子欠陥の多くは液相からの冷却・凝固過程に材料に混入する。図 1.1 に様々な格子欠陥を含んだ模式図を示す。様々な格子欠陥のうち点欠陥のみが熱力学的に安定に存在できる。ほかの欠

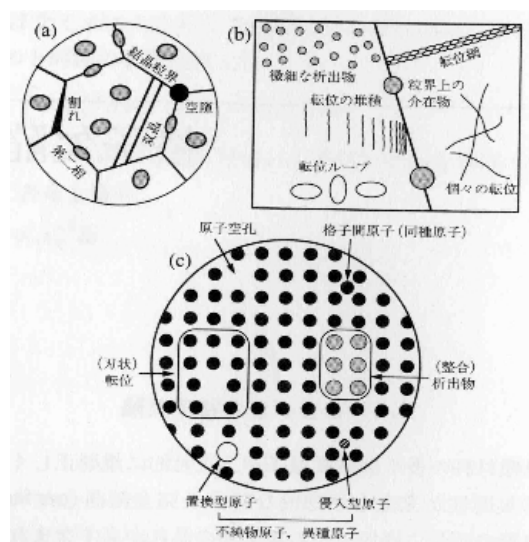


図 1.1: さまざまな格子欠陥。(a) 光学顕微鏡スケール (約 50 倍), (b) 電子顕微鏡スケール (約 5 万倍), (c) 原子スケール (約 1000 万倍)

陥は存在すると結晶の自由エネルギーが増大するので、厳密には安定には存在できない。しかし、結晶生成段階や変形によって不可避免的に導入された格子欠陥をすべて除去することは不可能で、点欠陥以外の格子欠陥も結晶中には必ず含まれていると考えてよい。材料の力学的性質 (とくに降伏強度や引張強度などの塑性的性質) は材料内での格子欠陥の存在に強く影響される。そして格子欠陥の存在状態は材料がそれまでに受けた履歴 (熱処理や変形履歴) に大きく依存するので、履歴を

知らなければ材料の力学的性質を知ることはできない [19] .

格子欠陥には点欠陥や、線欠陥や面欠陥などがあり、点欠陥には空孔、格子間原子、侵入型原子、置換型原子などの種類がある。線欠陥は転位と呼ばれ、材料の変形をつかさどる重要な欠陥である。転位の周囲は結晶格子が歪んでいるので、金属中に含まれている不純物原子と転位が互いに強い影響を及ぼしあうことがある。例えば、刃状転位により格子にすき間ができ、このすき間に水素、窒素、炭素などの侵入型原子は集まりやすい。置換型不純物原子なども転位近傍に入りやすい。よって、双晶変形による界面に不純物原子が集まる傾向があり、母相の物性に影響を及ぼす。

以上のように、格子欠陥は強度や硬さといった力学的性質に大きく関与しているので、意図的に格子欠陥を起こし、第一原理計算からその特性を調べる。実際、材料開発の多くの研究は、欠陥をいかにコントロールするかにかかっている。計算機材料学でも、欠陥エネルギーを精確に求めることは大きな課題のひとつである。

1.1 本論の流れ

本研究では、様々な力学的物性う理論的に検証するために有力な計算手段である第一原理計算を使う。まず、その原理と必要な情報について述べていく。その後、以下の4つの個別、具体的なテーマについて報告する。始めに欠陥が金属材料の力学的特性に影響するので、Fe 中に Cu を固溶させた点欠陥モデルを用いて、第一原理計算を行っていく。そこで、1つ目のテーマとして『Fe 中の Cu の希薄固溶モデル体積の第一原理計算』を取り上げる。この研究は実験値があり、その再現により第一原理計算によるシミュレーション結果との比較をする。その次に、Cu を含む 3d 遷移金属元素に対して Fe 中に固溶させたモデルの計算を行うことにより、その一般的な傾向が分かるはずである。2つ目の研究として『Fe 中溶質元素の第一原理計算』をテーマとする。これらの計算により鉄鋼材料の物性予測において第一原理計算の有用性を検証していく。Ti に何らかの力を加えると、双晶変形が起き、積層欠陥が生じる。この積層欠陥に応じてエネルギーに変化が見られ、積層順序に変化がおきる。よって、『Ti 変形に及ぼす積層欠陥の起こりやすさ』を3つ目のテーマとして、面欠陥である積層欠陥エネルギーを計算し、その起こりやすさを検証する。また、精錬された Ti には複数の不純物（特に Fe 元素）が混ざってしまう。その不純物によって、Ti の特性に変化が生じる。そこで、Ti に対する Fe 原子の影響を緩和させる機構を考え、最後4つ目に『4d 遷移金属を固溶させた Ti の第一原理計算』をテーマに研究していく。これらの個別のテーマを通して、Fe 及び Ti の希薄固溶体全般の挙動について知見を得ることを目的としている。

第2章 計算手法

本研究では、原子の種類だけから電子構造を求め様々な物性を予測することのできる第一原理計算 (First principles calculations) を用いた。それにより、構築した様々なモデルに対しエネルギー計算を行った。第一原理計算には VASP と呼ばれる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を用いている。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。そもそも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、実際の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 [7]。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。詳しくは以下で説明する。

2.1 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)[8]

VASP は平面波・擬ポテンシャル法 (ならびに PAW 法) による第一原理バンド計算プログラムである。平面波基底の重ね合わせで波動関数を表現し、密度汎関数理論に基づいて電子状態の計算を行う。平面波を使用する利点として、その系の原子にかかる力の計算を正確かつ高速に行える点が挙げられる。このことから、VASP は構造最適化や第一原理分子動力学計算のツールとして幅広く用いられている。また、擬ポテンシャル法により内殻電子をポテンシャルに置き換えて取り扱うので、波動関数の表現に用いる平面波基底の数を大幅に減らし、計算量を軽減する。内殻電子の取り扱いについては、擬ポテンシャル法の他に、全電子計算 PAW 法を採用しており、擬ポテンシャル法と比べさほど計算量を増やすことなく、精度を上げることができる。バルク構造、表面、界面など広範に渡る問題に適用できる汎用的なソフトウェアである。

2.1.1 シュレディンガー方程式

第一原理計算ではシュレディンガー方程式の固有値を求めることにより、トータルエネルギーが算出される。図 2.1 に一般的なシュレディンガー方程式を示す。また様々な計算 (近似) 手法がどのパラメータに対応しているかを示している。各項目に関しては次に示していく。

しかし、シュレディンガー方程式の厳密解は水素原子のときだけしか解けない。つまり他は解けないから近似解を求めることになる。近似法はたくさんあるが、具体的にどうやって解くのか

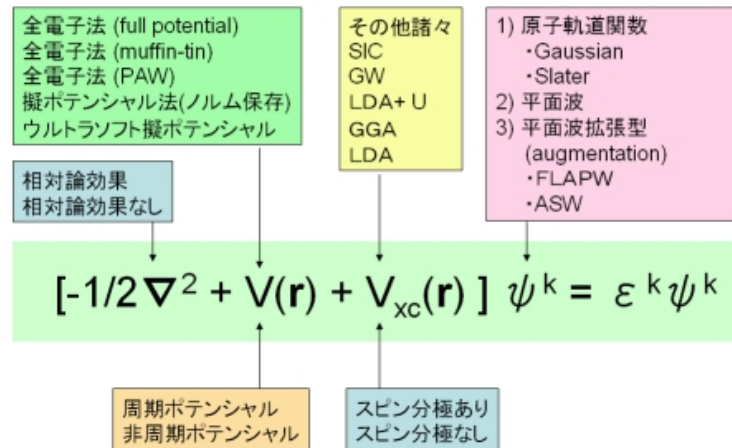


図 2.1: シュレディンガー方程式の各パラメータ [9]

分りにくい．結局、

$$\nabla^2 \Psi + V \Psi = \epsilon \Psi \quad (2.1)$$

を解けばいいのだが、問題はポテンシャル V が波動関数 Ψ の関数であるということである．これは、電子の分布が変化すると、当然ポテンシャルも影響を受けるためである．従って、 V を知るためには Ψ を知らないといけないし、 Ψ が知りたかったら V を知らないといけないという循環論になってしまう．第一原理計算のプロセスでは、ならば循環論で解いくということから SCF (セルフ・コンシステント・フィールド、自己無撞着) と呼ばれる方法で計算をする．

SCF では、最初に答えに近いと思われる適当な Ψ を与えて、ポテンシャルやエネルギーを計算する．今度は、得られたポテンシャルで波動関数 Ψ を計算する．これを繰り返していくと、いつか値があまり変わらなくなってくる．適当な基準で、計算を終了したときの Ψ とエネルギーで計算結果とするのが、現在のほとんどのアルゴリズムの骨格になっている．もちろん、色々工夫をしているので、上述のように単純ではない．この一連の流れを図 2.2 に示す．このサイクル一回をイタレーションという．この場合は密度汎関数法の例なので、 ρ を引き合いにしてイタレーションをしている．最後の収束条件は別に ρ でなくてもよく、系のトータルエネルギーが落ち着いたり、イオンに働く力が落ち着いたりすることによって計算が終わる．このような感じで、収束するまでループが回り、このループをセルフ・コンシステント・ループと呼ぶ．

2.1.2 密度汎関数理論

密度汎関数理論は電子系のエネルギーなどの物性を電子密度から計算することが可能であるとする理論である．DFT(Density Functional Theory) と略される．

このような計算が原理的に可能であることは 1964 年にヴァルター・コーンとピエール・ホーヘンベルクによって示された．1965 年にヴァルター・コーンとリュウ・シャムによりそれに基づいた実際の計算手法が示され応用が可能となった．

電子 N 個からなる系において、それらの電子に対する外部ポテンシャルが決まっているとする (例えば分子の原子核の配置が決まれば、それらの原子核が電子に及ぼす静電ポテンシャルは決まる．) するとその外部ポテンシャルから導かれるハミルトニアン H のシュレディンガー方程式を解け

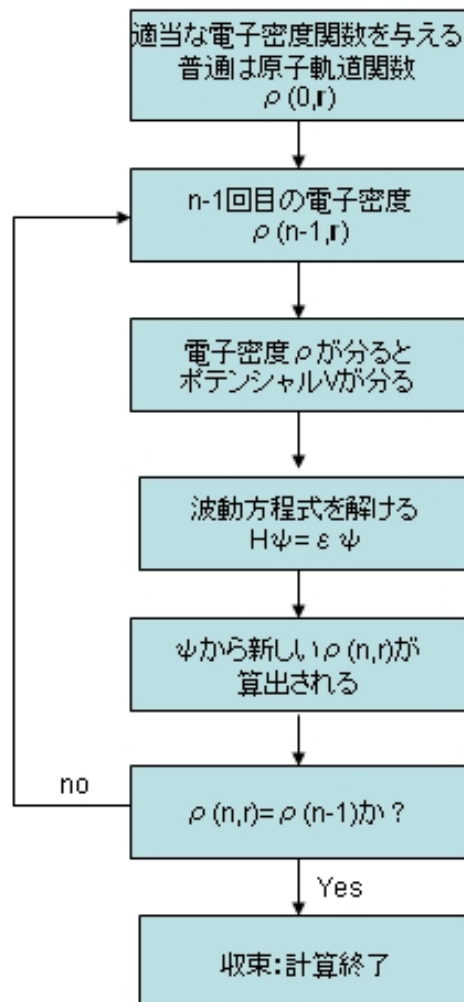


図 2.2: セルフ・コンシステント・ループの模式図

ば，その外部ポテンシャルのもとで許される電子系の波動関数とそのエネルギー E の組が求まる．特に求めたい状態を許される状態の中で最もエネルギーの低い基底状態に限定し，基底状態に縮退がないとすれば (電子数と外部ポテンシャル)-(波動関数)-(エネルギー) は 1 対 1 に対応する．一方，ある系の電子密度が決まると，それを基底状態とする外部ポテンシャルがもし存在するとすればただ 1 通りに定まる．(ホーヘンベルク・コーンの第 1 定理)．また電子数 N も電子密度を全空間に渡って積分することで求めることができる．すると先ほどの手順を踏むことで (電子密度)-(波動関数)-(エネルギー) も 1 対 1 に定まる．すなわち，ある電子系の波動関数やエネルギーは関数の関数，すなわち電子密度の汎関数である．

電子数が N となるような適当な電子密度 ρ' を仮定する．するとこの電子密度に対応する基底状態の波動関数 Ψ' が存在するとすればただ 1 つ定まる．この電子密度に対応する状態のエネルギーの期待値 $\langle E' \rangle$

$$\langle E' \rangle = \int \Psi'^* \hat{H} \Psi' dv \quad (2.2)$$

は真の基底状態のエネルギーよりも必ず大きい (ホーヘンベルク・コーンの第 2 定理)．よって電子密度についても変分原理が成立し，電子密度関数を変化させて最小のエネルギーを与える電子密度を探索することで，電子系の基底状態のエネルギーを求めることができる．

密度汎関数理論に基づいたこのような方法で電子系のエネルギーを求める方法を密度汎関数法という．3 次元空間内の電子 N 個の系の波動関数は各電子について 3 個，合計 $3N$ 個の座標変数に依存する関数となる．一方，電子密度は電子が何個になろうとも 3 個の座標変数に依存するだけであり，取り扱い易さに雲泥の差がある．そのため，密度汎関数法は多電子系の物性を求める計算化学の手法として良く用いられている．

つまり，基底状態に関しては，量子力学で規定されるシュレディンガー方程式と等価である．このことから，密度汎関数理論に基づく電子状態計算は第一原理計算と呼ばれている．

2.1.3 PAW(Projector Augmented Wave) 法

本論では，VASP を使用するに至り，擬ポテンシャル法として PAW 法を用いた．擬ポテンシャル法には，フルポテンシャル (全電子法)，PAW ポテンシャル，(ウルトラソフト型) 擬ポテンシャルの 3 つに分類される．PAW ポテンシャルは Blochl が考案した全電子計算の方法で，フルポテンシャルの精度と擬ポテンシャルの高速性の両者を兼ね備えた方法で，それぞれの特徴を表 2.1 に示す．また，その模式図を図 2.3 に示す．ポテンシャル V は無限に深いものであると考える．そ

表 2.1: 擬ポテンシャル法とフルポテンシャル法の比較

フルポテンシャル	精度が高い 全元素対応 × 計算時間がかかるため，小さな系のみ × 原子半径等，パラメータ設定に熟練が必要
PAW ポテンシャル	フルポテンシャルの精度を維持しながら計算時間を軽減 全元素対応
(ウルトラソフト型) 擬ポテンシャル	計算時間を軽減 × アルカリ金属，アルカリ土類，希土類に難

のポテンシャルを計算する際、擬ポテンシャル法では、図 2.3(a) の赤線の様なポテンシャルを仮想して計算する．反対にフルポテンシャル法では、図 2.3(c) の青線の様に、奥底までのポテンシャルを計算する．その結果、表 2.1 の様な長所、短所がある．そこで、考え出された PAW 法では、図 2.3(b) の緑線の様に擬ポテンシャルとフルポテンシャルの中間のポテンシャルを計算する．よって、計算精度を維持しつつ、時間も短縮できる．

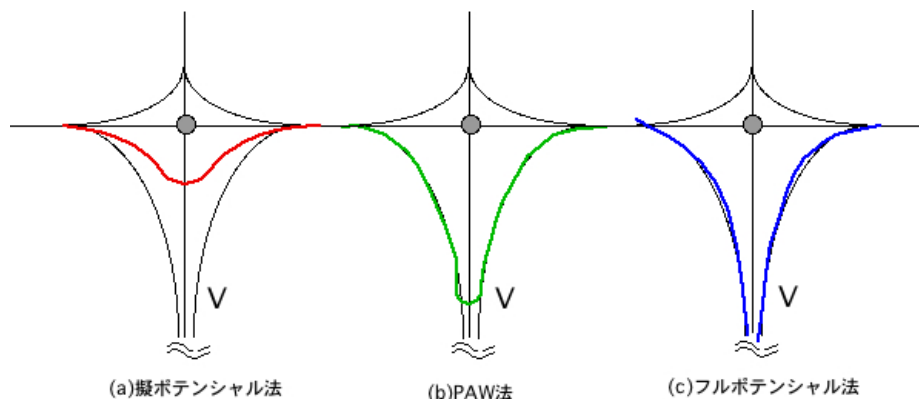


図 2.3: ポテンシャルの計算における各手法の模式図

2.1.4 交換相関関数

コーン・シャム方程式には問題があり、電子交換と電子相関に由来するポテンシャル V_{xc} (交換相互作用ポテンシャル) の厳密な表式が与えられていない．この項は、本質的に電子と電子の相互作用や、自分自身の電子との相互作用もあり難しい．色々な近似法が提案されており、これが LDA とか GGA とか言われるポテンシャルになる．

LDA (Local Density Approximation, 局所密度近似) は、交換・相関項を、局所的に一樣な電子の電荷密度による交換相関エネルギー ϵ_{xc} の関数形で記述する近似である．交換・相関項 $E_{xc}[n]$ の厳密な表式を得ることは多体効果が絡むため不可能であり、次のような近似として求められる．

$$E_{xc}[n] = \int \epsilon_{xc}(n(r))n(r)dr \quad (2.3)$$

ここで、上式右辺の $n(r)$ は一樣な電子の電荷密度 (電子密度) とする．同じく右辺の ϵ_{xc} は電子密度 $n(r)$ から局所的に得られるとする．LDA は経験的にわりと現実を反映する (つまり計算と実験がよくあうということ) ので多々用いられてきた．しかし、平均化した電子密度を使うので注目する電子自身との相互作用を計算してしまうなどの問題がある．また、電子・電子の相互作用が大きくなってくると計算結果がずれてくる傾向がある．このような問題を克服する手段として、GGA が提案・試行されている．GGA (Generalized Gradient Approximation, 一般化された密度勾配近似) は、電子状態計算で用いられる局所密度近似を越える試みの一つである．密度汎関数法では電子間の相互作用である交換相関項は電荷密度で表現されるが、その電荷密度は一樣な電子ガスとして解かれた表式を利用するのが局所密度近似である．現実の電荷密度の分布は一樣でないので、この一樣とする近似を超えて電荷密度の勾配の効果を導入することにより局所密度近似の精度を上げようという試みは古くからあった．1985 年、Perdew 等による改良により精度が向上し、実

際のパンド計算にも利用されるようになった．この Perdew 等による改良版とそれ以降の派生版が GGA と呼ばれている．GGA により，系の凝集エネルギーなどの精度が改善された．GGA には，PW91，PBE，B3LYP など幾つかの派生版が存在する．LDA や GGA の他にも LDA+U や GW 等があるが，割愛する．

2.1.5 INCAR File および各 parameter[8]

INCAR File は VASP におけるコアな input file である．この INCAR file の parameter によって第一原理計算をどのように進めていくかを定めることができる．言わば，計算条件を指定する file である．INCAR file の中には多数の parameter が用意されている．その parameter を計算に影響を及ぼす可能性の高いものをいくつか取り上げ，説明していく．

PREC

計算の精度を上げたり，下げたりすることが出来る．精度を上げればその分計算時間は長くなる．Low / Medium / High / Normal / Accurate などがあり，Normal と Accurate は VASP4.5 以降の ver. でのみ使用できる．(default=Medium)

NBANDS

バンドの数を決定するパラメータである．一般的には，記述しなくても適当な値をとってくれる．しかし，大きな系で計算する時に，この値でよくエラーが生じる．単純にこのエラーを解決するには数値を大きくするだけで解決できるのであるが，その反面計算時間が長くなる．よって，最適なバンドの数を指定する必要がある．その解決法として，次のようにすればよい．エラーが出ていようと出ていなくても，計算を行うと OUTCAR というファイルが出来ている．その中に計算に必要なバンドの数が記載されている．つまり，その値をヒントにバンド数を決定すればよい．

IBRION

イオンのリラクゼーションの仕方を決定する．0 で分子動力学 (MD:molecular dynamics),1 で準ニュートン法 (quasi-Newton),2 で共役勾配法 (conjugate-gradient),3 で最急降下法を用いて計算する．(default=-1(NSW=0or1),default=0(else))

NSW

イオンのステップ数を決定するパラメータである．構造緩和において大変重要な項目となる．つまり，少なすぎると，計算精度が落ち，収束せずに計算を終える場合がある．その反面大きくすると計算時間が長くなる．(default=0)

ISIF

応力テンソルをどのように計算するかを決めるパラメータである．force や応力テンソル，イオンのリラックス，セルの形や体積の変化など考慮するかしないかを決定できる．詳しく表 2.2 に示す．応力テンソルの計算は比較的時間がかる．(default=0(IBRION=0),default=2(else))

表 2.2: ISIF(0 ~ 7) による相違点

ISIF	calculate force	calculate stress tensor	relax ions	change cell shape	change cell volume
0	yes	no	yes	no	no
1	yes	trace only	yes	no	no
2	yes	yes	yes	no	no
3	yes	yes	yes	yes	yes
4	yes	yes	yes	yes	no
5	yes	yes	no	yes	no
6	yes	yes	no	yes	yes
7	yes	yes	no	no	yes

ISMear

波動関数をどのような手法で表示するのかを設定するパラメータである。0 でガウスモデル, -1 でフェルミモデル, 1 以上は Methfessel-Paxton 法を用いる。金属のリラクゼーションを考慮する場合は 1 か 2 を用いるが, この二つは比較的同じような解を算出する。(default=1)

EDIFF

電子計算の際, どの程度の差で計算を終了するかを決めるパラメータである。イタレーションごとに前の結果とのエネルギー差を算出し, その値が EDIFF で指定した値以下になれば, 計算が終了する。よって, より細かなデータが必要な時にこの値を小さくすればよい。(default= 10^{-4})

INCAR file の選定

上記のパラメータが計算結果と時間に大きく関与するので, これらのパラメータを例に INCAR file の違いによる計算結果(精度)や計算時間を検証していく。

検証には hcp 構造のユニットセルの Ti を (x,y,z) 方向にそれぞれ (1 × 1 × 3) の大きさに拡張した原子数 6 個のモデルを使用した。基準となる INCAR file の parameter は下記と通りである。この基準となる INCAR file は MedeA を用いた計算の際に使用されるデフォルトの値である。これを, 4cpu を mpi を用いた並列計算で行い, その計測結果を表 2.3 に示す。この計算は第 6 章に関する最適な INCAR File を選定する為に計算したものである。

基準となる INCAR file の各 parameter

```
PREC = Normal  EDIFF = 1.0e-05  LWAVE = .FALSE.
IBRION = 2      EDIFFG = -0.02   LCHARG = .FALSE.
NSW = 100      VOSKOWN = 1      ADDGRID = .FALSE.
ISIF = 3       NBLOCK = 1       ISMEAR = 1
IALGO = 48     ISPIN = 1        SIGMA = 0.2
NBANDS = 100   INIWAV = 1         LREAL = .FALSE.
NELM = 60      ISTART = 0       RWIGS = 1.45
NELMIN = 2     ICHARG = 2       NPAR = 1
```

表 2.3: INCAR による時間依存性

	energy[eV] energy[eV/atom]	time	step 数 relaxation-loop 数
default	-.47293658E+02 -7.882276333	1m15.625s	44steps 6 relax-loops
No2:(PREC=Medium)	-.47294099E+02 -7.882349833	1m7.007s	41 steps 5 relax-loops
No3:(IBRION=0)	error	-	-
No4:(IBRION=1)	-.47293699E+02 -7.882283167	0m52.332s	33 steps 3relax-loops
No5:(IBRION=3)	0.27430343E+04 途中で error	2m37.255s	90 steps 7 relax-loops
No6:(ISMEAR=0)	-.47380913E+02 -7.896818833	1m0.295s	38 steps 4relax-loops
No7:(ISMEAR=2)	-.47294358E+02 -7882393	0m51.942s	33 steps 3 relax-loops
No8:(EDIFF=1.0e-4)	-.47293679E+02 -7.882279883	1m7.333s	41 steps 7 relax-steps
No9:(EDIFF=1.0e-6)	-.47293667E+02 -7.882277833	0m57.656	36steps 3 relax-loops
No10:(IBRION,ISIF=default)	-.47275111E+02 -7.879185167	0m30.940s	19 steps 1 relax-loops

2.1.6 POSCAR File

POSCAR file はモデルを構築する際に，ユニットセルの形状やその中にある原子位置を決定するファイルである．POSCAR の中にはユニットセルの x,y,z 軸のベクトルや原子配列，relaxation の考慮などを決定できる．

2.1.7 POTCAR File

各元素のポテンシャルを明記したファイルである。POSCAR で構築した原子配列に関してどの原子を用いるかを決定する。ひとつのモデルの中に 2 種類以上の元素を用いる場合は POSCAR で指定した原子配列と関連づけなければならない。また、カットオフエネルギーの値もこの POTCAR file の中に存在する。しかし、INCAR file で直接的にカットオフエネルギーの値を指定することも出来る。

cut-off energy

波動関数を色々な平面波の足し合わせで考えるとき、より複雑な形の波動関数を表現するためにはなるべく短い波長（つまり大きいエネルギー）の平面波を使うとよい。ということで、カットオフエネルギーは、どこまで短い波長の平面波を使うかに関連するパラメーターと言える。カットオフエネルギーを上げると、使用する波動関数の数が $3/2$ 乗に従って増えるので計算時間が大きく増加することに注意する。

$$N_{PW} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e E_{cut}}{\hbar^2} \right)^2 \quad (2.4)$$

さきほど、INCAR file で直接的に指定できると言ったが、INCAR file の PREC を操作することにより、式 (2.4) の右辺を操作する事も可能である。

2.1.8 OUTCAR File

OUTCAR file は計算終了後に作成されるファイルである。このファイルに有用なデータが出力されている。例えば、2.1.5 節の NBANDS でも述べたが、計算に必要なだった（計算した）バンドの数が乗っている。また、原子にかかるフォースの大きさやかかった計算時間なども出力される。計算時間に関しては、“time” コマンドを使うことにより得られるが、これはバックグラウンドでの処理が出来ない難点がある（小さい系で行う場合は問題ない。）よって、大きな系での計算精度や計算時間を考察する時には、大変有用である。

2.1.9 KPOINTS

k 点メッシュは 3 次元空間で表される。また、区切り数は整数なので普通のプログラムは a,b,c 軸にそって逆空間を分割するように要求してくる。このときメッシュ間隔が均等になるようにしたほうがよい。時々単に k 点の総数を聞いてくる場合があるが、おそらくプログラム内部で自動的にメッシュを区切っていると思われる。立方晶で 3 0 と k 点を指定しても立方根の整数をとるから $3 \times 3 \times 3 = 27$ のメッシュで実際には区切られることになる。次のメッシュは $4 \times 4 \times 4 = 64$ だから、30, 40, 50, 60 と k を変化させても収束を調べても、すべて 27 で計算している可能性がある。見た目は全く同じ値を返すことに注意しないとイケない。六方晶である hcp ではこれと異なる。また、k 点の値は、リラクゼーションさせる方向と関連性がある。これという一般的な値はないし、k 点の変化によって時間や精度が変化してくるので、できる限りその系での計算の都度検証していくことが望ましい。

2.2 MedeA[10]

MedeA は、データベースと第一原理計算の手法を 1 つのプラットフォームで統合した、新しい材料設計支援のための統合ソフトウェアである。

2.3 使用した手法

本研究では交換相関関数は GGA(Generalized Gradient Approximation) を用いた。また、擬ポテンシャル法として、精度と時間を考慮して、PAW(Projector Augmented Wave) 法を用いた。カットオフエネルギーは MedeA の POTCAR file にある E_{max} 値で、表 2.4 とした。また VASP の入力ファイルを生成するために MedeA を一部使用している。

表 2.4: 計算に用いた各元素の Cut-off energy

元素	Cut-off energy[ev]	元素	Cut-off energy[ev]
Fe	267.883	Ti	222.338
Si	245.345	Cu	273.214
Y	211.641	Zr	229.839
Nb	208.608	Mo	224.584
Tc	228.699	Ru	213.276
Rh	229.000	Pd	250.925
Ag	249.846	Cd	274.342

第3章 Fe中のCuの希薄固溶モル体積の第一原理計算

3.1 背景と目的

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 $1\text{ }\mu\text{m}$ 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。

本研究では鉄鋼材料のFe-Cu合金に着目し、鉄中にCu及び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。物性予測をしていく上で、結晶モデルの格子配列は非常に重要である。2元合金において、主元素と固溶する元素との原子半径差(ΔR)が小さい場合は、図3.1の(a)の如く変化はなく、きれいな配列をしている。しかしながら、主元素と固溶元素との原子半径差が大きい場合は、図3.1の(b)の如く振る舞いを見せる。格子中でおこるこの「歪み」によって合金の硬度などの性質に大きく関わってくる。

Cuは、本来の原子半径でみるとFeの原子半径に近いが、有効原子半径でみるとHume-Rothery

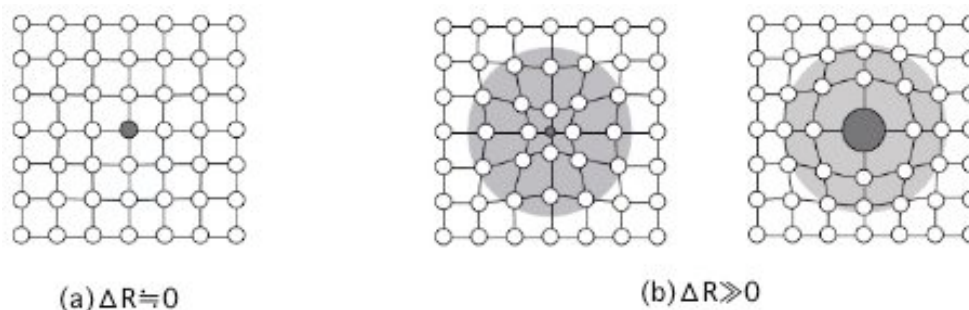


図 3.1: 2 原子の半径の違いによる相互作用 (寸法効果)

の15%則の上限をこえている(図3.2参照)。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。有効原子半径が大きくなったということは、図3.1(b)の

ように歪みが生じていることになる。

また、硬さに関しては実験により図 3.3 のような結果が得られている。縦軸にビッカース硬さ、

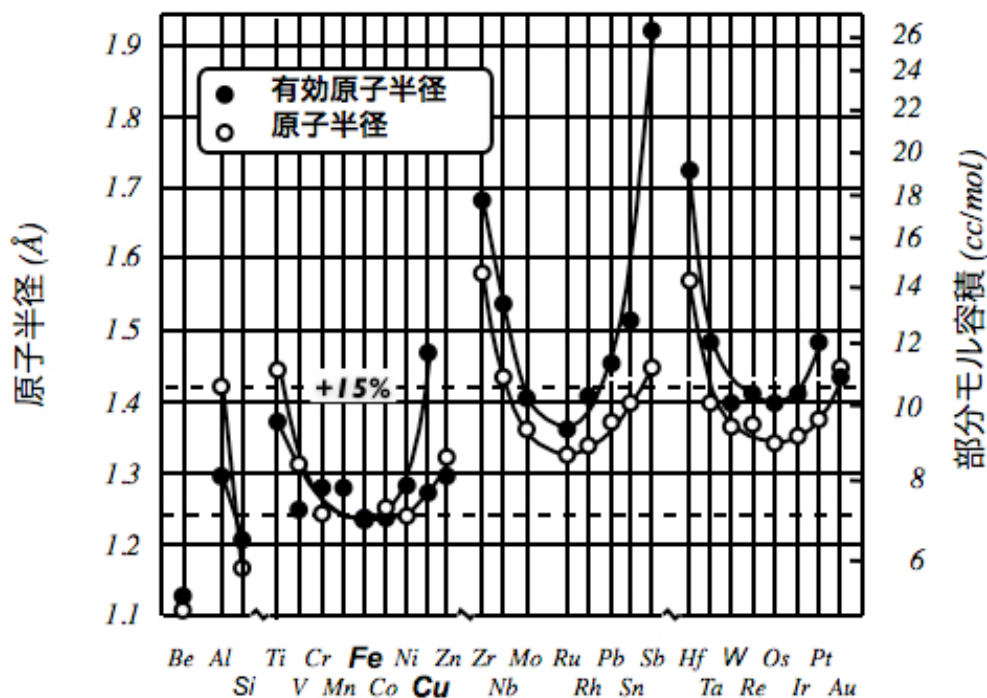


図 3.2: bcc Fe に各元素を固溶させた場合の有効原子半径 [4]

横軸にはシリコンの含有量をとっている。Fe に Si を固溶させた場合、黒線のように含有量に比例してビッカース硬さは上がる。Fe に Cu を固溶させた場合でも、硬度は上がるので、さらに Cu を固溶させた場合、赤点線のようにビッカース硬さがさらに上がると予想される。しかし、実験値では、青線のように、単純な加算則は成り立たない。つまり、Cu による固溶強化が Si によって制御されていると考えられる。この実験は、室温での結果であり、室温で測るとこのように硬くなる。しかし、低温での測定の場合、反対に軟らくなるという結果が報告されている。これは、変形の熱活性化過程が影響していることを示唆している。今後、より精緻な計算が必要となる。

3.2 理論

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。

3.2.1 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 3.5 のような応力歪曲線 (stress-strain curve)

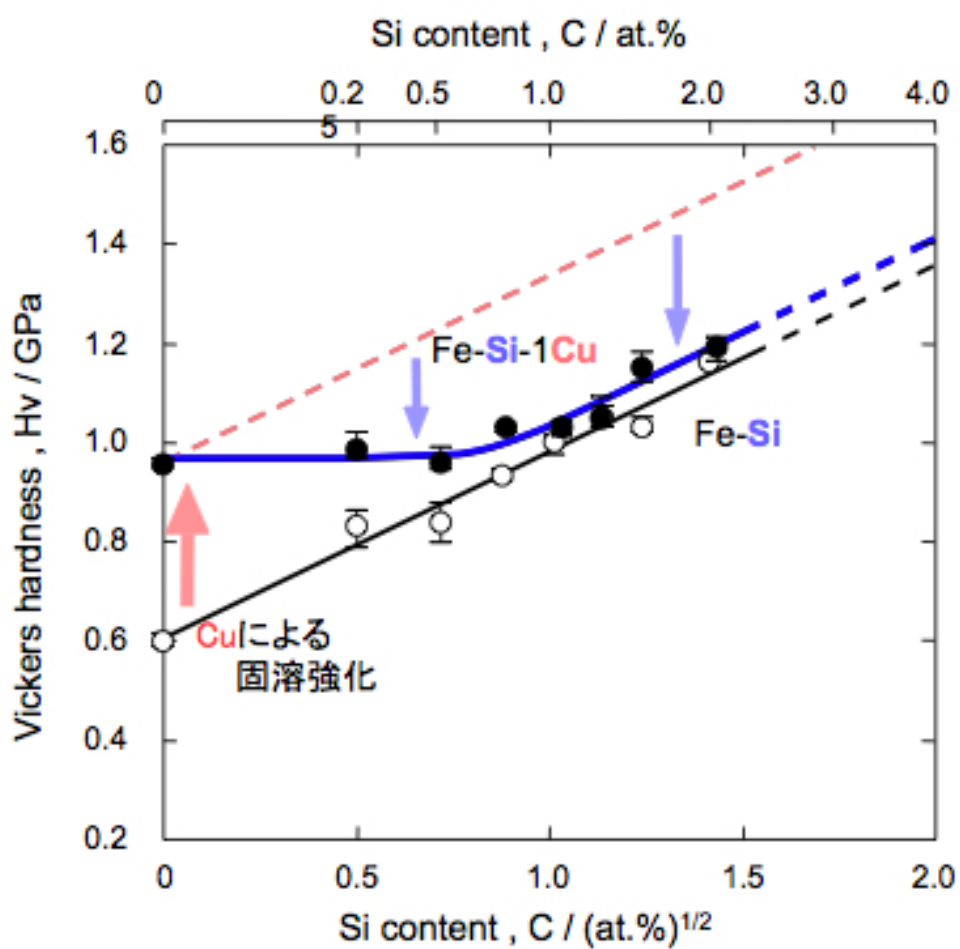


図 3.3: Fe-Si 合金と Fe-Si-Cu 合金における硬さと固溶 Si 量の関係 (courtesy of Dr. Futamura)[5]

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 [1] ．

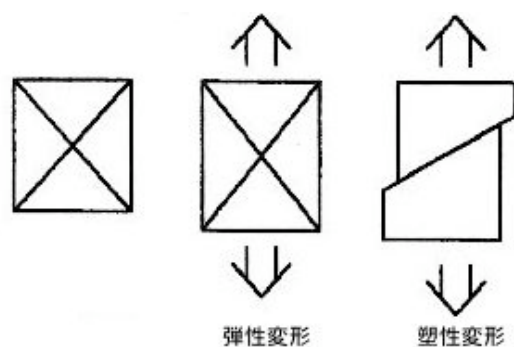


図 3.4: 弾性変形，塑性変形の模式図

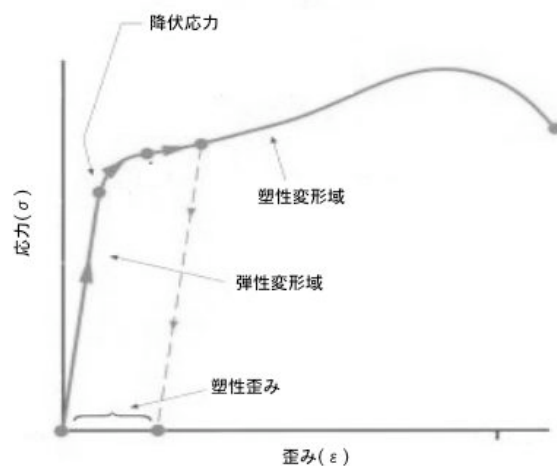


図 3.5: 応力-歪曲線

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 3.6 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 3.6 の A → B ようにまっすぐのまま動くとすれば，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，

$$F = \sum f(x_i) \quad (3.1)$$

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 [2]．

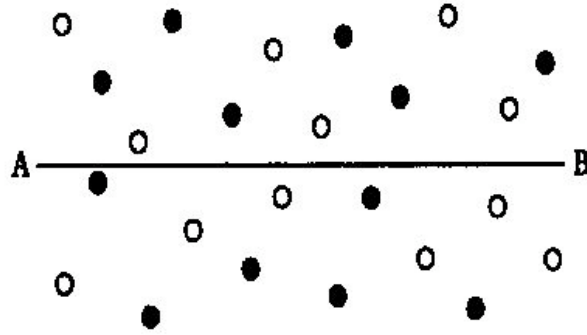


図 3.6: 転位 (AB) と多数の溶質原子との相互作用．ただし転位が剛直な場合

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常的に運動するのかを考察する．転位が図 3.6 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，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 3.6 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 $r = (Gb^2/2)/(\tau b) = Gb/(2\tau)$ を用いて

$$l = \left(\frac{Gb}{2\tau}\right)^{1/3} \quad (3.2)$$

が得られる．

熱活性化過程を伴わない絶対零度の变形抵抗 τ_0 は，転位線が個々の点欠陥を通過するときに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 (3.2) を用いて次式で表される．

$$\tau_0 = \frac{F_0^{3/2}}{G^{1/2}b^2} C^{1/2} \quad (3.3)$$

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

これらの関係式を式 (3.3) に代入すると

$$\tau_0 = \frac{\sqrt{2}W^{3/2}}{G^{1/2}b^{1/2}}c^{1/2} \quad (3.4)$$

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 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ス・ベクトルで表し，刃状転位は転位線とバーガース・ベクトルが垂直で，らせん転位は転位線とバーガース・ベクトルが平行である．

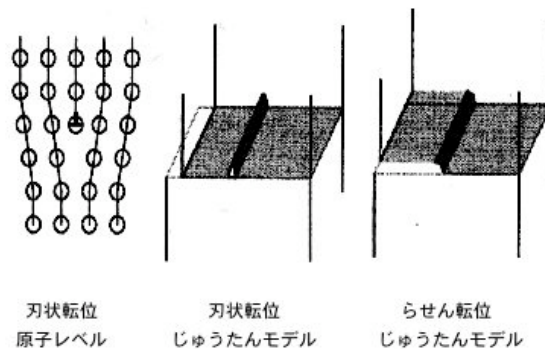


図 3.7: 転位の模式図

3.2.2 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，金属では電気的相互作用がある．刃状転位の周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，そこでの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．

本研究では，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広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，転位だけが動くと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 Δv だけ変化すれば，ひずみエネルギーは $P\Delta v$ だけ変化する．刃状転位に対しては，

$$P = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3} \quad (3.5)$$

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． Δv は，溶媒原子の半径を r_0 ，固溶原子の半径を r_1 ， $r_1 = r_0(1 + \varepsilon)$ とすれば， ε が小さいときには， $\Delta v = 4\pi\varepsilon r_0^3$ 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，

$$\varepsilon = \left(\frac{1 + \nu}{3(1 - \nu)} \right) \frac{1}{c} \frac{da}{dc} \quad (3.6)$$

である． $P\Delta v$ 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，

$$W = A \frac{\sin\theta}{r} = A \frac{y}{x^2 + y^2} \quad (3.7)$$

と求められる．ここで，

$$A = \frac{(1 + \nu)}{3(1 - \nu)} Gb\Delta V = \frac{4(1 + \nu)}{3(1 - \nu)} Gb\varepsilon r_0^3 \quad (3.8)$$

であり， G は剛性率， ν はポアソン比， b はバーガースベクトルの大きさ， 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．

3.3 対象とするモデルと計算結果

3.3.1 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に，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，横軸に体積，縦軸に total エネルギーをとった $E - V$ 曲線を描いた．それを (図 3.8) に示す．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．

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．

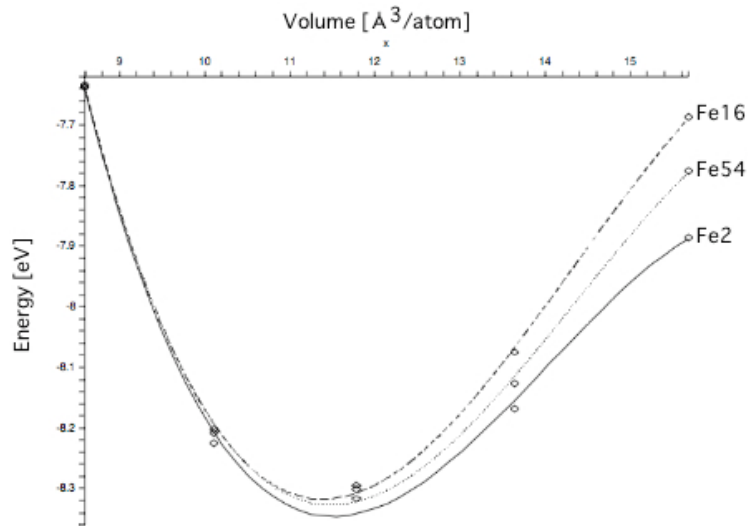


図 3.8: $E_{Fe} - V$ 曲線

3.3.2 pure Cu のエネルギー計算

実験での Fe の原子半径は $1.24[\text{\AA}]$, Cu は $1.27[\text{\AA}]$ とあまり差はない . よって , Fe と Cu の原子半径差が第一原理計算ではどのようになるかを確認する為に , pure Cu のエネルギー計算をし , $E - V$ 曲線を描いた (図 3.9) .

3.3.3 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計算した . そして , 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 を考慮した . 結果を図 3.10 , 付録表 D.4 , に示す . ²

3.3.4 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 . 結果を図 3.11 , 付録表 D.5 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 .)

3.3.5 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 . Si は Cu を原点とした時に第一近接サイトもしくは第二近接サイトある Fe 原子に置換した . Si を 1 原子置換した時のエネルギーの体積依存性を図 3.12 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 .

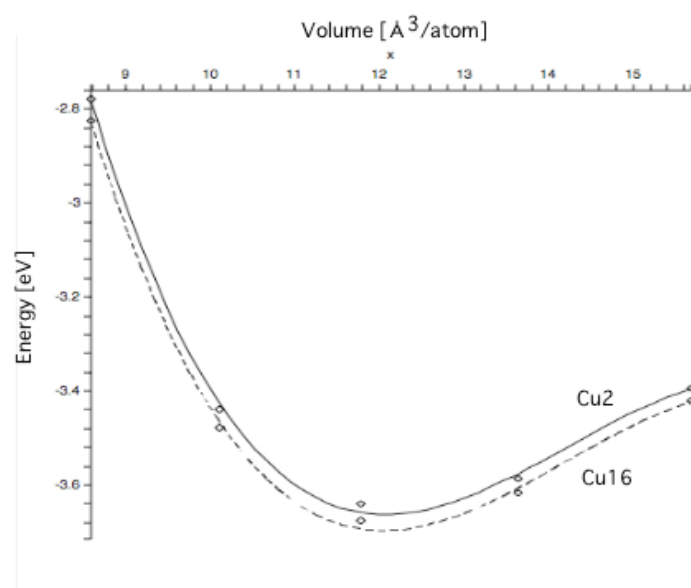


図 3.9: $E_{Cu} - V$ 曲線

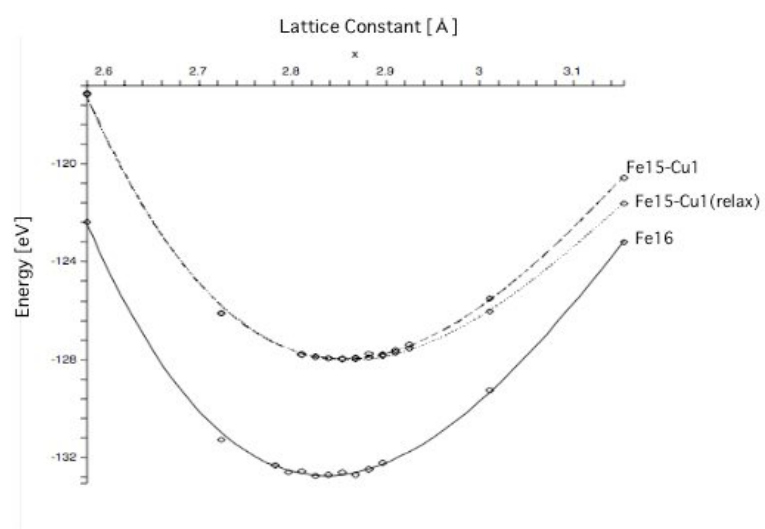


図 3.10: Cu を置換した時の格子定数とエネルギー曲線

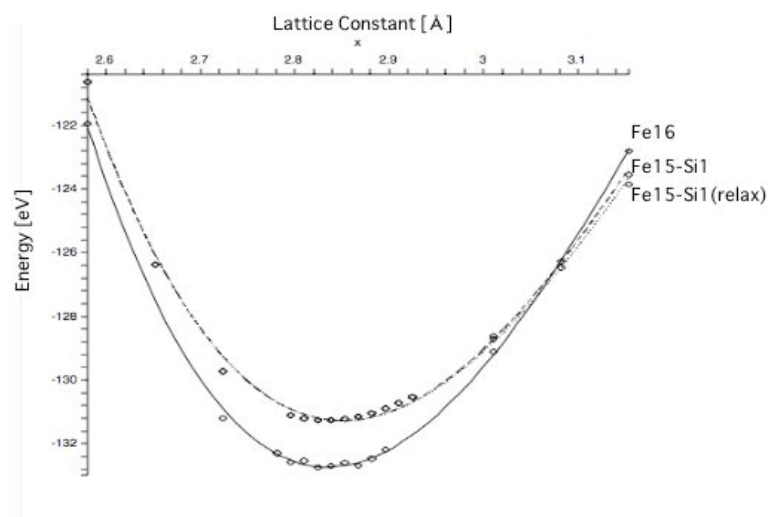


図 3.11: Si1 を置換した時の格子定数とエネルギー曲線

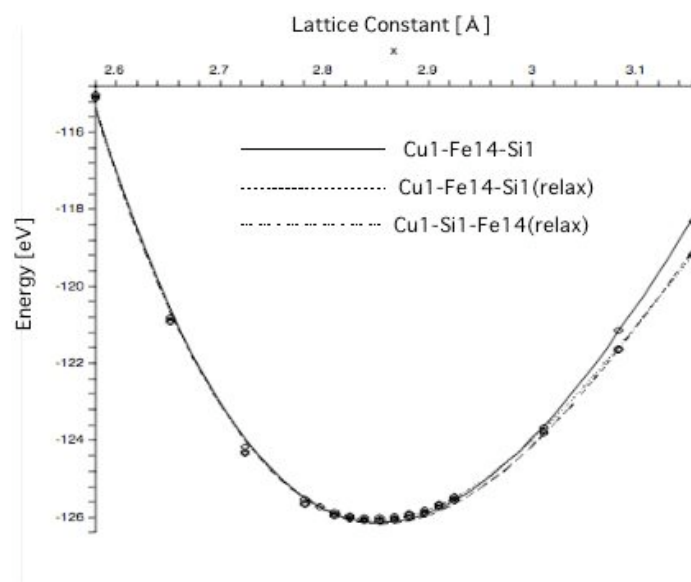


図 3.12: Cu と Si を置換した時の格子定数とエネルギー曲線

3.4 考察

3.4.1 有効原子半径と硬さ

Fe16, Fe15-Cu1(relax), Fe15-Si1(relax) の $E - V$ 曲線をひとつのグラフに描いた (図 3.13) . 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る. またそのグラフの $y=0$ の点の傾きを見ることによって, 硬さが分かる (図 3.14) . これ

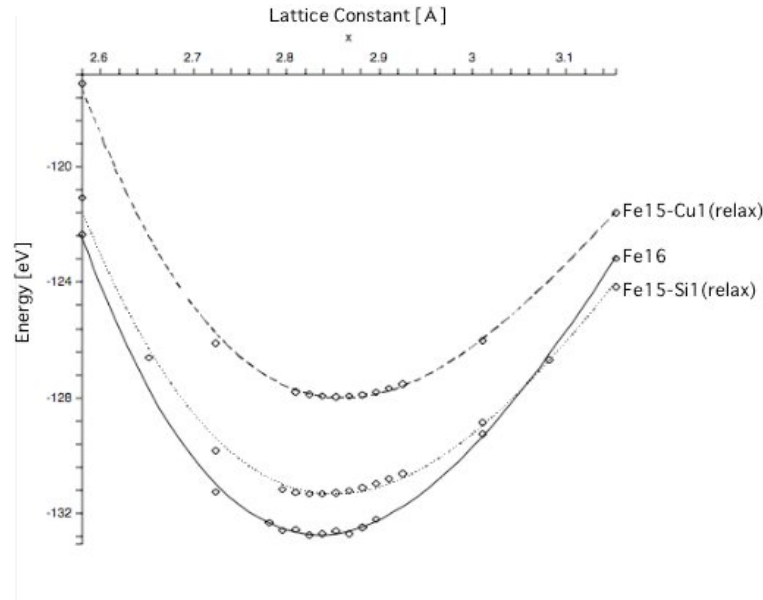


図 3.13: Fe16, Fe15-Cu1, Fe15-Si1 の格子定数とエネルギー曲線

は, 簡単なバネモデルから説明できる. 原子同士の結合がバネであったとする. バネ定数を k , 弾性エネルギーを E , 初期位相からの変位を x とすると, その間の関係式は

$$E = 1/2 k x^2 \quad (3.9)$$

で表される. それを一次微分すれば,

$$dE/dx = F = kx \quad (3.10)$$

となる. 今, 原子同士の結合がバネとしているので, 原子の結合力はバネ定数ということになる. つまり, 二次微分することにより, 硬さの指標となる値が得られる.

図 3.14 より, 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 3.15 より, bcc Fe16 原子に Cu を 1 原子置換した場合と Si を 1 原子置換した場合では, 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.

次に, 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 3.16) . 1 次微分のグラフ (図 3.17) の $y=0$ における傾きを表 3.1 に示す. 図 3.17 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 3.2) . そ

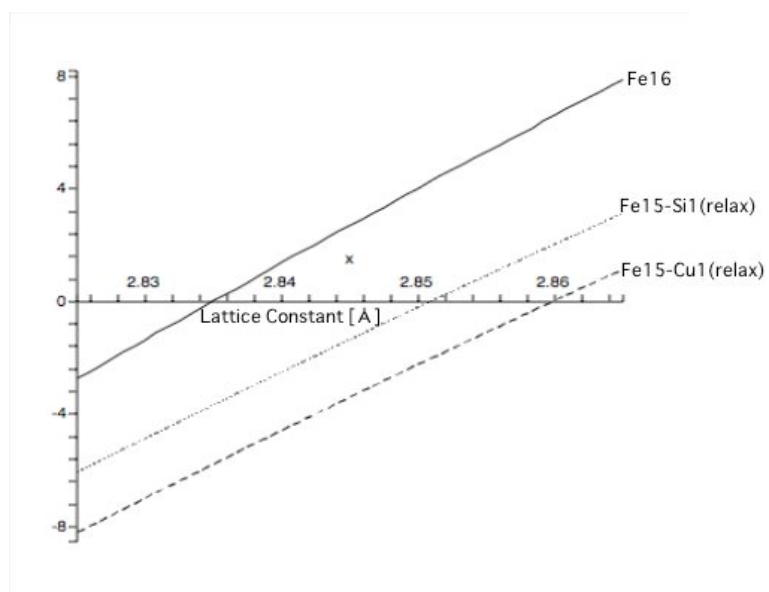


図 3.14: 1 次微分したグラフ

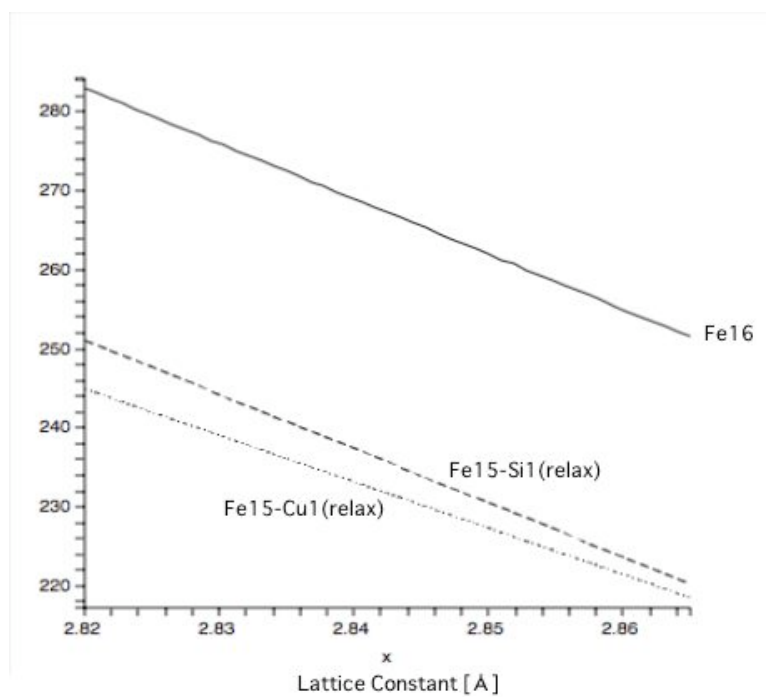


図 3.15: 2 次微分したグラフ

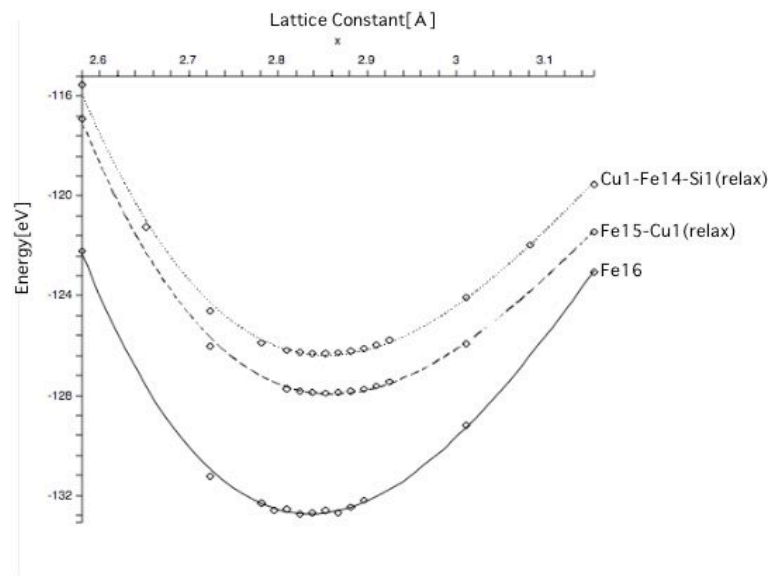


図 3.16: Fe16, Fe15-Cu1, Cu1-Fe14-Si1 の格子定数とエネルギー曲線

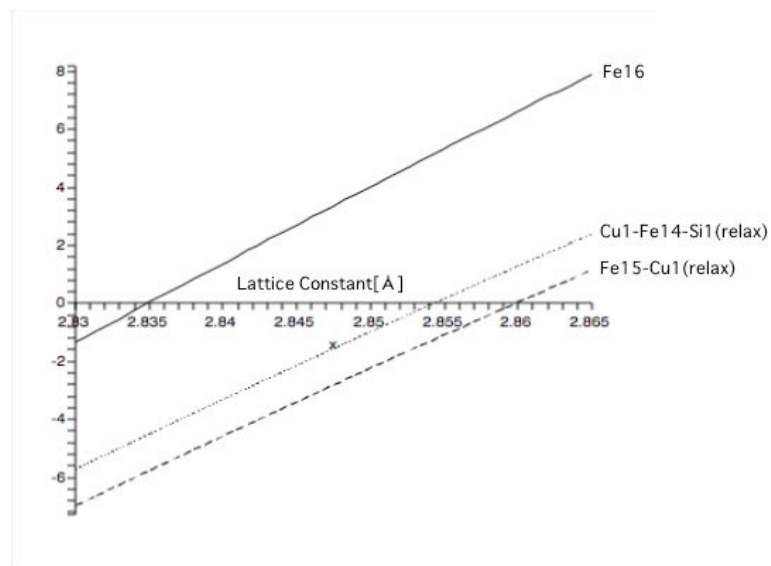


図 3.17: 1 次微分したグラフ

表 3.1: セルの硬さに関する指標

原子の種類	$y=0$ における傾き
Fe16	272.52
Fe15-Cu1(relax)	223.81
Cu1-Fe14-Si1(relax)	227.21

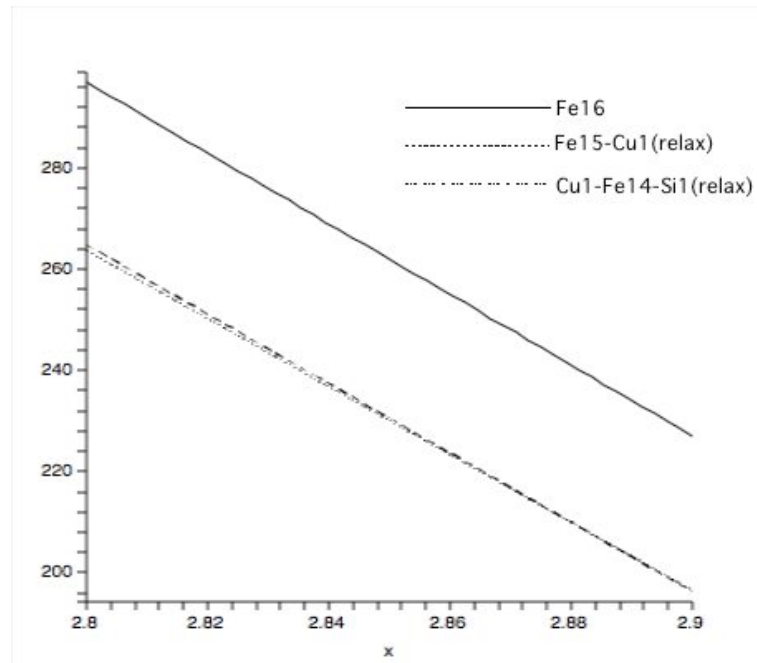


図 3.18: 2 次微分したグラフ

表 3.2: 最安定構造時の格子定数

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

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 3.3 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、Cu の有効原子半径が大きくなった事は再現できた．本来原子半径差が小さい原子同士の置換なら図 3.1 中の (a) のように歪みは起こらずきれいな原子配列のままとなるはずだが、Cu の有効原子半径が大きくなったということは、図 3.1 の (b) の右図のように歪みが起こったと見なせる．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_{SiinFe} 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 3.17 の傾きを見ると、pure Fe に比べ、Cu を固溶させた方が

表 3.3: 最安定構造の有効原子半径

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

軟らかくなっていることがわかる．図 3.15 からわかるように、Cu を固溶しても Si を固溶させても軟らかくなるので、さらに Si を固溶させると硬く軟らかくなるはずである．しかし、硬度に関して変化がなかったという結果になった．有効原子半径において、図 3.2 と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性が小さかったことが考えられる．また、硬さにおいては、Cu を固溶した時マトリックスは軟らかくなったのだが、さらに Si を固溶させても硬さに変化が見られなかった．つまり、図 3.3 が定性的に再現されていた．

3.4.2 POSITION 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 3.19 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が分かった．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 3.21 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 D.7~D.9 に示しておく．

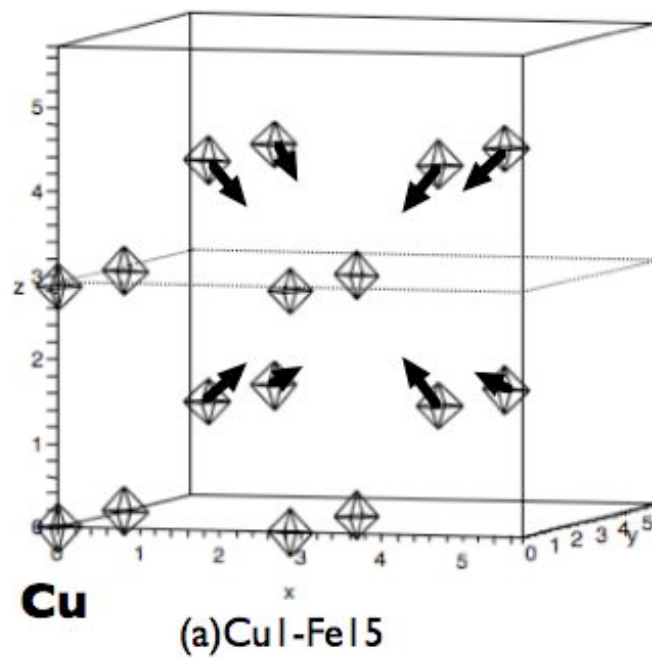


図 3.19: $2 \times 2 \times 2$ セルにおける Fe15-Cu1(relax) にかかる FORCE

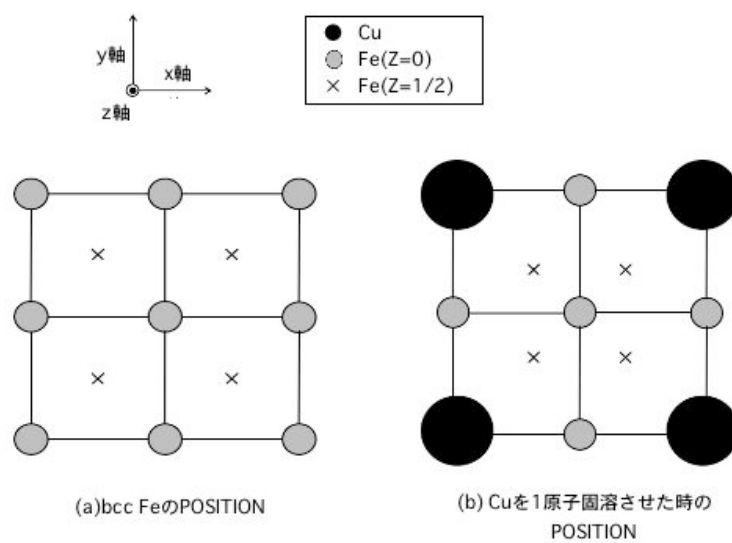


図 3.20: Z 軸方向から見た pure Fe と Fe15-Cu1(relax) の POSITION

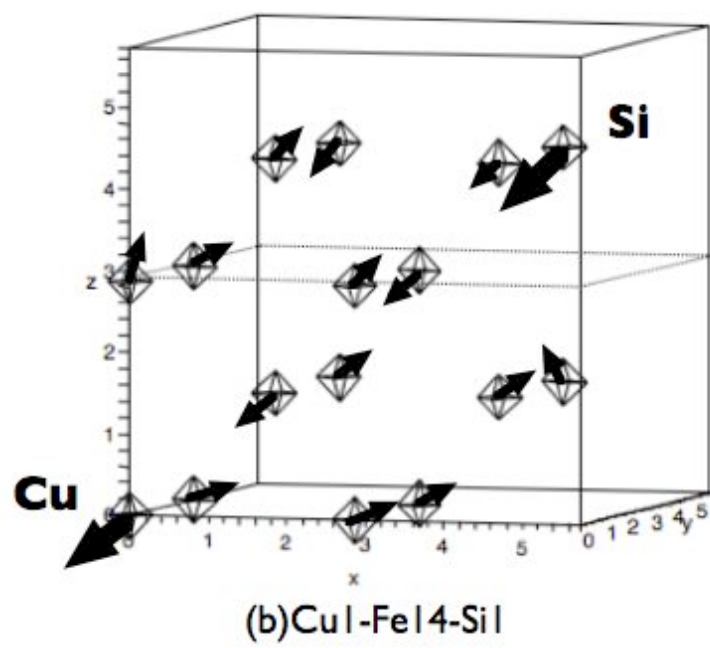


図 3.21: $2 \times 2 \times 2$ セルにおける Cu1-Fe14-Si1(relax) にかかる FORCE

第4章 Fe 中溶質元素の第一原理計算

4.1 目的

Fe 中に置換固溶した原子は、格子に歪みを与え、マトリックスの硬度を変化させる。この量は、転位の動きを通じて、材料全体の強度に影響する。このように、固溶した原子の有効原子半径は材料設計において非常に有用な基礎データである。(3.1 節の図 3.1)

Fe 中に固溶する原子の、固溶前と固溶後の原子半径は 3.1 節の図 3.2 のように計測されている。同じ内殻構造を持つ 3d 遷移金属系列の Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn は比較的原子半径が近い。他の 4d, 5d 等の遷移金属系列の際立った特徴に比べるとそれほど特徴を見いだせない。ところが、詳しく見るとより系統的な振る舞いをしていることが分かる。Fe 付近の V から Ni は固溶前も後もほとんど同じである。Ti は固溶前では原子半径が大きいが、固溶することで有効原子半径は小さくなる。一方、Cu は固溶前はほぼ同じ原子半径にもかかわらず、固溶後はだいが大きくなる傾向を示している。ところが、Zn にはこのような傾向はみられない。

近年の第一原理計算法の発展に伴い、格子の歪みの様子や、マトリックスの硬度変化は容易に計算できるようになってきた。本研究では第一原理計算を用いて実際に 3d 遷移金属の Ti から Zn までは固溶させて、その体積-エネルギー曲線を求めた。この曲線から、原子半径を求め、Fe 中に固溶する原子の、固溶前と固溶後の原子半径がどのような挙動を示すかを求めた。さらに、凝集エネルギー、硬度を求め、その系統的な変化から有効原子半径の振る舞いの説明を試みる。

4.2 理論

4.2.1 凝集エネルギー

d 軌道の結合が支配的な遷移金属で、凝集エネルギー (cohesive energy) は固体状態にある原子 1 個を独立状態まで持ち上げるエネルギーで定義され、結合エネルギー E_b の絶対値と等しい。すなわち、凝集エネルギーとは、固体状態にある構成原子を互いに無限に離して相互作用のない孤立原子にするのに必要なエネルギーであり、正の値をとる。負の値をとる結合エネルギーの絶対値に等しい。これらの振る舞いは、固体においても 2 原子分子の結合、反結合準位の電子占有数と同様に理解することができる。固体では、

$$E_b = \sum_i E_i n_i \quad (4.1)$$

の分子のエネルギー準位 E_i と占有数 n_i の積の和で示された結合エネルギーは、エネルギー準位 E と電子状態密度 $n(E)$ の積の積分

$$E_b = \sum_i E_i n_i = \int_{-\infty}^{E_F} E n(E) dE \quad (4.2)$$

で求められる．積分範囲はバンドの底あるいは $-\infty$ から E_F までである．この項は，固体バンド構造によるエネルギーであることから，バンドエネルギーと呼ばれる．

4.2.2 硬度（体積弾性率）

3.4.1 節では簡単なバネモデルを用いた硬さを求めた．本研究では，より詳しい体積弾性率を考えていく．平衡状態にある結晶格子に微小な変形 $\delta\gamma$ を加えたことによるエネルギー変化を考える．原子 1 個の体積 Ω あたりのエネルギー変化を考えると，

$$\frac{E}{\Omega} = E_0 + \frac{d}{d\gamma}\left(\frac{E}{\Omega}\right)\delta\gamma + \frac{1}{2}\frac{d^2}{d\gamma^2}\left(\frac{E}{\Omega}\right)\delta\gamma^2 + \dots \quad (4.3)$$

と展開できる．ここで E_0 は変形のないときの系のエネルギーを表す．また，1 次微分は平衡条件より 0 となり，3 次以上の高次項は微小であるとして無視する．変形マトリックス γ を，例えば

$$\gamma = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

とした場合の変形の様子を図 4.1 に示した．これは， x 面が x 軸方向に微小量広がる変形に対応する．この変形マトリックスによって原点から (x, y, z) にあたる点は， I を単位行列として，

$$I + \gamma = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x + \delta x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

に移動する．これは結晶を均質な連続体とした場合にも成り立つ．弾性定数（elastic constant）のひとつ C_{11} （式 (4.7) 参照）は，このとき系のエネルギーの変化量を表す結晶固有の物性値である．変形マトリックス γ を

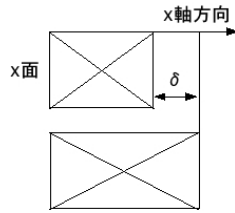


図 4.1: x 面が x 軸方向に微小量広がる変形を表す模式図．

$$\gamma = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

とすると，等方的な変形を系に加えることができる．この変形にともなうエネルギー変化が固体の等方的な硬さを表し，体積弾性率（bulk modulus）と呼ばれる．

結晶を連続体とみなして弾性定数を用いてエネルギーの変化を表すと

$$\frac{\Delta E}{\Omega} = \frac{1}{2}C_{11}(e_x^2 + e_y^2 + e_z^2) + C_{12}(e_x e_y + e_y e_z + e_z e_x) + C_{44}\left(\frac{1}{2}e_{xy}^2 + \frac{1}{2}e_{yz}^2 + \frac{1}{2}e_{zx}^2\right) \quad (4.7)$$

となる． e_x などでは微小変形の様子を表す旧来の記法で，先ほどの変形マトリックス γ の要素を用いて，

$$\frac{\Delta E}{\Omega} = \frac{1}{2}C_{11}(\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2 + \gamma_{33}^2) + C_{12}(\gamma_{11}\gamma_{22} + \gamma_{22}\gamma_{33} + \gamma_{33}\gamma_{11}) + C_{44}\left\{\frac{1}{2}(\gamma_{12} + \gamma_{21})^2 + \frac{1}{2}(\gamma_{23} + \gamma_{32})^2 + \frac{1}{2}(\gamma_{13} + \gamma_{31})^2\right\} \quad (4.8)$$

を意味する．これに先ほどの体積弾性率の変形マトリックスの要素をそれぞれ代入すると，

$$\frac{E}{\Omega} = E_0 + \frac{3}{2}C_{11}\delta^2 + 3C_{12}\delta^2 \quad (4.9)$$

となる．この 2 次微分をとると，

$$\frac{d^2}{d\delta^2}\left(\frac{E}{\Omega}\right) = 3C_{11} + 6C_{12} \quad (4.10)$$

を得る．古典的な弾性定数 B_{BM} と体積弾性率の関係，

$$B_{BM} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4.11)$$

と見比べると，

$$B_{BM} = \frac{1}{2}\beta\frac{d^2}{d\delta^2}\left(\frac{E}{\Omega}\right) \quad (4.12)$$

が得られる．ここで $\beta=2/9$ である．

先ほどのパラメータをフィットさせる場合の dE は式 (4.12) より，

$$dE = \frac{9}{2}\delta^2\Omega B_{BM} \quad (4.13)$$

となる．さらに B_{BM} が GPa 単位で与えられる場合は， $\text{eV}/\text{\AA}^3$ への単位換算係数 160.218 で割っておく必要がある．

4.3 対象とするモデル

本研究では純粋状態と固溶状態の 2 種類の状態を計算する必要がある．純粋状態は bcc 構造の単位胞である 2 原子からなるモデルを用いた (図 4.2)．一方，固溶状態は 16 原子の Fe 原子とその中心を他の金属元素に置換したモデルを用いた．固溶状態の 16 原子モデルは bcc 構造の単位格子を x, y, z 方向に $(2 \times 2 \times 2)$ の大きさに拡張したセルのサイズを使用している．計算精度を上げるためには，出来るだけ大きなユニットセルを用いることが望まれる．というのも，周期的境界条件により，固溶する原子同士の距離をお互いに影響を及ぼさない所まで，離しておかないといけないからである．しかし今回，計算時間の制約からこのような小さなモデルを使用した．本研究では全において relaxation を考慮した．

4.4 計算結果と考察

4.4.1 有効原子半径

図 4.3 に純金属状態の bcc 構造での原子半径と，固溶したときの有効原子半径をプロットした．有効原子半径は，歪みの影響を全て固溶原子が担っていると仮定して求める．純粋な Fe での値をあらかじめ引いて固溶している原子の体積を出し，bcc 構造の基本単位格子に含まれる原子数分の

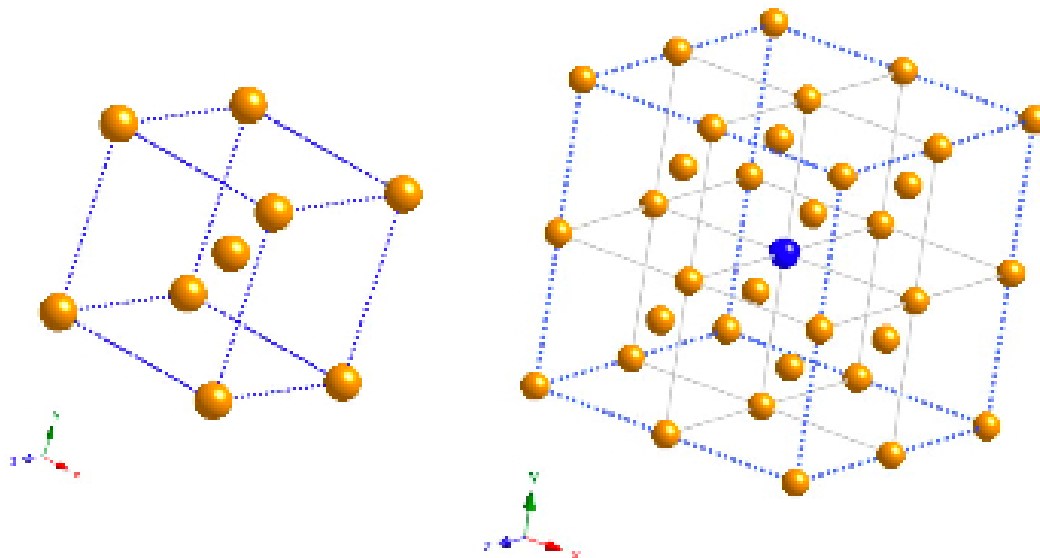


図 4.2: 純粋状態 (左) と固溶状態 (右) での模式図

体積から，その時の隣接原子間距離の半分に変換して有効原子半径としている．比較し易い様，計算結果と実験結果を同じ形式にした図を図 4.4 にプロットした．こうして得られた純金属モデルの原子半径は，実験的に得られている図 3.2 中の原子半径と傾向だけでなく細かな値までよく一致している．しかし，純 Zn は相当に大きく出ている．これは，Zn が他の元素に比べて 3d バンドが深く沈んでいるため他の遷移金属とちがい，安定な hcp 構造との差が大きく出ているためと考えられる．一方固溶金属モデルから得られた有効原子半径は，一見するとそれほど一致はよくないように見える．しかし，有効原子半径を実験的に求めることの難しさを考慮すると，誤差は純金属よりも大きく取るべきである．そうしてみるとここでも Zn をのぞけば，よい一致を示していることが認められる．

計算によって得られた固溶前・後の原子半径は，Zn をのぞけば定量的に実験結果と一致しているとみなせる．ではその挙動を 3d 遷移金属の若い番号から詳しくみていこう．Ti は純金属では Fe にくらべて相当大的な半径である．ところが Fe に固溶すると有効原子半径は半分程度に減少する．V も純金属では大きな半径である．しかし，Ti と違って Fe に固溶してもそれほどその半径を変えない．Mn，Cr は純状態では Fe と半径が変わらないが，固溶すると大きくなる．この傾向は，Fe よりも族番号の大きな Co，Ni，Cu と移っても変わらず，固溶すると大きくなる．ではこの傾向は，凝集エネルギーを使って解釈するとどうなるだろうか．

4.4.2 凝集エネルギー

純金属モデルを固溶金属モデルと直接比べるのは難しい，そこでよく用いられる偏析極限 (segregation limit) を用いる．これは，純金属モデルと純 Fe とのモデル原子数の比を取った平均値あるいは内挿値である．多元系でのモルあたりの自由エネルギーを G とする．単相 A，B の自由エネルギーを G_A ， G_B とする．A，B 原子が混合して 1mol の容体をつくると考え．A，B 原子の組

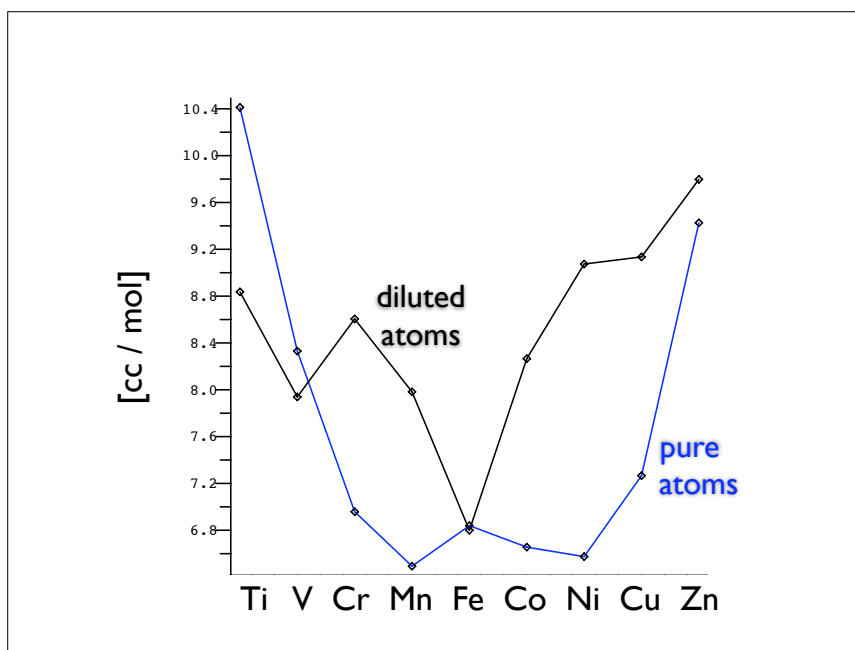


図 4.3: 3d 遷移金属元素の純粋状態と固溶状態の部分モル容積

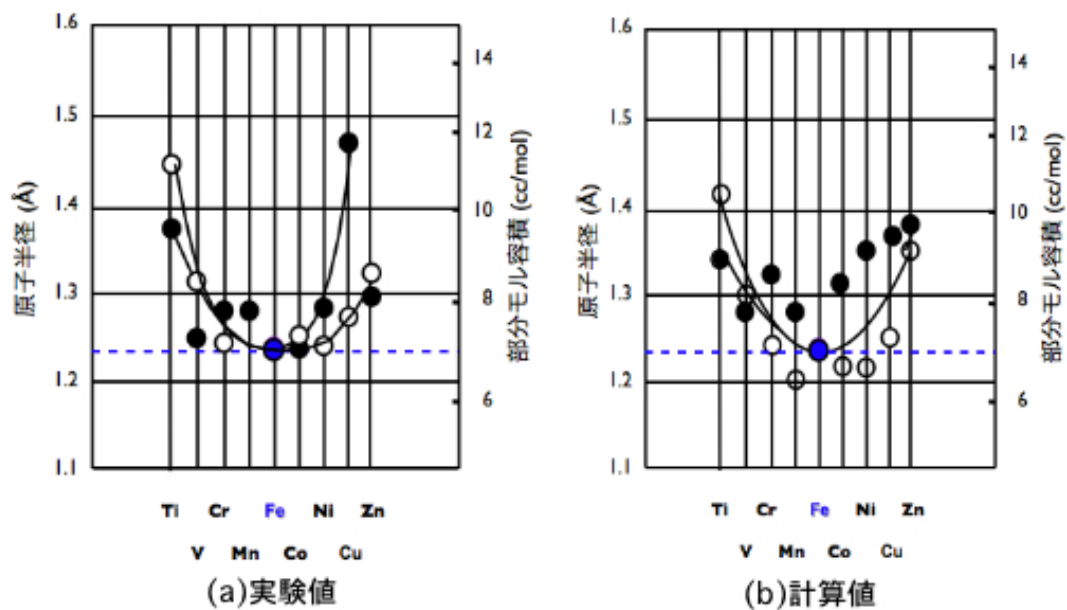


図 4.4: 実験値 (a) と計算値 (b) の比較

成を X_A , X_B とすると, 自由エネルギーがこの 2 点を結んだ直線の時, すなわち

$$G_s = X_A G_A + X_B G_B \quad (4.14)$$

は, 2 相が完全に分離した状態とみなせる. このような状態を偏析極限と呼ぶ. 自由エネルギー変化はここからのズレ ($G - G_s$) で測られる. これは希薄極限 (dilution limit) に相当する. 本研究において, Fe15 原子に各元素を固溶した時の結合エネルギーが G にあてはまる. そして, 鉄と各 3d 遷移元素の組成を 15:1 で構成したエネルギーが G_s にあてはまる. 偏析極限と希薄極限のイメージ図を図 4.5 に示す.

偏析極限と固溶金属モデルの全エネルギーのプロットは図 4.6 のとおりとなる. これだけではま

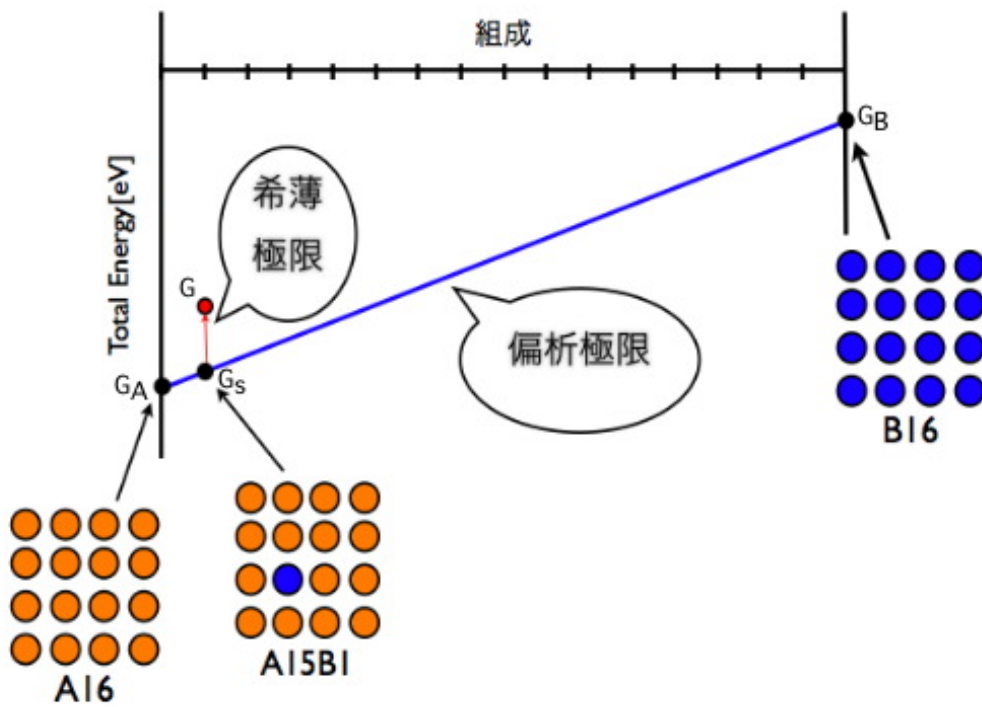


図 4.5: 偏析極限と希薄極限の模式図

だ傾向が読み取りにくいので, その差を取った. こうして得られた Fe 中に金属元素が希薄極限で固溶した場合の生成エネルギー, つまり希薄固溶エンタルピーに相当する値が図 4.7 である. ただし, 実測される希薄極限では, 偏析極限は bcc 以外の安定構造がとられるので, その値はここで得られた値からずれている.

この傾向と図 4.3 で得られた純金属と固溶金属の原子半径差には負の相関があることが読み取れる. つまり, 純金属よりも固溶金属が小さくなる Ti, V は希薄固溶エンタルピーは負であり, 他の純金属よりも固溶金属が大きくなる元素では正の値をとる. これは定性的には当たり前で, 希薄固溶エンタルピーが正, すなわち原子同士が退けあう傾向のある原子同士は半径が大きくなる. 逆も同様である. このような原理は, 古くから提唱されてきたが, 第一原理計算によって簡単に示すことが可能となった. 逆に, 原子半径差から固溶エンタルピーを修正するという手法が, 生成エンタルピー予測で有名な Miedema 理論においてとられている.

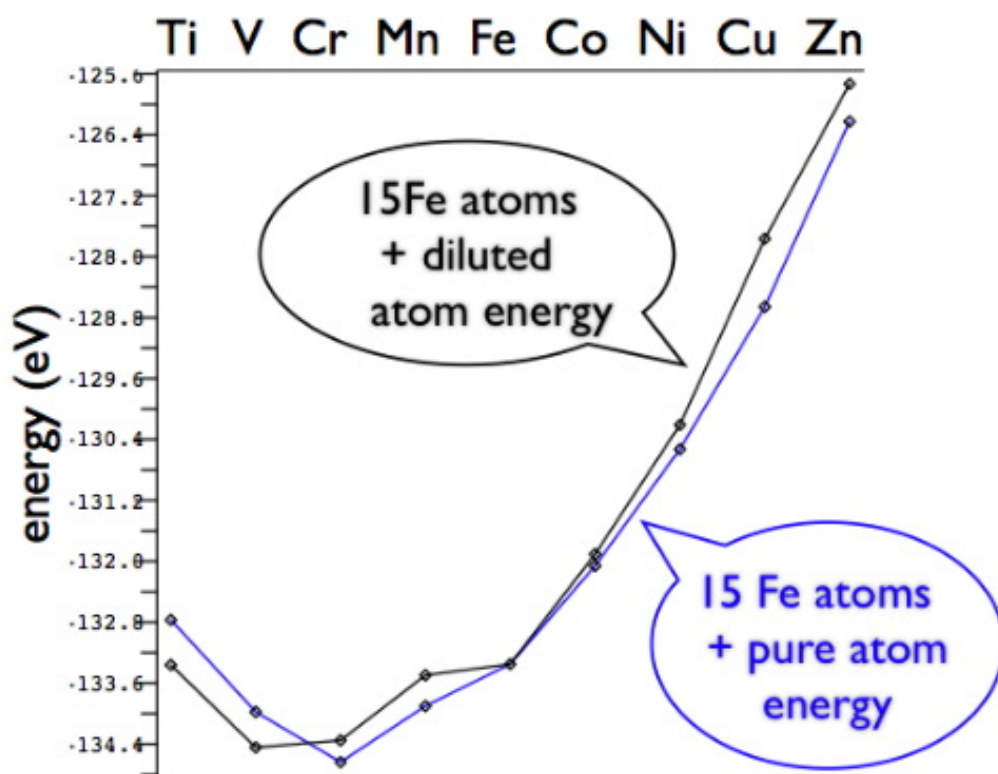


図 4.6: 偏析極限と希薄固溶モデルのエネルギー

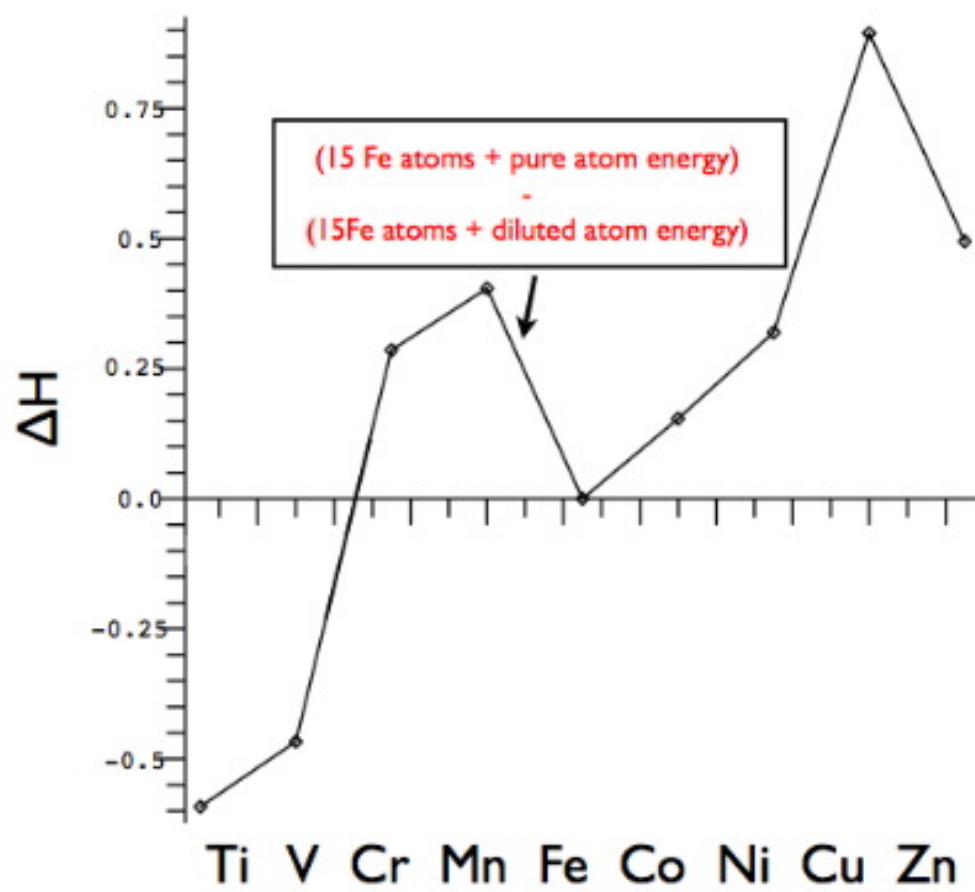


図 4.7: 希薄固溶エンタルピー

次に文献値との比較をしていく．液体状態での部分エンタルピーを表 4.1 のように測定されている．また，その傾向が分かる様に表 4.1 を図 4.8 に示した [11] ．

文献による結果 (図 4.8) の傾向と今回計算した結果 (図 4.7) の傾向を比較してみる．文献値は液

表 4.1: X in Fe の液体における部分エンタルピー

X	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$\Delta\bar{H}^\circ$ [kJ/mole of atoms]	-74	-29	-6	+1		-2	-6	+50	+14

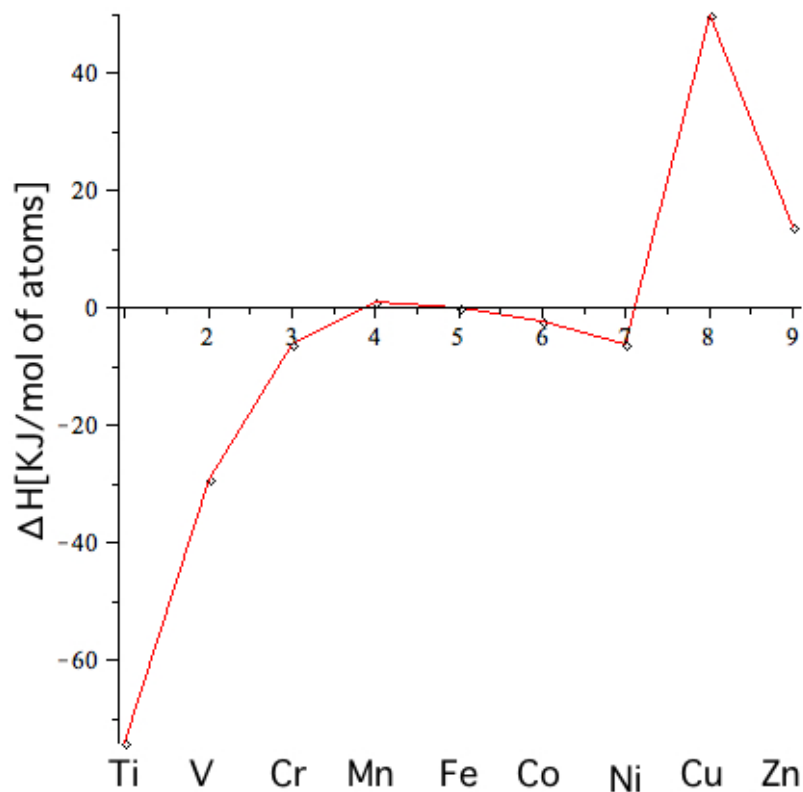


図 4.8: X in Fe の液体におけるエンタルピー

体状態でのエンタルピーで，計算値は固体状態でのエンタルピーという違いがあるものの，非常によく似た傾向を示している．分かりやすい様に，同一のグラフ (図 4.9) に描いた．この際，単位換算を行った．図 4.7 にある ΔH は $[eV/atom]$ で与えられている．また，図 4.8 にある ΔH は $[kJ/mol of atom]$ で与えられており，単位が異なる．

$$1[cal] = 4.1855[J] \quad (4.15)$$

$$1[eV/atom] = 2.306 \times 10^4 [cal/mol] \quad (4.16)$$

を用いて， $[eV]$ から $[kJ]$ に変換した．

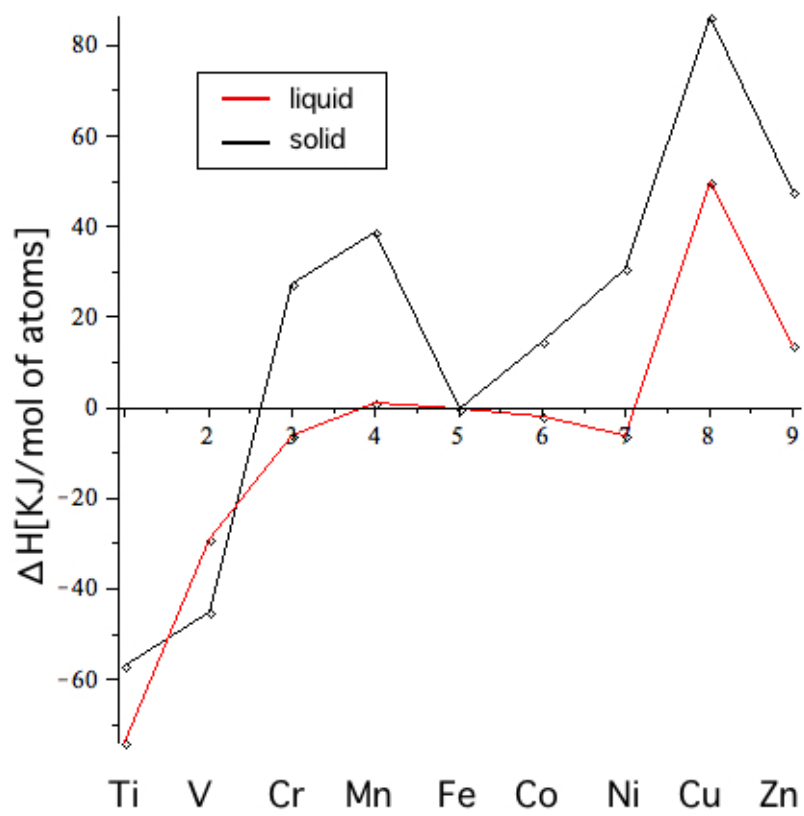


図 4.9: 計算値 (固体) と実験値 (液体) における希薄固溶エンタルピー

4.4.3 硬度

さらに硬度に関しても同様の傾向がみられる．図 4.10 は純金属モデルと固溶モデルの弾性定数を示している．純金属モデルで得られた傾向に余り関係なく，希薄固溶エンタルピーの変化と逆向きの動きをしている．すなわち，希薄固溶エンタルピーが正の元素は固溶モデルの硬度が減少し，逆に希薄固溶エンタルピーが負の元素は硬度が上昇している．硬度は，単純なバネモデルの考察から分かる通り，エンタルピーや半径のような部分モル量が成立しにくい．van de Walle らが化合物において指摘している通り，強く結合した原子間力は硬く，逆に弱い結合では原子間力は柔らかくなる．このような関係が，希薄固溶エンタルピーとその硬度にも成立していることが確認できる．

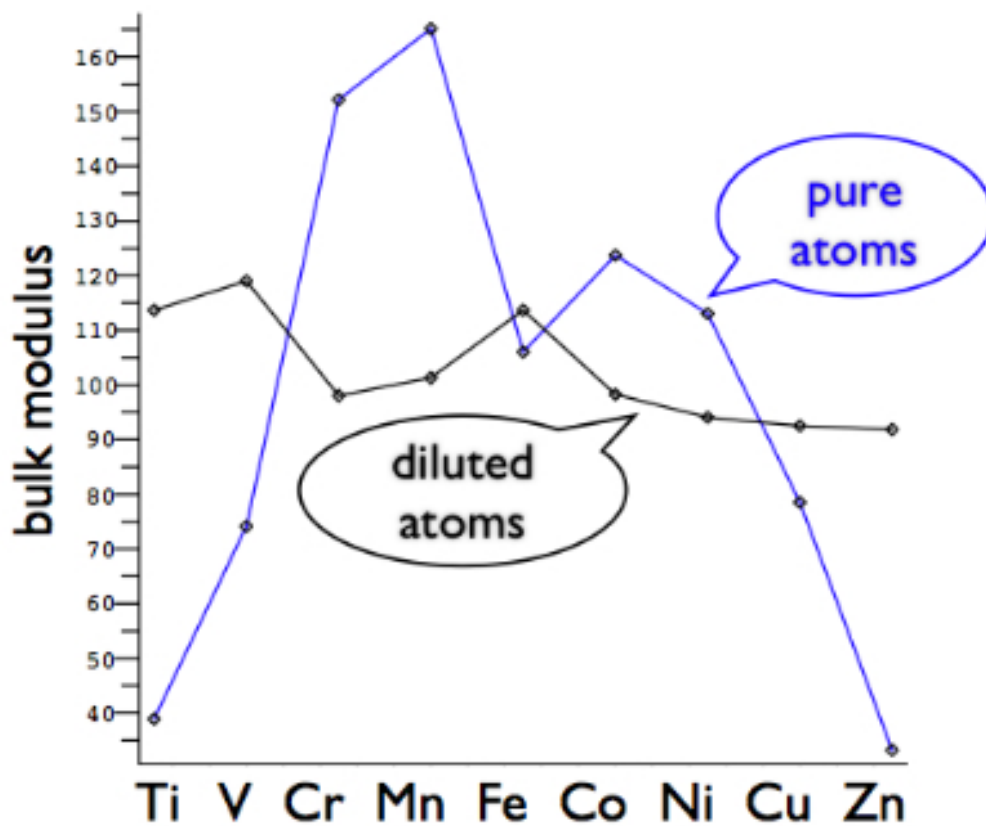


図 4.10: 純粋状態と固溶状態における各元素の体積弾性率

4.5 まとめ

bcc Fe に各 3d 遷移金属を希薄固溶した場合のエネルギー変化を第一原理計算から算出した．この際，Fe16 原子のうち，1 原子を 3d 元素に置換したものを固溶モデルとし，さらに各 3d 元素 2 原子の純粋状態モデルも計算対象とした．それぞれの $E - V$ 曲線を作成することにより，固溶モデル，純粋状態モデルにおける最安定時体積を導出し，有効原子半径を求めた．これらを実験値と比

べると、Zn においては、本来の原子半径の時点から、すでに実験値よりかなり大きな値をとっていたが、これは、Zn が他の元素に比べて 3d バンドが深く沈んでいるため他の遷移金属とちがいで、安定な hcp 構造との差が大きく出ているためと考えられる。しかしながら、Ti の有効原子半径が大幅に減少しているところ、V が固溶後も半径を変えないところ、Mn, Cr, Co, Ni, Cu においては、有効原子半径が大きくなるなど、定量的に一致している部分が数多く見られた。よって、実験値（図 3.2）に近似しているということが証明されたと言えよう。これを偏析極限、希薄極限を用いた凝集エネルギーで解釈した。この傾向と、純粋状態と固溶状態の原子半径差には負の相関があることが読み取れた。硬度は、各 3d 元素における格子定数-Energy 曲線を 2 次微分した係数を用いて定義式にあてはめることによって、体積弾性率で表した。硬度に関しても、同じく凝集エネルギーで解釈すると、希薄固溶エンタルピーの変化と逆向きの動きをしているということがわかった。つまり、希薄固溶エンタルピーが負すなわち原子同士が引きつけあう場合、硬度は上昇し、有効原子半径は小さくなる。その反対に希薄固溶エンタルピーが正すなわち原子同士が退けあう場合は、硬度は減少し、有効原子半径は大きくなるという結果を得られた。このように、第一原理計算より凝集エネルギー（希薄固溶エンタルピー）を求めることにより、有効原子半径及び硬度といった力学的特性を示せることがわかった。

しかしながら、この研究にはいくつかの課題も残されているということも事実である。一つに計算を進めていく段階で、多少の計算誤差が生まれてきてしまうということがある。同じ元素で同じ条件であっても、原子数の比とエネルギーの比とが精確に揃わないという事実は今後改善していくことが望ましい。ナノ領域における研究だけあって、人間の目に直接届かない現象をとらえることは非常に価値が高いことである。物性値を精確に割り出すためには、エネルギーの計算ポイントを増やすこと、原子数を多くすることなどして、よりいっそうの計算時間を費やしていくことで改善されるのではないだろう。

第5章 Ti変形に及ぼす積層欠陥の起こりやすさ

5.1 目的

Tiの結晶構造であるhcp構造を持つ金属は一般的に単結晶ではよく変形するものの、多結晶では延性が乏しいという難点が存在する。しかし、変形が全く起こらないということではない。Tiの場合でも引っ張ったりすることで双晶変形が起き、積層欠陥 (stacking fault) が生じる。この欠陥エネルギーの大小が変形の難易と相関があり、積層欠陥は格子欠陥の一種であるため、金属学的にも大変重要である。そこで結合エネルギーを第一原理計算によって求め、積層欠陥の起こりやすさを調べることを目的とする。

面状の欠陥に伴うエネルギー変化を表現する図として γ -surface が知られている。これは層状に積んだ格子模型の一面を境にその上下の格子を特定の方向にずらす。そのずれに伴ってどのようなエネルギー変化をなすかをプロットした図である。これによってどのような面状のずれが起こり易いかが一目で分かる。下の図 5.1 は 2 体間ポテンシャルで求められた γ -surface である。2 体間ポテンシャルで表される hcp-Ti の γ -surface は、図 5.1 から分かる様に F 点 (stable fault) が低い位置で表されている。しかし、これは現実の hcp-Ti の変形挙動からは大きくはずれた結果である。F 点は本来なら 2 体間ポテンシャルでの結果の位置よりも高い位置にある事が、この点に対応した構造が観測されていない事実から予測されている。そこで本研究では、原子の種類だけから電子構造を求め、色々な物性を予測する、第一原理計算を用いて面欠陥エネルギーを計算し、 γ -surface を再現して 2 体間ポテンシャルの結果と比較する [12]。

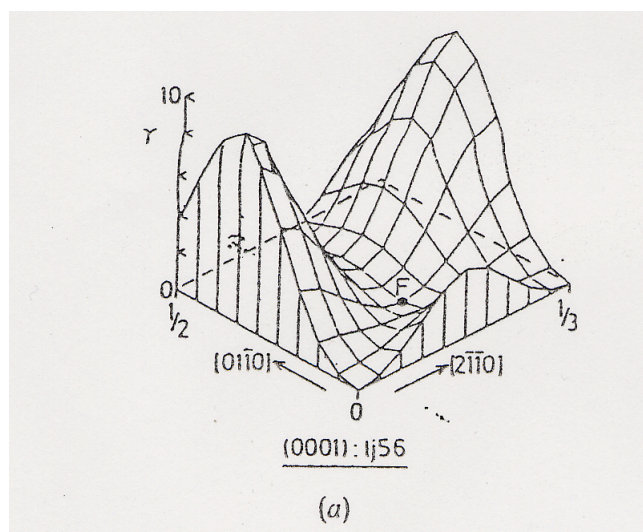


図 5.1: 2 体間 potential の γ -surface

5.2 積層欠陥

結晶格子を格子面が規則的に積み重なった構造であると見なしたとき，その積み重なり方の配列が乱れている面が積層欠陥 (stacking fault) である．典型的な積層欠陥は面心立方格子や六方最密格子の最密面に生じる積層欠陥である．理想的な結晶の場合，六方最密構造では，第 1 層の原子の位置を A とすれば，第 2 層の原子は第一層のくぼみの位置 B を占め，第 3 層は第一層の真上だから A の位置と繰り返されるので，原子の積み重ね方は下層から

$$A B A B A B A B \cdots$$

の順になっている．一方，面心立方構造では第 3 層が位置 A と位置 B のいずれとも異なる位置 C を占め，第 4 層で再び元の位置 A に戻ってくる．よって下層から

$$A B C A B C A B A C \cdots$$

という周期で積層している．図 5.2 の (a) と (b) は面心立方構造中に生じる 2 種類の積層欠陥の原子の様子を横から見た図である．(c) ~ (d) は六方最密構造中の 3 種類の積層欠陥である．(a) の積層欠陥は，完全結晶から原子面を 1 枚抜いてつき合わせるかあるいは欠陥面に沿って上下の結晶をずらせることによって作ることができる．(b) は原子面を 1 枚挿入することによって得られる．同様に，(c) はズレによって，(d) は原子面の挿入によって得られる．(e) は原子面の挿入とズレの複合過程で導入される．これらの積層欠陥は，(a),(c),(e) のように格子面の間に欠陥面が存在する場合と，(b),(d) のように格子面が欠陥となっている場合の 2 通りに分類できる．すなわち，後者の場合は欠陥面の場所の格子面は上下どちらの結晶にも属していない．前者の型の積層欠陥をイントリンシック (intrinsic) 型，後者をエクストリンシック (extrinsic) 型と呼ぶ [13]．転位のミクロな

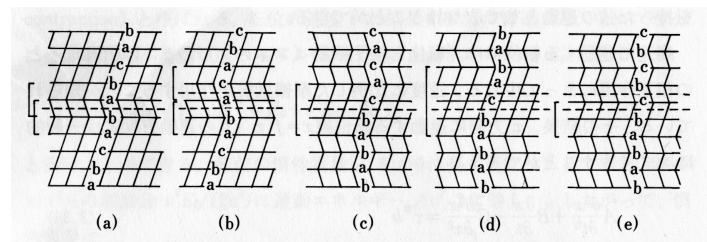


図 5.2: fcc および hcp 構造中の様々な積層欠陥

構造を決める重要な因子は，どのような面欠陥が存在するのかということと，そのエネルギーである．Ti では， a すべりが観測されている． a 転位に関わる面欠陥として，剛体球モデルからイントリンシック型積層欠陥が予想される．つまり，図 5.2(c) の型の積層欠陥が起こることが予想される [14]．

5.3 対象とするモデル

hcp 構造の Ti のユニットセルを z 方向に 11 個積んでいく．そして，図 5.3 の様に，真ん中半分の原子をそれぞれ x, y 方向に 0.1 ずつ 0.0 ~ 1.0 の範囲で動かしていく．このとき，積んでいくセルの数は奇数個でなくてはならない．それは，偶数個であると，上側の界面の原子同士が遠ざかり下

側の界面は近づくため、相互作用は打ち消し合い ± 0 となる。しかし、奇数個の場合は上下の界面ともに原子同士が近づく。そのため原子同士の相互作用が働くため、エネルギー変化が生じる。この時の模式図を図 5.4 に示した。そして、各格子ごとに z 軸を方向に $\pm 1\%$ 程度外部緩和を 5 点

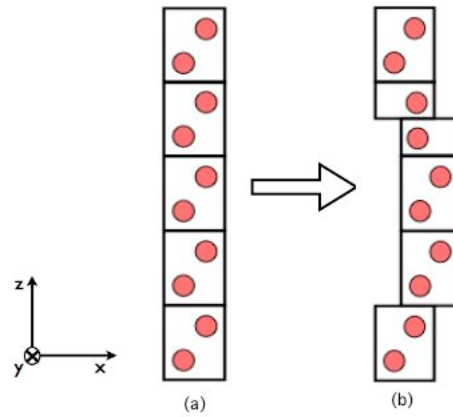


図 5.3: unit cell の組み立て方。(a) 純粋状態 (b) (x,y) 方向にずらした時の模式図

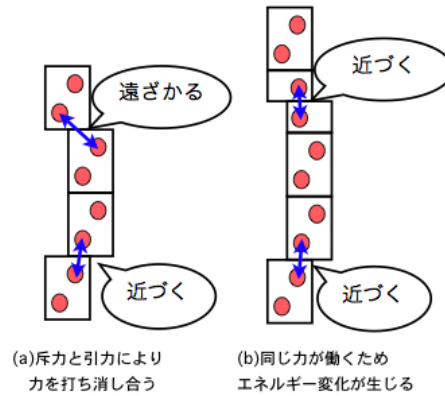


図 5.4: ユニットセルの個数が奇数個と偶数個での模式図

行った。よって、5 点 (z 軸方向) \times 11 点 (x 軸方向) \times 11 点 (y 軸方向) = 605 点の計算を行った。本研究に関しては、積層欠陥の起こりやすさを考える為、 x,y 方向に関する relaxation は考慮せず、 z 方向に関してのみ考慮した。

5.4 計算結果

5.3 節で述べた様に 605 点の計算を行った。 z 軸方向に行った外部緩和により 5 点ずつの $E - V$ 曲線を描き、各曲線より最安定時のエネルギーを求めた。そして x 軸 y 軸に関する計 121 点でのエネルギー計算の結果より、 $-surface$ 図 5.5 を描いた。このままでは、その準安定点 (F 点) 回りの動きが読み取れないことと 2 体間ポテンシャルの結果と比較しづらいことから、図 5.6 に描き直

した。

図 5.5 より図 5.6 への変換を z 軸方向から見た模式図を用いて簡単に説明する。図 5.7 の左斜線の

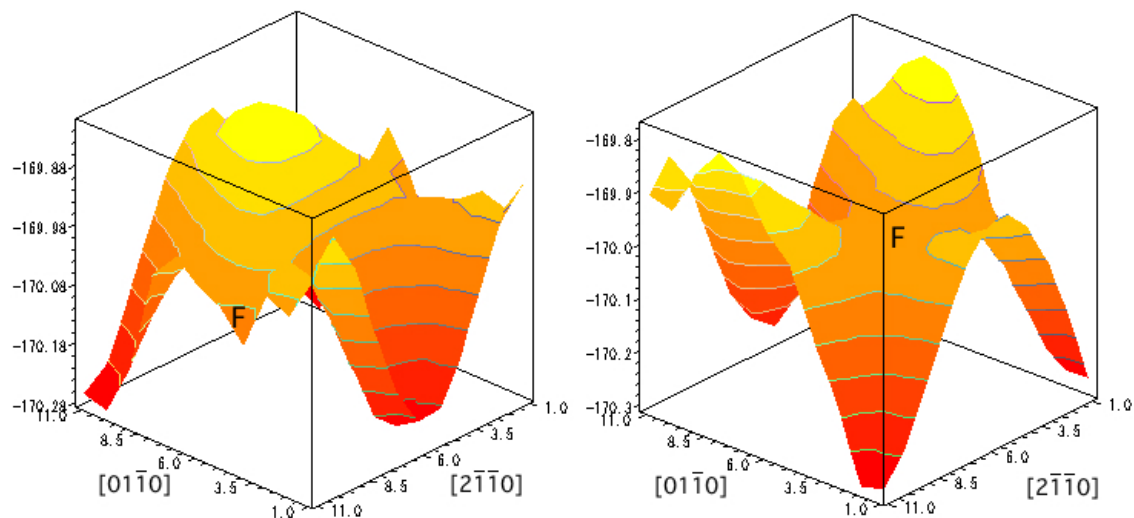


図 5.5: 第一原理計算による (0001) 面の $-surface$ 図 5.6: F 点を強調した (0001) 面の $-surface$

部分を右斜線の部分に移動させたものが図 5.8 になる。図を見ると F 点は無いように見えるかもしれないが、 $(X,Y)=(6,4)$ 辺りの周りに比べエネルギーが低くなっており、ここが F 点にあたる。(ここで X 方向とは $(2-1-10)$ 方向を示す。) 本研究の第一原理計算の結果では、F 点が 2 体間ポテンシャルの結果に比べて高い位置にあるので、現実的な予測が再現された。

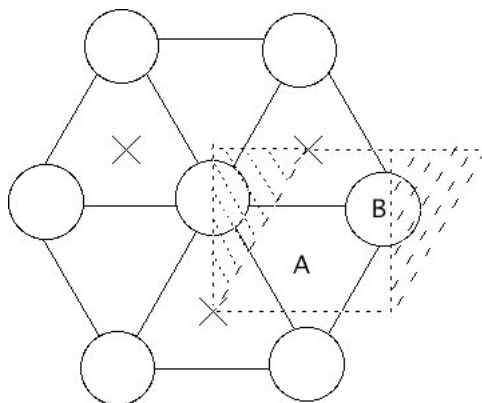


図 5.7: hcp 構造を上から見た図 2

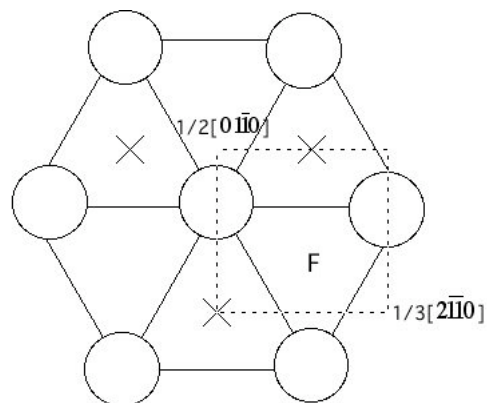


図 5.8: hcp 構造を上から見た図 3

5.5 考察

5.5.1 準安定点における積層順序

5.2 節で述べた様に、Ti におこる積層欠陥の一つとして、

A B A B C A C A ……

が挙げられる．では，本研究における計算結果では，どのような積層欠陥が起こっているのであろうか．

hcp 構造の純粋な Ti は，図 5.6 の一番谷になっている点（エネルギーが最安定であるところ）である．これは当たり前で，Ti の最安定構造が hcp 構造であり，安定しているからである．これに何かしらの力（エネルギー）がかかることにより積層欠陥が起こり，hcp の原子配列に乱れが生じる．その乱れにより，原子配列が一番山になっている点にきたとする．この一番山になっている点は，図 5.3(b) のように原子同士が一番密になる．一番密になるということは，そこに大きな相互作用エネルギーが加わり，エネルギーが高くなる．物質は，エネルギーの高い原子配列で，落ち着くということは起こりにくいので，原子はより安定な位置に変形をしようとする．図 5.6 で考えると，山の点から一番谷の点で落ち着くか，準安定点で落ち着く．この準安定点での原子配列は図 5.9 のようになる．図 5.10 は hcp 構造の Ti の原子配列である．本研究において，ユニットセルを

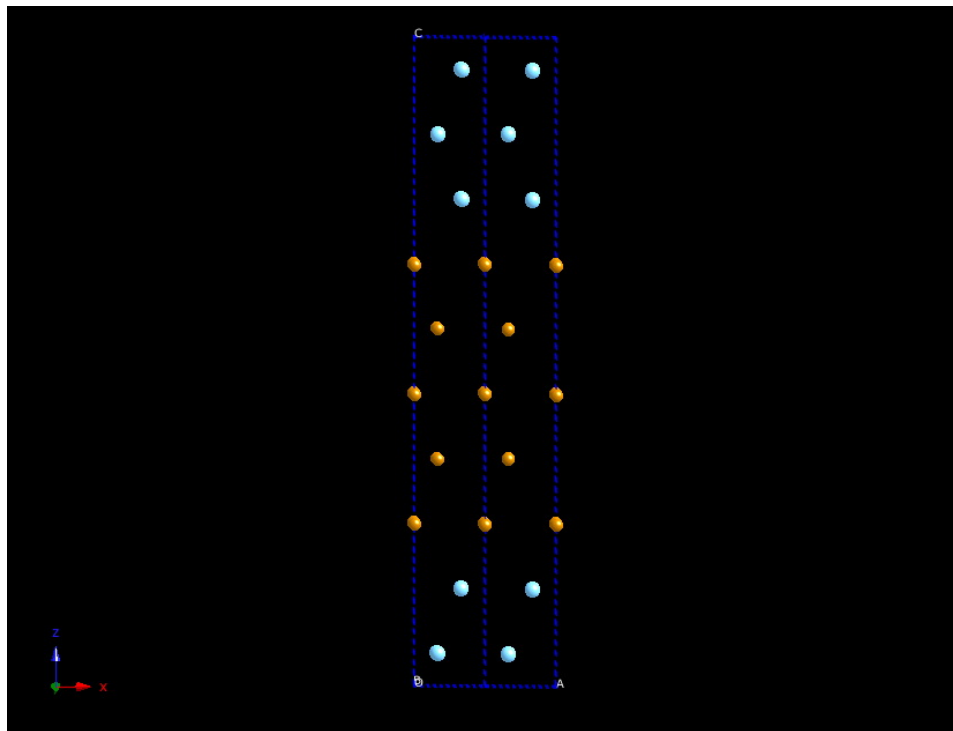


図 5.9: 準安定点における原子配列

11 個積んだ 22 原子のモデルを計算したが，簡略化の為，図 5.9, 図 5.10 は 5 個積んだ 10 原子のモデルを使用している．図 5.9 にある，オレンジ色で表した原子が今回わざと積層欠陥を起こした部分である．

図 5.10 をみる限りでは，

A B A B A B A B ……

と並んでる．では準安定点ではどうであろうか．図 5.9 をみてとれるように，

A B A B C A C A ……

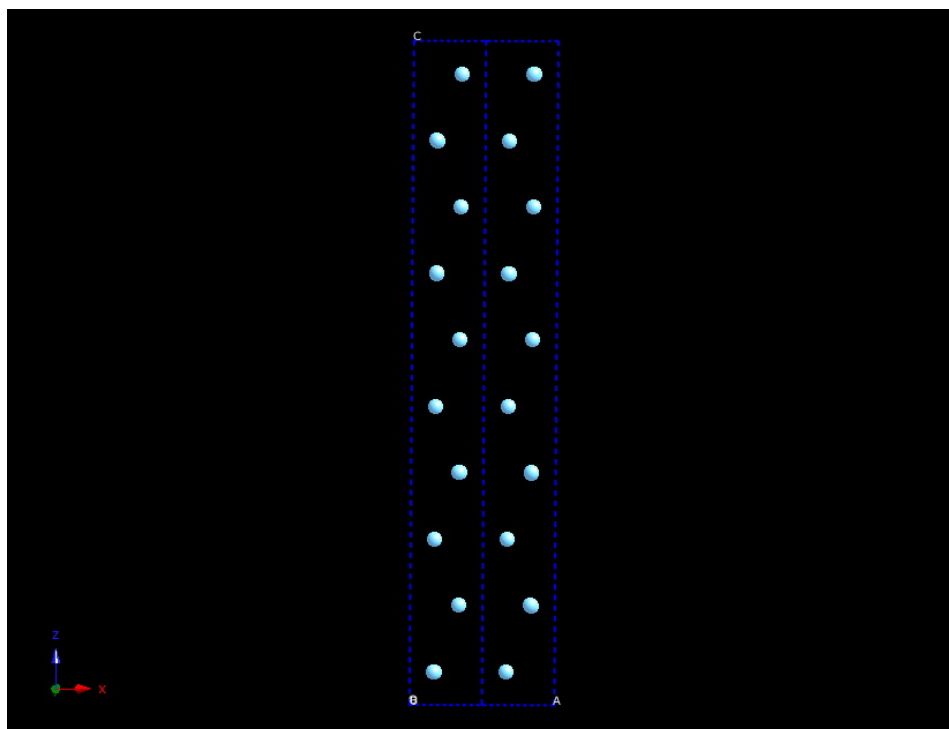


図 5.10: hcp 構造の原子配列

という積層順序に代わっていることが分かる．ということは，準安定点では図 5.2(c) のようなイントリンシック型積層欠陥が起こっていたことになる．

5.5.2 様々な積層欠陥エネルギー

5.2 節で述べた様に積層欠陥にも様々な種類がある．Ti に見られる積層順序の乱れに関して今回

A B A B A B A B

A B C B A B C B

A B C B C B A B C B C B

の 3 つの積層パターンにより検証する．よって，双晶変形にともない挿入される積層欠陥エネルギーを求めた．現実の系においては，双晶変形領域の幅は相当広く，計算上は無大と見なしてよい．しかし，第一原理計算に周期的境界条件を課す必要性から，原子数が 4 個 6 個の小さいモデルでの計算を順次進めた．対象とすべき積層欠陥の面は， $\{10\text{-}12\}$, $\{11\text{-}21\}$ であるが，計算の精度確認とモデルの簡単化のため $\{0002\}$ での双晶を仮定した計算をおこなった．現実の系での計算には，このままのモデルでは不適切であるが，原子の大きさと計算時間，計算精度の確認段階であったのでこの程度で十分と考えた． $\{0002\}$ の上記のような積層順序をエネルギー計算をおこなった結果を表 5.1 に示す．一層でとった値では積層欠陥エネルギーが大きく異なっていた．

表 5.1: 三角格子の積層順序の違いによるエネルギー差

Pure				stacking(2)				stacking(3)			
A	0	0	0	A	0	0	0	A	0	0	0
B	2/3	1/3	1/4	B	2/3	1/3	1/4	B	2/3	1/3	1/6
A	0	0	2/4	C	1/3	2/3	2/4	C	1/3	2/3	2/6
B	2/3	1/3	3/4	B	2/3	1/3	3/4	B	2/3	1/3	3/6
								C	1/3	2/3	4/6
								B	2/3	1/3	5/6
-31.458[eV/unit]				-31.400[eV/unit]				-47.161[eV/unit]			
0				+0.058[eV/unit]				+0.026[eV/unit]			

第6章 4d 遷移金属を固溶させた Ti の第一原理計算

6.1 目的

Ti を精錬しても Ti の含有量が 100% とはならない．微量ながら他の不純物 (Fe, Mn, Mg, Si 等) が混ざってしまう．現行のクロール法で生成されるチタン粉において、鉄原子の含まれる割合が他の金属物質より多い事が、下表 6.1 にて読み取れる．そこで、Ti に及ぼす Fe 原子の影響を考

表 6.1: クロール法で精錬される粉末チタンに含まれる不純物 [15]

グレード	Cl %	Mg %	Fe %	Mn %	Si %	N %	C %	H %	O %	粒径 μm
	max.	max.	max.	max.	max.	max.	max.	max.	max.	
TC-150	0.003	0.001	0.05	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.15	-150
TC-450	0.003	0.001	0.05	0.01	0.02	0.03	0.02	0.06	0.35	-45
TC-459	0.003	0.001	0.05	0.01	0.02	0.03	0.02	0.07	0.15	-20
TS-150	0.04	0.02	0.05	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.15	-150
TS-450	0.04	0.02	0.05	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.35	-45

えるため、Ti の界面に Fe を置換固溶した場合の計算を第 5 章と同様に行う．序論で述べたようにこのような不純物原子は転位近傍に入りやすい．そのため、Fe 原子は積層欠陥の界面に存在すると考え、Fe 原子を界面においたモデルを考える．この時に必要となる計算モデルの模式図を図 6.1 に示す． E_{pure} は純粋な Ti, $E_{dilution}$ は第三元素が固溶したモデル, E_{stack} は積層欠陥を含んだモデル, E_{real} は積層欠陥と第三元素が共存する場合のモデルのエネルギーを表している．また、これらのエネルギーは次式のように表すことができる．

$$E_{stack} = E_{pure} + E_{S.F.} \quad (6.1)$$

$$E_{dilution} = E_{pure} + E_M + E_{M-Ti} \quad (6.2)$$

$$E_{real} = E_{pure} + E_{S.F.} + E_M + E_{M-Ti} + E_{M-S.F.} \quad (6.3)$$

ここで、M を第三元素、S.F. を積層欠陥 (あるいは双晶界面エネルギー) とする．また、“-” で結ばれたものは二つの相互作用エネルギーを表す．つまり、 E_{M-Ti} は第三元素とチタンの相互作用エネルギーで、 $E_{M-S.F.}$ は第三元素が積層欠陥に及ぼすエネルギーを表す．図 6.1 の 4 つのモデルに対して第一原理計算よりエネルギーを得られたとすると、双晶界面エネルギーに与える第三元素の影響 $E_{M-S.F.}$ を導くことができる．しかし、 E_{real} は、大変時間のかかる計算になる¹ため、

¹この計算を行う前に、計算時間の見積もりを立てた．全ての計算結果を得る為に約 3 年にかかる程の計算であった．

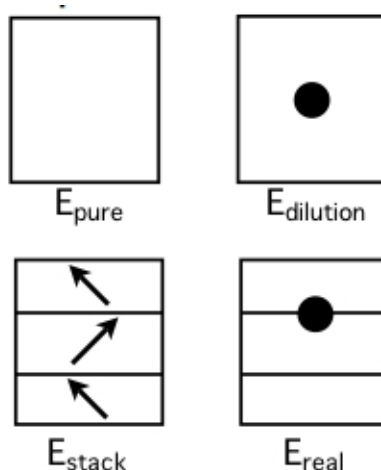


図 6.1: 双晶界面エネルギーと第三元素の計算に必要なモデル。

本来の目的である Fe 原子が積層欠陥に及ぼす影響を考えることが出来ない．そこで，本研究では $E_{dilution}$ の機構を考えた．

pure Ti に Fe が不純物として混入した場合，図 3.1 と同様な格子に歪みが生じる．この時に生じる歪みは Fe 原子の原子半径が Ti 原子の原子半径より小さいことより図 3.1(b) 左のように生じると考えられる．この歪みによって，Ti の特性が損なわれてしまう可能性があるので，歪みの部分（Fe の第一近接サイト，第二近接サイト）に Ti より原子半径の大きな 4d 遷移金属元素を固溶させ，歪みを緩和させる方法を考えて．

このような第三元素を添加した研究は行われている．耐食性チタン合金を簡単に述べる．チタン材料の耐食性は，表面に形成される不動態皮膜（安定酸化膜）によってもたらされ，酸素を供給する酸化性の酸（硝酸など）や塩素イオンを含む環境では，プラチナと同等以上の優れた耐食性を示す．しかしながら，還元性の酸（塩酸，硫酸，リン酸など）環境では全面腐食を起こし，また，塩素イオンが存在する水溶液でも，フランジのあたり面のようなすき間部ですき間腐食を起こす．こうした環境での耐食性を向上させるのに有効な元素は，白金族元素の Pt, Pd, Ru などであり，微量の Pd 単独添加合金や高価な Pd 単独添加系に替わる，安価な Mo, Ni, Ru, Co, Crなどを複合微量添加した廉価型耐食性合金が開発されている．微量元素の添加により，酸化皮膜の形成が促進され耐食性が改善される．

では，強度的にはどうなるのであろうか．強度的には，純チタンと同等であり，強度は O や Fe によって制御され，加工性，溶接性などは，純チタンと同様に扱うことができる．耐食性チタン合金の多くは，国内展伸材メーカーによって開発されており，日本は，純チタンをベースにした，耐食材料としての需要が主体であることを反映している．

また，純チタンは温度により α 相と呼ばれる六方最密構造や β 相と呼ばれる体心立方格子の結晶組織に呈する．Ti に添加する合金元素は，これらの 2 つの相を安定させることができる．Mo, V, Nb, Fe, Cr, Ni などはその一例である．このように相を安定させる合金元素を積極的に添加し，常温での相，すなわち組織を調整することで，目的とする性能を具備させた合金を設計することができる [3]．

6.2 理論

6.2.1 c/a 軸比

六方最密構造や面心立方構造は原子を剛体球とみなして、それらをぎっしりと詰めて並べ、さらに積み重ね方を周期的に繰り返したときに表れる構造である。まず、同じ大きさの剛体球を平面上にきっちり並べる。第1層では、図 6.2(a) に示すように、各球の中心は同一平面上に一辺の長さ a が球の半径 r の 2 倍の正三角形の繰り返し模様をつくる。この第1層の上に同じ大きさの球を並べる場合には、第1層の各球の間のくぼみの上に第2層の原子を置くことになる(図 6.2(b))。ここで第3層の球の並べ方が問題で、第3層は第2層の球の間のくぼみの上に乗ることになるが、図 6.2(b) から明らかなように、第2層のくぼみには2種類ある。1つは第1層の各球の中心の真上にあるもので、もう1つは第1層でもくぼみ、第2層でもくぼみになる位置である。前者の位置に第3層の球を並べ、その積み重ね方を繰り返したものが六方最密構造であり、後者の位置に第3層の原子を並べ、その積み重ね方を繰り返したものが面心立方構造である。

いずれの場合も各層間の距離は $\sqrt{8/3}r$ (r は球の半径) であることが簡単な計算からわかる。六

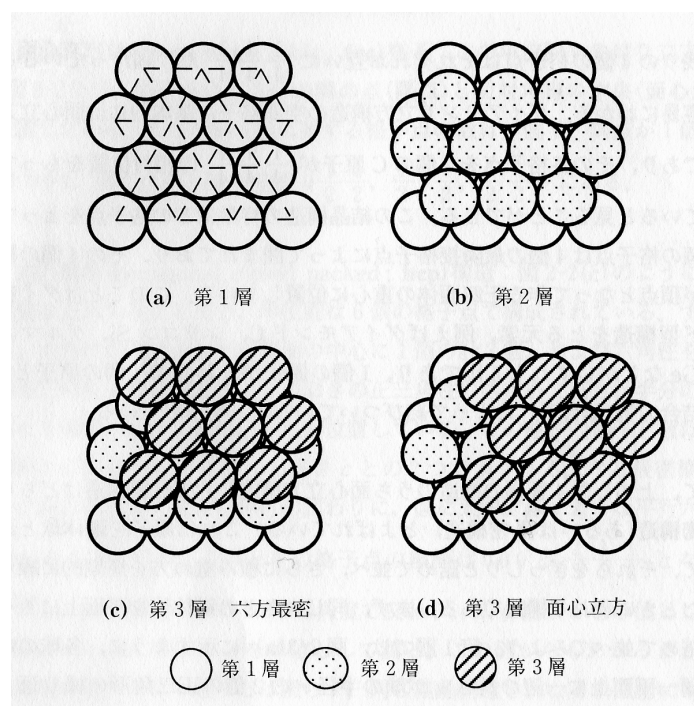


図 6.2: 六方最密構造と面心立方構造における原子の積み重ね方

方最密構造が完全な剛体球の積み重ねであると、 c 軸と a 軸の比は

$$\frac{c}{a} = \frac{2 \times \sqrt{8/3}r}{2r} = \sqrt{8/3} = 1.633 \dots \quad (6.4)$$

となる。表 6.2 に六方最密構造をもつ金属結晶について軸比 c/a の実測値を示す。

六方最密構造の理論的軸比 $c/a = \sqrt{8/3}$ を示すのは He だけである。Co と Mg の軸比はほぼ $\sqrt{8/3}$ に近い標準的な値を示すが、Be, Ti, Zr は軸比がこれよりやや小さく上下に縮んでおり、一方

表 6.2: 六方最密構造の軸比の実測値と理論値の比較

原子名	Be	Ti	Zr	Co	Mg	He	Zn	Cd	理論値
c/a	1.581	1.586	1.594	1.622	1.623	1.633	1.861	1.886	$\sqrt{8/3} = 1.633$

Zn と Cd では軸比がこれより大きく上下に伸びている．軸比が幾何学的に予想される値と必ずしも一致しないのは，原子が実際には剛体球でないことと，原子が結晶を構成するときの原子間の結合力に方向性があることによると考えられる [16] ．

6.3 評価方法

本研究では，Fe による Ti の硬化を緩和する可能性のある元素を求めることを目的としており，緩和するかしないかということを経験より評価していく．一つ目が希薄固溶エンタルピーによる評価である．第 4 章の研究により希薄固溶エンタルピーが硬度と関係があるという事実を得た．それは，希薄固溶エンタルピーと体積弾性率には負の相関があり，希薄固溶エンタルピーが負の元素は硬度が上昇する傾向があるということである．これから，希薄固溶エンタルピーの変化が硬度の変化ととらえ検証していく．そして，二つ目が体積変化による評価である．これは体積変化が硬度と関係があるということから評価できる．同じ原子数で構成されたセルにおいて，体積が変化すると，原子間距離が長くなったり短くなったりする．そのとき，原子同士に引力や斥力など，相互作用が働く．この引力と斥力がちょうどつり合った位置で，原子は平衡をたもち，最安定構造をとる．つまり，この最安定時の原子位置を外れると余分なエネルギーが働き，エネルギー値が高くなる．エネルギーが高くなると，最安定状態より小さな力で変形することができる．ということとは，体積変化がセルの硬度と相関があると考えられる．

6.4 対象とするモデルと計算手法

使用するセルは hcp 構造の Ti のユニットセルを (x,y,z) 方向に (3 × 3 × 3) の大きさに拡張したものであり，その中に含まれる原子数は 54 原子となる (図 6.3) ．その後，Ti 原子 1 つを Fe 原子に置換固溶させる (図 6.4) ．すると，図 6.5 に示す様に歪みが生じる．この歪みの影響を受ける場所に第三元素を置換固溶させる．つまり，Fe 原子から見た第一近接サイト，第二近接サイトの Ti 原子に 4d 遷移金属 (Zr,Nb,Mo,Tc,Ru) を置換固溶させる．第一近接サイトに置換固溶したモデルを図 6.6 に，第二近接サイトに置換固溶したモデルを図 6.7 に示す．

このモデルを用いて，希薄固溶エンタルピーを求める為に MedeA を用いて，4d 遷移金属の Zr,Nb,Mo,Tc,Ru,Rh,Pd,Ag,Cd を第一近接サイトに置換固溶させたときの凝集エネルギーを計算した．この時，凝集エネルギーの計算のため，relaxation を考慮した．

そして次に，最安定時の体積を求めた．このとき，原子半径差から表れる歪みを原子配列を変えて緩和するのではなく，第三元素の添加による緩和を行う為に，relaxation は考慮しなかった．pure Ti において c/a 軸比を求めることにより，INCAR などの計算条件が適切かを考慮した．c 軸,a 軸それぞれに関し 14.040,8.85 を基準に 90% ~ 110% の間の 5 点を取り外部緩和を行った．合計 25 点の計算を行った．また，各モデルに関して，同様の外部緩和をし，最安定時の a 軸，c 軸からセルの体積を求めた．

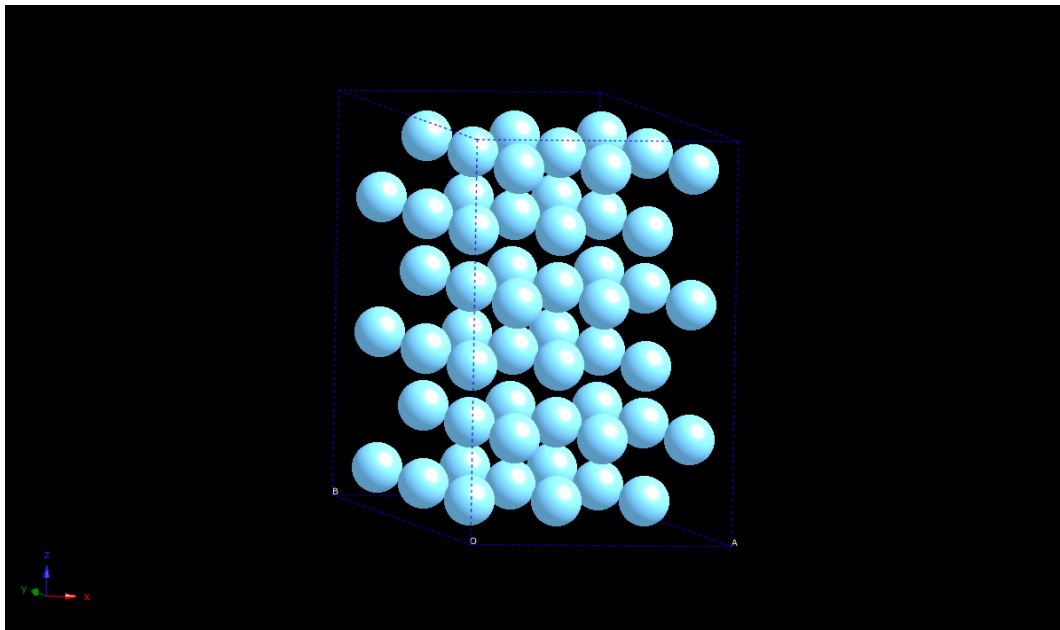


図 6.3: hcp 構造の Ti を $(3 \times 3 \times 3)$ の大きさに拡張したモデル

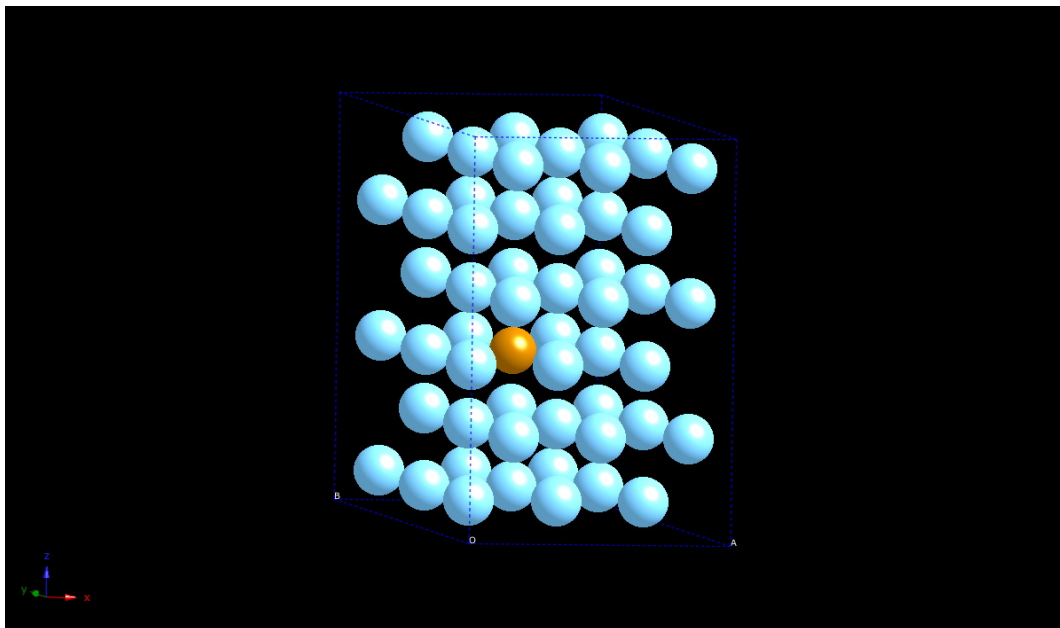


図 6.4: 図 6.3 の Ti1 原子を Fe に置換固溶したモデル

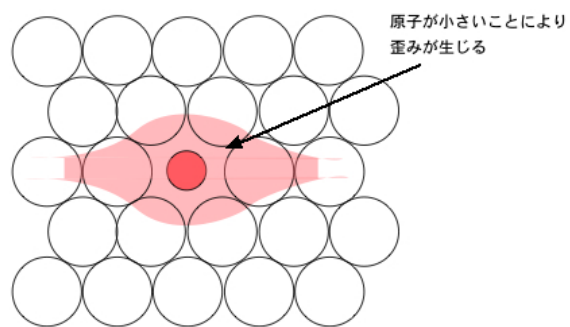


図 6.5: Ti に Fe 原子を固溶させた時に起こる歪み

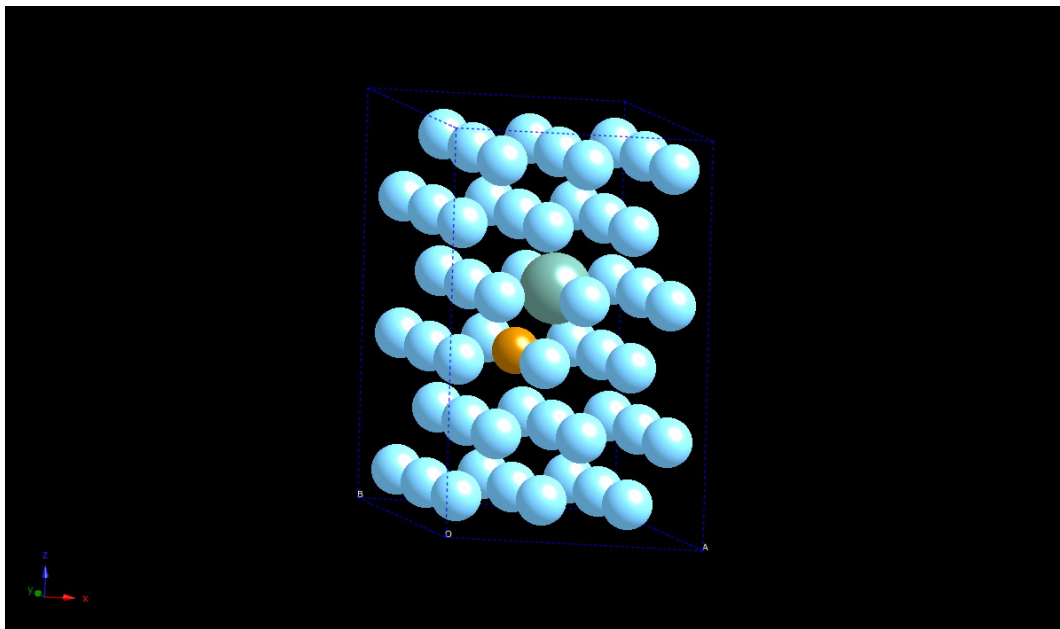


図 6.6: 第一近接サイトを置換固溶したモデル

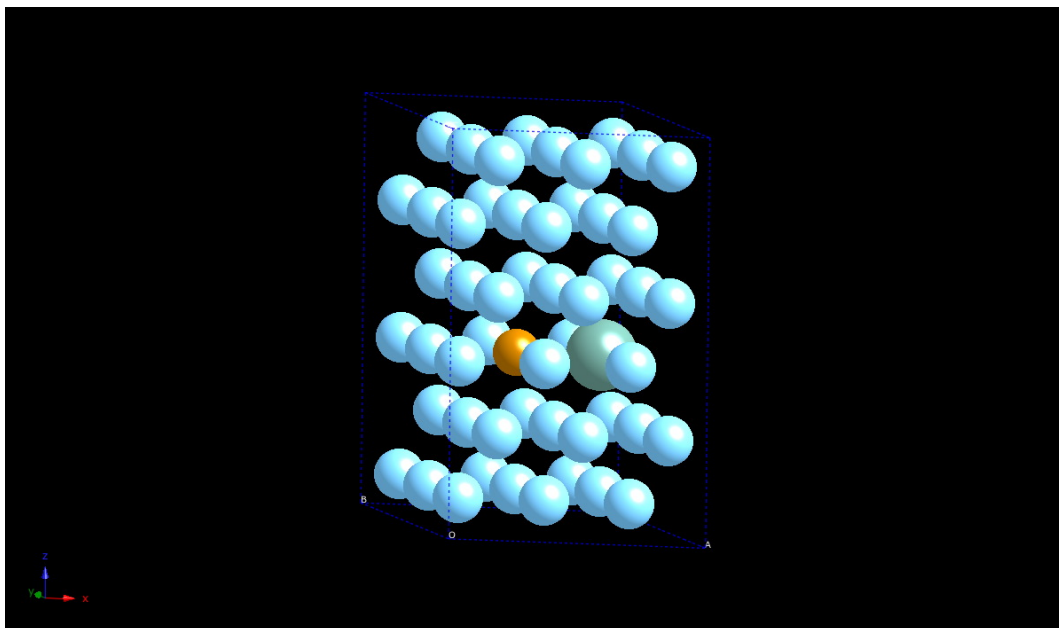


図 6.7: 第二近接サイトを置換固溶したモデル

また使用した INCAR は 2.1.5 節の結果をもとに , 下記のようにした

使用した INCAR file の各 parameter

```
PREC = Medium      EDIFF = 1.0e-05  LWAVE = .FALSE.
ICHARG= .TRUE.     ISPIN=1         LCHARG = .FALSE.
ISMEAR = 1         IALGO = 48      SIGMA = 0.2
NBANDS = 300       NELM = 60       NELMIN = 2
LREAL = .FALSE.
```

6.5 計算結果と考察

6.5.1 エネルギー計算の結果

MedeA を用いて , 第一近接サイトに 4d 遷移金属である Zr,Nb,Mo,Tc,Ru,Rh,Pd,Ag,Cd を置換固溶した時のトータルエネルギーを表 6.3 に示す .

表 6.3: 第一近接に 4d 遷移金属を置換固溶した時の MedeA による計算結果

Fe のみ置換固溶	4d 遷移金属元素	Zr	Nb	Mo	Tc
-425.967969	total energy[eV]	-426.815382	-428.223873	-429.450650	-429.775928
4d 遷移金属元素	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
total energy[eV]	-428.922731	-427.232073	-424.679583	-421.026463	-419.055261

6.5.2 希薄固溶エンタルピーによる評価

4.4.2 節と同様に希薄固溶エンタルピーを3原子に拡張し計算した．その計算結果より，その傾向を予測した．これは，精確なエネルギーの値を必要とする為，relaxation を考慮した計算結果を用いた．計算結果による値と偏析極限による値を縦軸にエネルギー，横軸に固溶した原子の種類をとったグラフを図 6.8 に示す．希薄固溶エンタルピー (ΔH) はこの差をとったものであるが，こ

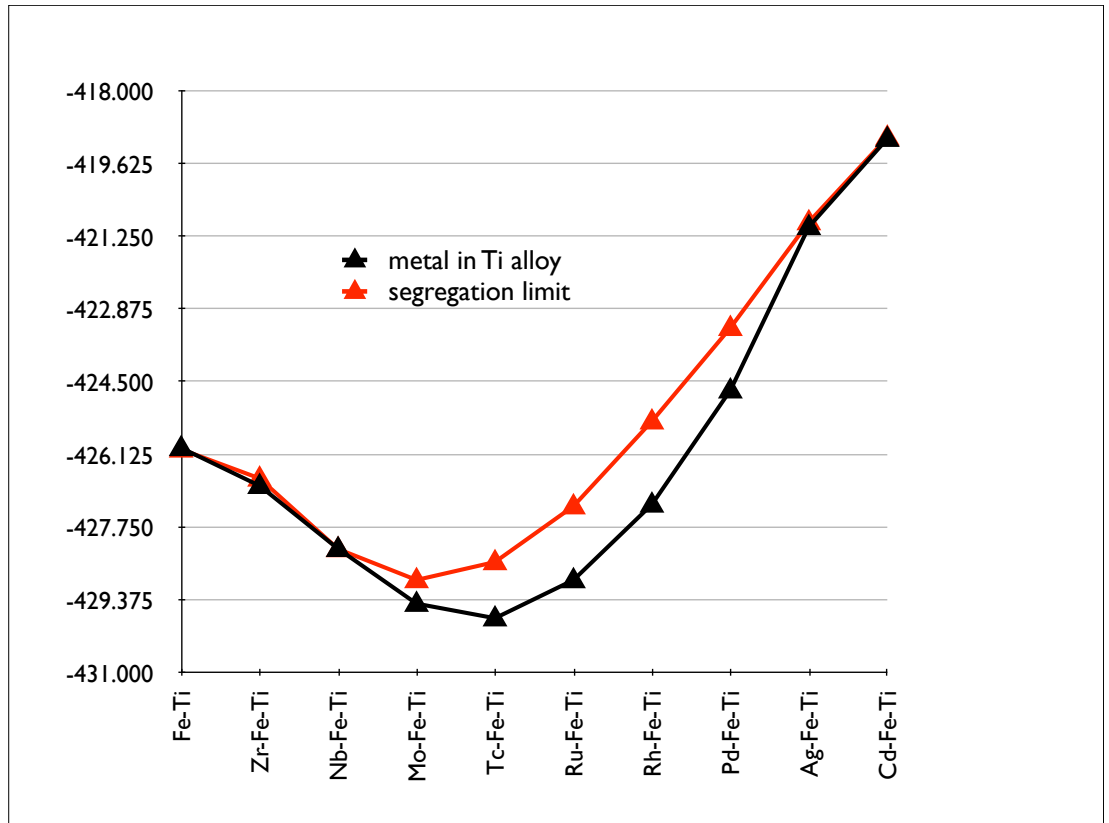


図 6.8: 偏析極限と希薄固溶モデルによるエネルギーの計算結果

のままでは，細かな差が分かりにくいので，その差をとったグラフを図 6.9 に示す．この結果の精度を検証するために実験結果との比較を行った．

液体状態において，Ti に各元素を固溶させた時のエンタルピー $\Delta \overline{H}^\circ$ は表 6.4 と計算されている．その傾向が分かりやすい様に図 6.10 に示す [11]．比較のため，図 6.9 と図 6.10 を一つのグラフ図 6.11 にした．このとき 4.4.2 節と同様の単位換算を行った．今回計算結果に得られた傾向と文献値である実験値の傾向は Pd や Cd を除き，非常によく似た結果となった．文献値は Ti に各元素を固溶させたときの場合で，本研究においては Ti に Fe を固溶させた状態からさらに各元素を固溶させているという差があるものの，計算結果は Pd, Cd を除いて，正負の値や絶対値まで，非常によく似ていた．よって，今回の計算は非常に精度の高いものであった．

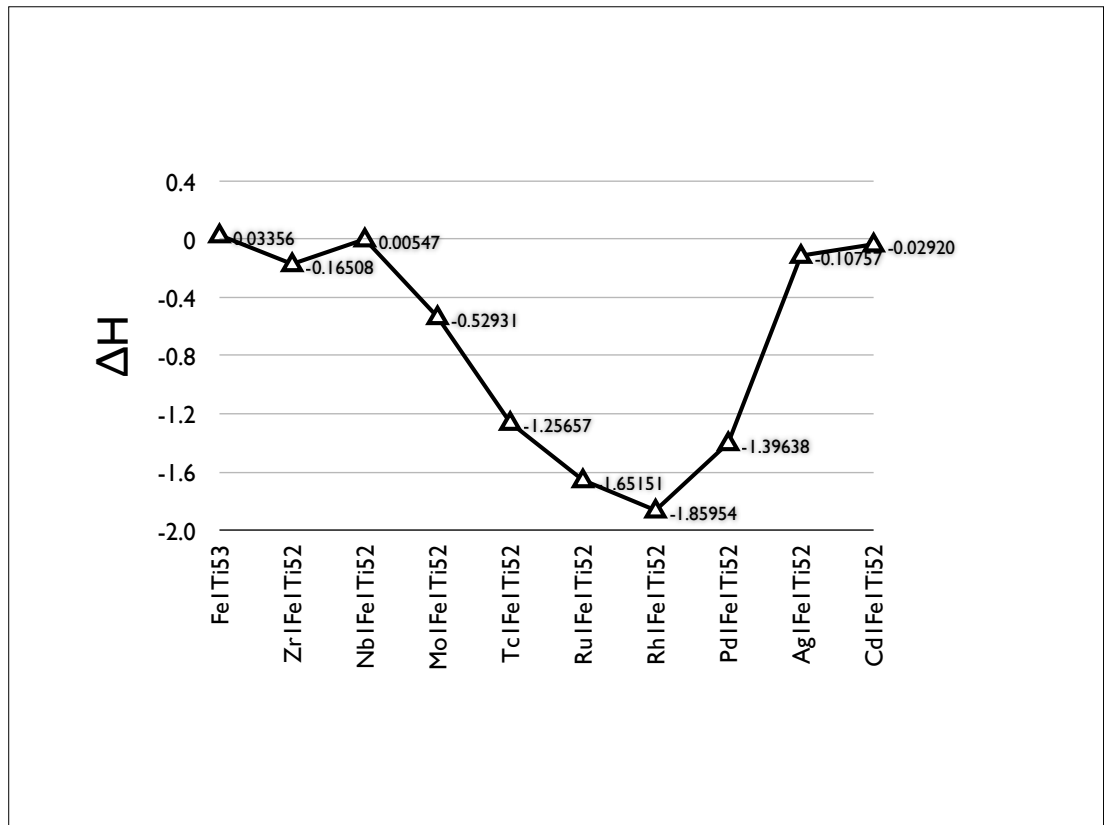


図 6.9: Fe-Ti 希薄固溶エンタルピー

表 6.4: X in Ti の液体におけるエンタルピー

X	Fe	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$\Delta \bar{H}^\circ$ [kJ/mole of atoms]	-33	+73	-1	+8	-14	-153	-169	-204	-260	-6	-133

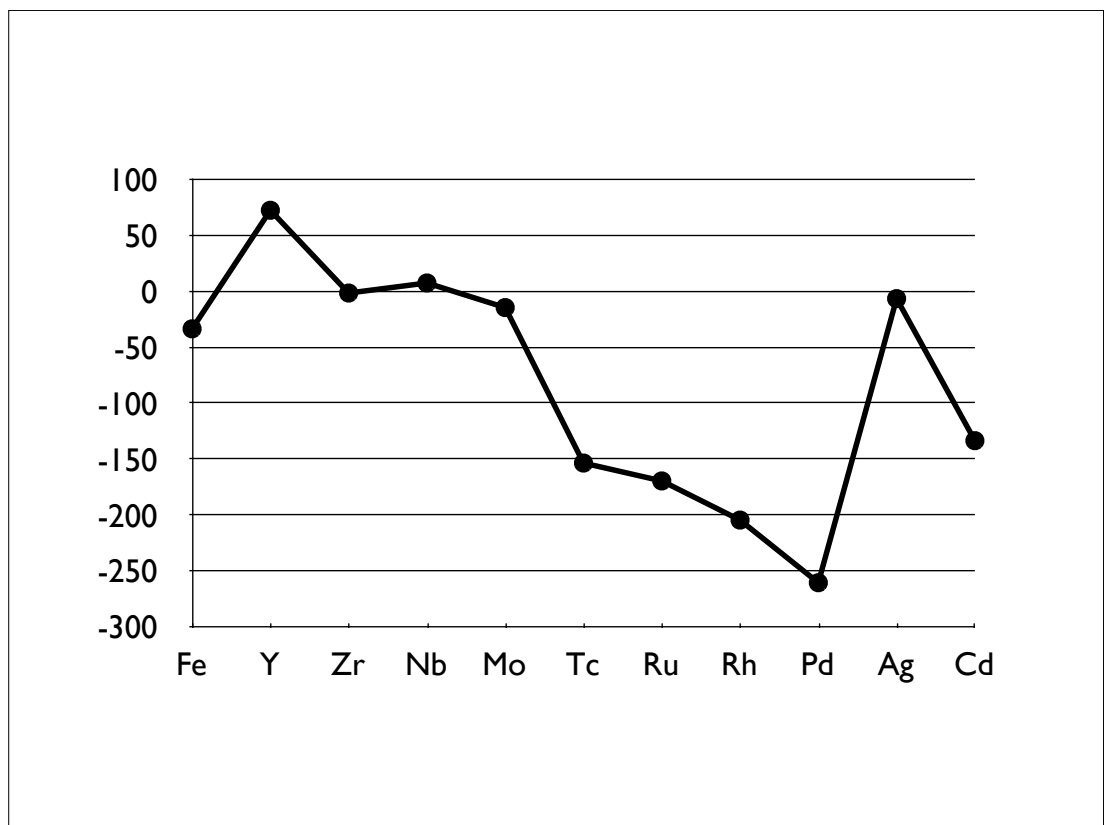


図 6.10: X in Ti の液体におけるエンタルピー

では、緩和の機構に関して詳しく見ていく．本研究ではFeのTiに及ぼす影響を考えているので、

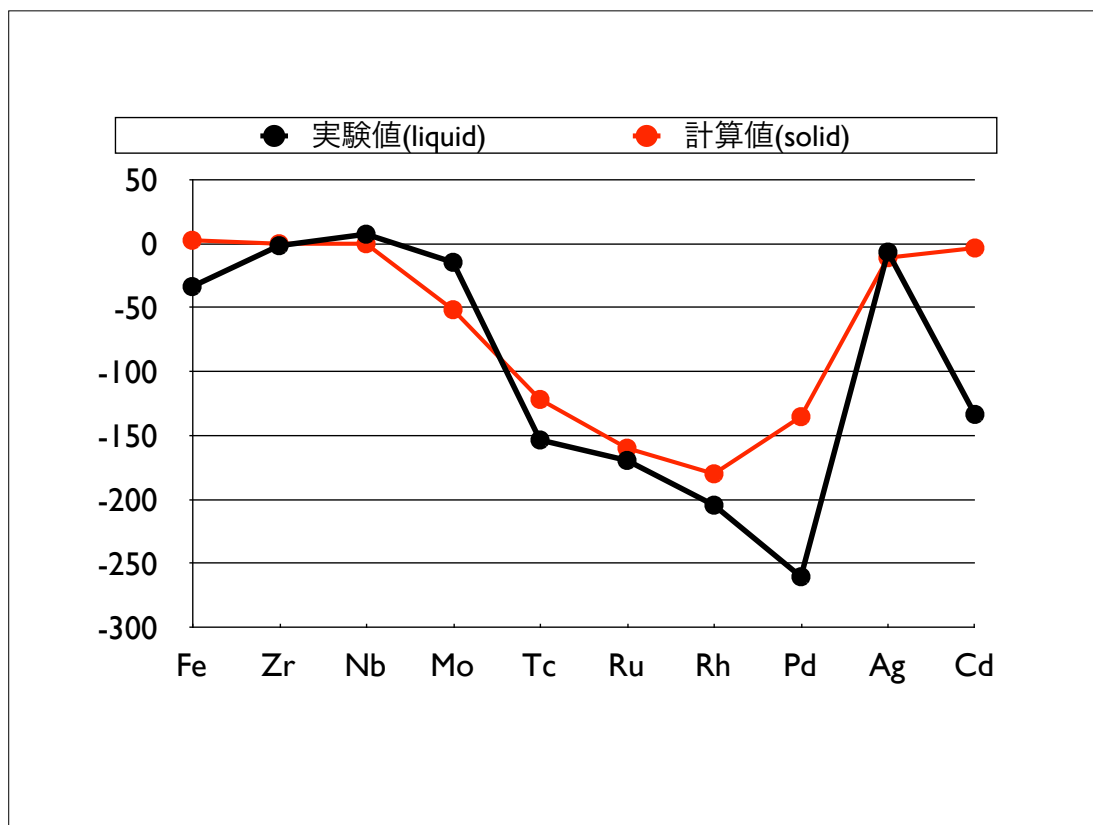


図 6.11: Fe-Ti 希薄固溶エンタルピーの実験値と計算値との比較図

純粋な Ti の希薄固溶エンタルピーを 0 としており、出来る限り 0 に近い元素がその影響を緩和していると考えられる．実際にどのような元素によって緩和しているのだろうか．Fe を固溶させても、希薄固溶エンタルピーにあまり変化が見られないことから、Fe 原子による影響は見られなかったと考えられる．しかし、Zr や Nb, Ag, Cd も比較的 0 に近い値であった．それ以外の Mo, Tc, Ru, Rh, Pd では希薄固溶エンタルピーは大幅に下がり、影響を緩和できていないことがわかった．4d 遷移金属の傾向は、Zr や Nb により緩和することができ、それ以降は他の影響を及ぼしてしまう危険性がある．しかし、Ag や Cd では再び、Zr や Nb のように緩和することができた．以上より、希薄固溶エンタルピーによる評価では、Zr, Nb, Ag, Cd が緩和に適していると予測される．

6.5.3 最安定時の a 軸, c 軸

a 軸と c 軸でそれぞれ 5 点の計 25 点とその時のエネルギーより曲面を描いた．Pure Ti での計算結果を図 6.12 に示す．そして、その曲面より、フィッティングすることにより最安定点を求めた．

その最安定点での a 軸, c 軸, c/a 軸比, 最安定エネルギーを表 6.5 に示す. この結果より, pure Ti の最安定な c/a 軸比は 1.5616579 であった. この値は実験値である 1.586 と一致しているわけではないが, この程度の誤差は問題ないとし, 次のプロセスに進んだ.

Ti に Fe を置換固溶した時と, さらに第一近接, 第二近接に Zr, Nb, Mo, Tc, Ru をそれぞれ置換

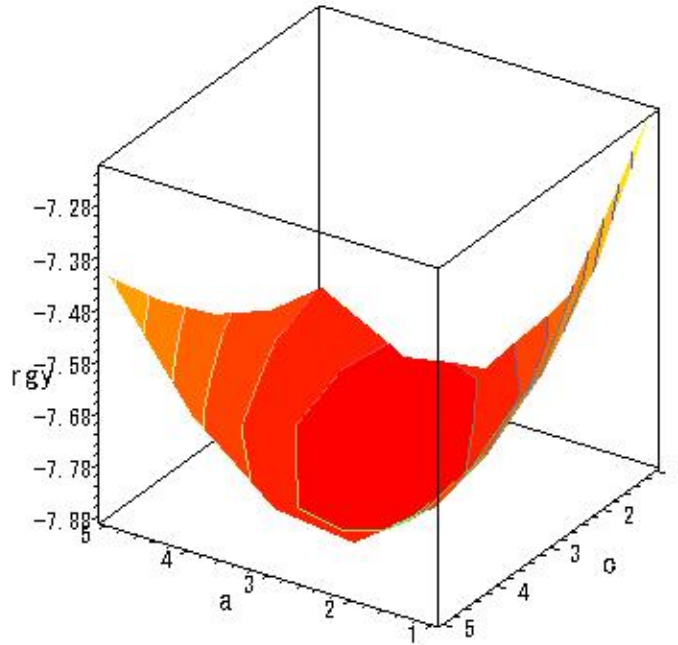


図 6.12: pure Ti での c/a 軸比曲面

表 6.5: pure Ti の最安定時における各計算結果

a 軸 []	c 軸 []	c/a 軸比	エネルギー [ev]	1 原子辺りのエネルギー [eV]
8.938990486	13.95964511	1.561657900	-425.5652207	-7.88083742037

固溶した時に関しても, 同様に 25 点の計算を行い, 曲面を求めることから, 最安定点を求めた. そして, 最安定体積を求めた. その結果を表 6.6 に示す. ここで first の表記があるのが第一近接サイトに置換固溶した時のデータで, second が第二近接サイトである. また, その傾向を視覚的に表現するために, グラフを図 6.13, 図 6.14, 図 6.15 に示した.

pure Ti に Fe を置換固溶した時, Ti より Fe の方が原子半径が小さい為, 歪みエネルギーが生じ, 体積が $957.7318608[\text{\AA}^3]$ と小さくなっている. また, a 軸においても c 軸においても同様に小さくなっていることが分かった. つまり, Fe 原子を置換固溶したことにより, Ti の hcp 構造の配列に影響を与え, 歪みが想定どおりに起こっている. その歪みを 4d 遷移金属を置換固溶することによって緩和するかどうかを, 体積の変化より確認していく. Zr や Nb を置換固溶した時は, Fe だけを固溶させた時と比べて体積が大きくなっている. ということは, 歪みによる体積の減少が緩

表 6.6: 4d 遷移金属を固溶した時の各計算結果

モデルの種類	a 軸 [\AA]	c 軸 [\AA]	体積 [\AA^3]	エネルギー [eV]
pure Ti(Ti54)	8.938990486	13.95964511	966.0107499	-425.5652207
Fe1Ti53	8.918215053	13.90456550	957.7318608	-425.0608729
Zr1Fe1Ti52 first	8.927551605	13.96975170	964.2375881	-425.6783512
Zr1Fe1Ti52 second	8.925101027	13.97727779	964.2274919	-425.6766841
Nb1Fe1Ti52 first	8.908278918	13.95824000	959.2877657	-427.1208101
Nb1Fe1Ti52 second	8.909598838	13.95412588	959.2892289	-427.1250383
Mo1Fe1Ti52 first	8.893105078	13.94726150	955.2706246	-427.6125669
Mo1Fe1Ti52 second	8.898604986	13.92998823	955.2680190	-427.6178403
Tc1Fe1Ti52 first	8.884306185	13.93984535	952.8743189	-427.4877174
Tc1Fe1Ti52 second	8.893185790	13.91173878	952.8549113	-427.4882993
Ru1Fe1Ti52 first	8.879674466	13.93866570	951.8004880	-426.6639182
Ru1Fe1Ti52 second	8.889886166	13.90591431	951.7493314	-426.6580835

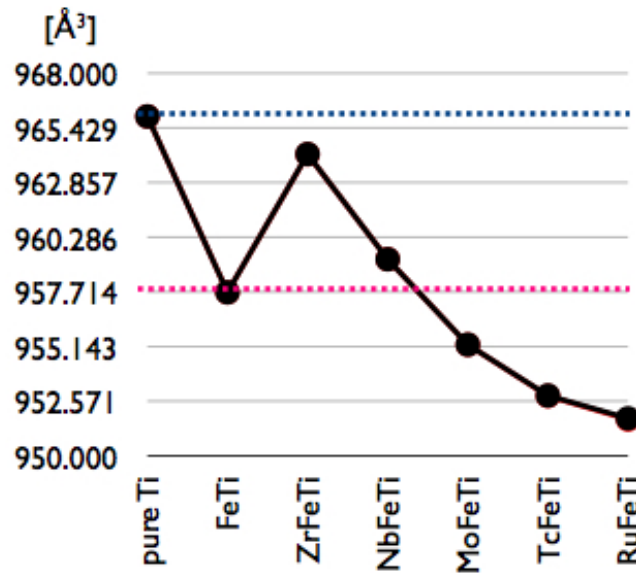


図 6.13: 4d 遷移金属による Fe-Ti の体積変化

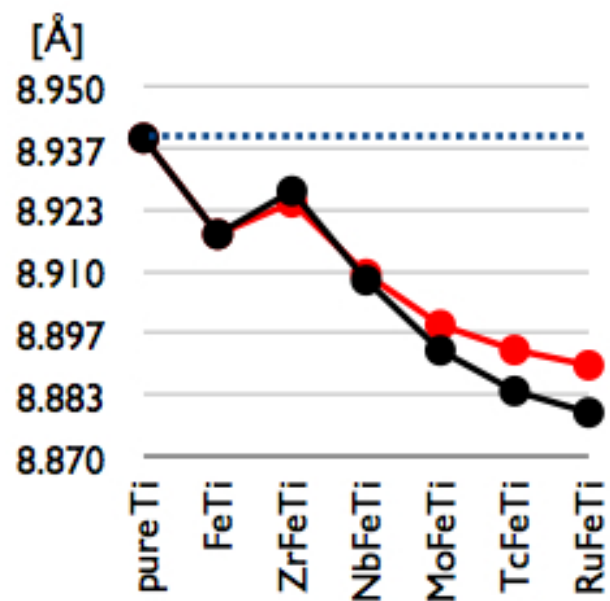


図 6.14: 4d 遷移金属による Fe-Ti の a 軸変化

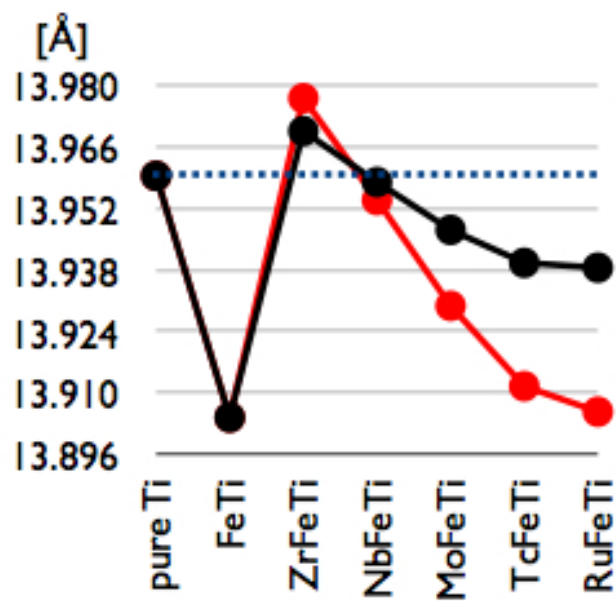


図 6.15: 4d 遷移金属による Fe-Ti の c 軸変化

和されていた．それ以外の元素はセルの体積が小さくなっている．これは Fe によって生じた歪みを第三元素が緩和出来ていないと考えられる．

次に a 軸, c 軸に関してはどのように変化しているのだろうか．原子番号が大きくなるにつれて, a 軸, c 軸ともに短くなっていくことが分かる．しかし, よく見ると第一近接と第二近接との変化の割合が異なっている．例えば, Zr では, second に比べ first の方が a 軸は長く, c 軸は短い．しかし, Ru の場合はその逆となっている．これは, 第一近接と第二近接の場所を考えれば, 理解できる．第一近接は図 6.6 の緑色の球の部分であり, これは, a 軸方向にかかる影響が小さく, c 軸方向には影響を及ぼしやすい．反対に第二近接は図 6.7 の緑色の球の部分にあるため, a 軸方向に影響を及ぼしやすい．このことから, 比較的原子半径の小さな Ru において first は a 軸のズレが大きく, second は c 軸のズレが大きくなっている．

以上より, 体積変化による評価では, Zr や Nb を固溶させた時が, Fe を固溶したことにより起こる歪みを緩和していることが分かった．それ以外の元素 Mo, Tc, Ru を固溶させた時は体積が Fe を固溶した時より小さくなり, さらに体積を減少させている．

6.5.4 原子半径差の影響

本研究で, 希薄固溶エンタルピーと体積変化の傾向を得ることができたが, この傾向はその元素の原子半径の大きさに深く関わりがある．図 3.2 を見ると, この二つの傾向と, この原子半径の大きさの傾向がよく似ていた．つまり, 原子半径が Ti より大きな元素は比較的緩和しており, 原子半径の小さな元素は比較的緩和には適していなかった．このように, 本研究では原子半径を求めているが, 固溶させる原子の半径の大きさに関係があることも推測される．

6.6 まとめ

本研究では, Fe による Ti の硬化を緩和する 4d 遷移金属元素を予測してきた．それを希薄固溶エンタルピーと体積変化という 2 つの観点より評価していた．希薄固溶エンタルピーの結果では, Zr, Nb, Ag, Cd といった元素が緩和している．また体積変化による結果では Zr や Nb が緩和している．この二つの結果より, 総合的に緩和に適した元素を考えた．すると定量的に Zr が一番適していると予測を立てることができる．

また希薄固溶エンタルピーの計算結果を実験結果と比較したとき, 絶対値まで非常によく似た結果を得られた．このことから, VASP を用いた第一原理計算では比較的簡単に精度よく計算できることがわかった．

本研究においても疑問点がある．体積変化を計算するときに, relaxation を考慮しなかった．これは, 緩和する機構を原子の配列ではなく, セルの大きさで考えたためであるが, このままでは, 4d 遷移金属を固溶した位置でしか歪みの影響を緩和できていないと考えられる．つまり, Fe 原子の片側では, 原子がつまっている状態であるが, その反対側にはすき間がまだ残ってしまう．よって, Fe 原子の回りで相互作用エネルギーに差が生じる．このことから, relaxation を考慮した時のエネルギー値を用いた方がよいのではないかと考えられる．しかし, 注意しないといけない点がある, それは, relaxation loop により, セルの体積や shape を変化させると a 軸, c 軸, エネルギーの曲面がきちんと描けないことである．そこで, ISIF=1or2 をもちいた relaxation を計算することが望まれる．また, 本研究では Ru までしか, 計算していないので, 残りの Rh, Pd, Ag, Cd も計算してほしい．希薄固溶エンタルピーの計算においても第一近接サイトに固溶させたときのみを計

算した．よって第二近接サイトに固溶させた時の計算をし，総合的な予測を立てることが必要である．そして最後に，本研究では出来なかった E_{real} の計算を行うことにより，正確な Ti に及ぼす Fe 原子の影響を考えてもらいたい．

第7章 総括

本研究では第一原理計算を用いて Fe および Ti の希薄固溶体についての計算を行った．得られた結果は以下の通りである．

1. 『Fe 中の Cu の希薄固溶モデル体積の第一原理計算』では，実験値を参考に Fe 中に Cu 及び Si を固溶させたモデルを使用し，Cu 原子及び Si 原子が Fe に及ぼす影響を検証した．Fe に Cu を固溶すれば，その相互作用により，Cu の有効原子半径が約 12.54% も大きくなっていることが分かり，図 3.2 にある実験値ほど大きくならなかったが，その振る舞いを第一原理計算を用いて，再現できていた．また，硬さに関しては Cu を固溶させると Fe を軟化する性質があることがわかった．さらに Si においても Fe を軟化させる元素ではあるが，Cu を固溶させ，さらに Si を固溶させても硬さに変化は見られなかった．
2. 『Fe 中溶質元素の第一原理計算』では，第一原理計算を用いて，3d 遷移金属を Fe に固溶させたモデルを計算した．そして，各モデルに対して $E - V$ 曲線を求め，その $E - V$ 曲線から，有効原子半径及び硬度を算出した．また，最安定時のエネルギーが凝集エネルギーとして扱うことができることから，希薄固溶エンタルピーを求めた．その結果，Fe 中に固溶した 3d 遷移金属の振る舞いの傾向とオーダーが実験的に得られている値と一致した．有効原子半径の計算では図 4.4 より，Zn を除き定量的に実験結果を再現できていた．各計算結果より，希薄固溶エンタルピーの傾向は，有効原子半径及び硬度の傾向に相関があることも分かった．具体的には，希薄固溶エンタルピーが負すなわち原子同士が引きつけあう場合，硬度は上昇し，有効原子半径は小さくなることが分かった．逆もまた同様である．このように，第一原理計算より凝集エネルギー（希薄固溶エンタルピー）を求めることにより，有効原子半径及び硬度といった値を計算によって得られにくいモデルである時も，その力学的特性を示せることが分かる．
3. 『Ti 変形に及ぼす積層欠陥の起こりやすさ』では，第一原理計算により面欠陥エネルギーを計算し， γ -surface を描き 2 体間ポテンシャルによる γ -surface と比較した．図 5.1 と図 5.6(b) の 2 つのグラフは，同 γ -surface エネルギー曲線を計算した結果である．図 5.1 は従来から用いられている 2 体間ポテンシャルにより求められた図で，図 5.6(b) は VASP による第一原理計算によって求められた図である．第一原理計算から求めたエネルギー曲線が本研究での結果である．2 体間ポテンシャルの結果とエネルギーが最も高い所と最も低い所は同じであるが，F 点 (stable fault) の位置が異なっている．2 体間ポテンシャルでは本来の予測とは異なり，F 点が低い位置にあるという結果になっているが，第一原理計算の結果では F 点が最も高い欠陥エネルギー値の 2/3 程度であり，本来の予測通りの結果となった．また，準安定点における積層順序は hcp 構造の Ti に見られる積層順序の一つであり，本研究は積層欠陥を意図的に起こせている．

4. 『4d 遷移金属を固溶させた Ti の第一原理計算』では、Ti 中の不純物である Fe 原子による歪みの影響を考えた。Fe 原子は Ti 原子より原子半径が小さいため、Fe 原子の回りには歪みが生じる。その歪みを緩和させるため、Ti 原子より原子半径の大きな 4d 遷移金属を Fe 原子の第一近接、第二近接サイトに固溶させた。これを希薄固溶エンタルピーや体積変化を求めることから評価した。希薄固溶エンタルピーは MedeA を用いた凝集エネルギーの結果から算出した。その結果（図 6.9）を見ると、 ΔH が 0 に近い Zr, Nb, Ag, Cd が緩和に適している元素であることが見てとれる。これを硬度との関係に当てはめ、考えてみると、Ti に Fe を固溶させると希薄固溶エンタルピーは正になり、Ti を軟化させている。さらに、4d 遷移金属元素を固溶させるとすべて、硬化させる性質がある。その中でも、Zr, Nb, Ag, Cd は固溶させても純粋な Ti の硬度と同じであると考えられる。それ以外の元素は純粋な Ti 以上に上昇させている。また、実験値と比べて見ても、Pd, Cd を除き、絶対値に至るまで、非常によく似た結果となっていた。よって、第一原理計算は精度よく計算してくれることがわかる。次に表 6.6 の体積変化の結果を見ると、pure Ti に比べ、Fe を固溶させると、セルの体積が小さくなっている。そこに Zr や Nb を固溶させると、体積が大きくなり、緩和していることがわかる。それ以外の元素は体積が小さくなっている。よって、Zr, Nb が適していると予測される。以上より希薄固溶エンタルピーと体積変化による結果より、定量的に Zr が Fe による Ti の硬化を緩和する可能性がある元素に一番適していると予測することができた。

このように様々な格子欠陥のあるモデルに関して、物性を予測してきた。これらの結果から分かる様に、第一原理計算によるシミュレーションでは、基本的には原子の種類を問わず、計算できる。しかし、実験値とは異なる値が得られる場合がある。とはいえ、その傾向を予測することは材料設計に大きなヒントとなるのはずである。本研究を見ても分かる様に、希薄固溶エンタルピーを求めることは、力学的特性を調べる上で大変重要なデータである。いずれにせよ、様々な希薄固溶体の物性予測を、第一原理計算を用いたエネルギー計算で素早く精度よく達成できたことは、非常に意義があるものとなったのではないだろうか。

また、金属材料において長年蓄積されたデータベースと、それとは別の視点から調査した第一原理計算を利用した知識ベースとを組み合わせることによって、今後の材料設計が多いに進展することを期待したい。そして、将来において第一原理計算を主とする計算機シミュレーションが材料開発の有力な手法の一つになることを願っている。

関連図書

- [1] 著:西谷滋人 ”固体物理の基礎 材料がわかる量子力学と熱統計力学” (2006) 森北出版株式会社
- [2] 編:西谷滋人・青木正人・武藤俊介 ”21 世紀の格子欠陥研究に残された課題” (2003) 株式会社吉岡書店
- [3] 編:(社) 日本チタン協会 ”現場で生かす金属材料シリーズ チタン” (2007) 株式会社工業調査会
- [4] 著:西沢泰二 ”日本金属学会会報” (1973,194)
- [5] 特許出願公開番号 (特開 2005-76055) ”鉄基合金とその製造方法”
- [6] 著:鈴木秀次 ”転位論” (1967) アグネ
- [7] 編:山本良一 ”MARUZEN Advanced Technology-材料工学編- 材料の物性予測”(1998) 丸善株式会社
- [8] <http://cms.mpi.univie.ac.at/CMSPage/main/>
- [9] <http://homepage3.nifty.com/mnakayama/research/tips/qm.htm/>
- [10] Medea,Materials Design 社製ソフト
- [11] 著:F.R. de Boer,R.Boom,W.C.M.Mattens,A.R.Miedema,and A.K.Niessen ”Cohesion in Metals” (1988) North Holland
- [12] MASAKI IGARASHI,”ATOMISTIC STUDIES ON EXTENDED LATTICE DEFECTS IN HCP METALS” (1991)
- [13] 著:竹内伸・井野博満・古林栄一 ”金属材料の物理”(1992) 日刊工業新聞社
- [14] ”まてりあ 第 37 巻 第 2 号”(1998) pp117 ~ 124
- [15] <http://www.toho-titanium.co.jp/product/tipowder.html>
- [16] 著:沖憲典・江口鐵男 ”金属物性学の基礎 はじめて学ぶ人のために”(1999) 株式会社内田老鶴園
- [17] 著:小口多美夫 ”バンド理論 物質科学の基礎として”(1999) 株式会社内田老鶴園
- [18] 著:J.M. ティッセン ”計算物理学”(2003) シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社
- [19] 著:加藤雅治・熊井真次・尾中晋 ”材料強度学” (1999) 株式会社朝倉書店
- [20] 著:西谷滋人 ”bcc 型金属, 金属間化合物の結合と欠陥構造” (2002)
- [21] 著:西谷滋人 ”第一原理計算による核生成自由エネルギーの直接計算法” (2003)

- [22] 著:真田裕示 ” 卒業論文 ～チタンの面欠陥エネルギーの第一原理計算～” (2006)
- [23] 著:中田悠介 ” 卒業論文 ～VASP における構造緩和計算法～” (2006)
- [24] 著:前田宰志 ” 卒業論文 ～Fe と 3d 遷移金属における相互作用の第一原理計算～” (2007)

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関西学院大学工学部情報科学科西谷滋人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，常に有益なご助言を頂きました同研究グループの皆様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関西学院大学工学部情報科学専攻西谷滋人研究室の皆様に深く感謝の意を表します．最後になりましたが，卒業されました第一期，第二期関西学院大学西谷滋人研究室の皆様に心から感謝の意を表します．

付 録 A 付録 (各種 Maple script)

A.1 体積－エネルギー (E-V) 曲線の描画

```
> 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
> p11:=pointplot(T1):
> p21:=pointplot(T2):
> p31:=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 x2 - 349.2140616 x2

```

```

d2 := x -> -3442.959797 + 2184.005232 x - 342.7128360 x
2
d3 := x -> -3382.564467 + 2142.974770 x - 335.5973517 x
> 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.2 Tiの原子配列を作成するプログラム

Tiの積層欠陥を考える際、POSCARを手で打つことは大変時間と手間のかかる作業である。よって、POSCARの原子配列の部分を表示させるプログラムである。これをもとに、SHELLを用いて、121個の原子配列を自動で変化させる事が出来る。

```

> restart;
> N := 22; Cell := (1/2)*N;
> DisplaceSlab := proc (dx1, dy1, N1, N2)
local i, j, x0, x1;
global N;
for i from N1 by 2 to N2 do
x0 := [1/3, 2/3, (1/2)*(2*i-1)/N];

```

```

x1 := [2/3, 1/3, (1/2)*(2*i+1)/N];
printf("%10.5f %10.5f %10.5f F F T\n", x0[1]+dx1, x0[2]+dy1, x0[3]);
if i = 17 then
    printf("%10.5f %10.5f %10.5f F F T\n", x1[1], x1[2], x1[3])
    else printf("%10.5f %10.5f %10.5f F F T\n", x1[1]+dx1, x1[2]+dy1, x1[3])
end if
end do
end proc;
> dx := 0.; dy := 0.;
> DisplaceSlab(0, 0, T[1], T[2]);
DisplaceSlab(dx, dy, 7, 17);
DisplaceSlab(0, 0, 19, 21);
writeto(terminal); interface(quiet = false);
0.33333    0.66667    0.02273 F F T
0.66667    0.33333    0.06818 F F T
0.33333    0.66667    0.11364 F F T
0.66667    0.33333    0.15909 F F T
0.33333    0.66667    0.20455 F F T
0.66667    0.33333    0.25000 F F T
0.33333    0.66667    0.29545 F F T
0.66667    0.33333    0.34091 F F T
0.33333    0.66667    0.38636 F F T
0.66667    0.33333    0.43182 F F T
0.33333    0.66667    0.47727 F F T
0.66667    0.33333    0.52273 F F T
0.33333    0.66667    0.56818 F F T
0.66667    0.33333    0.61364 F F T
0.33333    0.66667    0.65909 F F T
0.66667    0.33333    0.70455 F F T
0.33333    0.66667    0.75000 F F T
0.66667    0.33333    0.79545 F F T
0.33333    0.66667    0.84091 F F T
0.66667    0.33333    0.88636 F F T
0.33333    0.66667    0.93182 F F T
0.66667    0.33333    0.97727 F F T

```

#以下のプログラムは 121 個の原子配列を確認できるようにすべて表示させる .

```

> for dx from 0. by .1 to 1.0 do
    for dy from 0. by .1 to 1.0 do
        print(dx, dy);
        DisplaceSlab(0, 0, 1, 5);
        DisplaceSlab(dx, dy, 7, 17);
        DisplaceSlab(0, 0, 19, 21);
    end do
end do

```



```

        end do
    end do;
>

```

A.3 g-surface の描画

```

# データのよみこみ
# GetFile をつかって Data を読み込む .
> restart;
> with(Maplets[Examples]):
> file1:=GetFile();
        "/Users/atsushi/Desktop/Ti/Ti22xhalf"
> restart;
> file1 := "/Users/atsushi/Desktop/Ti/Ti22xhalf";
        "/Users/atsushi/Desktop/Ti/Ti22xhalf"
> T:=readdata(file1,1):
# with で読み込んだ関数が LinearAlgebra とかちあうので、restart を途中で入れた .

# ちょいと表示
# データを確認するため、簡単に表示 . ついでに、元データを 1 原子あたりに変換 .
> with(plots):
> DD:=11;

11

> p2:=[];
> jj:=1;
> for j from 1 to DD do
> p1:=[];
>   for i from 1 to 11 do
>     p1:=[op(p1),T[jj]/22];
>     T[jj]:=T[jj]/22;
>     jj:=jj+1;
>   end do:
> p2:=[op(p2),p1];
> end do:

[]
1
> listcontplot3d(p2,axes=box,orientation=[126,44],filled=true);

# x,y 座標の変換
# x , y 座標で表示
> x:=[];
> y:=[];

```

```

> for i from 0 to DD-1 do
> for j from 0 to 10 do
>   x:=[op(x),evalf(i/10,2)];
>   y:=[op(y),evalf(j/10,2)];
> end do;
> end do;

[]
[]

> z:=T:
> with(LinearAlgebra):
> p2:=convert(Transpose(Matrix([x,y,z])),listlist):
> pointplot3d(p2,symbol=circle,symbolsize=30);

```

```

# hcp に直す
> X1:=Vector([2.554775,-1.475]);
> Y1:=Vector([0,2.95]);
> p3:=array(p2):
> n:=nops(p2);
> for i from 1 to n do
> v1:=convert(p2[i][1].X1+p2[i][2].Y1,list);
> p3[i,1]:=v1[1];
> p3[i,2]:=v1[2];
> end do:

```

121

```

# 斜めの部分をずらす .
> for i from 1 to n do
> if p3[i,2]<0 then
> p3[i,2]:=p3[i,2]+2.95;
> end if;
> end do;
> for i from 1 to n do
> if p3[i,2]>2.95/2 then
> p3[i,2]:=p3[i,2]-2.95;
> end if;
> end do;
> p4:=convert(p3,listlist):
> pointplot3d(p4,symbol=circle,symbolsize=30);

```

関数フィット

そのままでは、pointplot3d しかできない . 関数フィットして、listlist を再構築し、それを listplot3d で表示 .

```

> with(stats):
> y_point:=seq(-2.95/2+2.95/10*i,i=0..10);
[-1.475000000, -1.180000000, -0.885000000, -0.590000000, -0.295000000, 0.,
0.295000000, 0.590000000, 0.885000000, 1.180000000, 1.475000000]
> k:=1;zzz:=[];
> for i from 1 to DD do
> xx:=[];yy:=[];zz:=[];
> for j from 1 to 11 do
>   xx:=[op(xx),p3[k,2]];
>   yy:=[op(yy),p3[k,3]];
>   k:=k+1;
> end do;
> e1:=fit[leastsquare[[s,t],t=a+b*s+c*s^2+d*s^3+e*s^4,{a,b,c,d,e}]]([xx,yy]);
> f1:=unapply(rhs(e1),s);
> for j from 1 to 11 do
>   zz:=[op(zz),f1(y_point[j])];
> end do;
> zzz:=[op(zzz),zz];
> end do:

1
[]
> listcontplot3d(zzz,axes=boxed,orientation=[-60,60],filled=true);

```

A.4 c/a軸比のFitting

#データのよみこみ

#GetFileをつかってDataを読み込む.

```

> restart;
> with(Maplets[Examples]):
> file1:=GetFile();
"/Users/atsushi/Desktop/Titanium/Zr1Fe1Ti52first"
> restart;
> filex := "/Users/atsushi/Desktop/Titanium/hcp-337a";
> filey := "/Users/atsushi/Desktop/Titanium/hcp-337c";
> filez := "/Users/atsushi/Desktop/Titanium/Zr1Fe1Ti52first";
>
"/Users/atsushi/Desktop/Titanium/hcp-337a"
"/Users/atsushi/Desktop/Titanium/hcp-337c"
"/Users/atsushi/Desktop/Titanium/Zr1Fe1Ti52first"
> Tx:=readdata(filex,1):
> Ty:=readdata(filey,1):

```

```
> Tz:=readdata(filez,1):
#with で読み込んだ関数が LinearAlgebra とかちあうので、restart を途中で入れた .
```

#a-c 平面の表示

#データを確認するため、簡単に表示 .

```
> with(plots):
```

```
> DD:=5;
```

5

```
> p2:=[];
```

```
> jj:=1;
```

```
> for j from 1 to DD do
```

```
> p1:=[];
```

```
>   for i from 1 to DD do
```

```
>     p1:=op(p1),Tz[jj];
```

```
>     T[jj]:=Tz[jj];
```

```
>     jj:=jj+1;
```

```
>   end do:
```

```
> p2:=op(p2),p1;
```

```
> end do:
```

[]

1

```
> listcontplot3d(p2,axes=box,orientation=[126,44],
  axesfont=[HELVETICA,BOLD,12],labels=[a,c,Energy],
  labelfont=[HELVETICA,BOLD,15],filled=true);
```

```
>
```

#平面の最低点を Fitting させ求める .

#まずはデータの準備

```
> with(combinat,permute):with(plots):with(stats):with(LinearAlgebra):with(linalg):
```

```
> x:=array[]:
```

```
> y:=array[]:
```

```
> for i from 1 to 5 do
```

```
>   for j from 1 to 5 do
```

```
>     x:=op(x),Tx[i];
```

```
>   end do:
```

```
> y:=op(y),op(Ty);
```

```
> end do:
```

```
> list1:=[]:
```

```
> z:=[];
```

```
> for i from 1 to 25 do
```

```
>   list1:=Tz[i];
```

```
>   z:=op(z),list1;
```

```
> end do:
```

[]

```
> data:=[x,y,z];
[[7.9650, 7.9650, 7.9650, 7.9650, 7.9650, 8.4075, 8.4075, 8.4075, 8.4075,
8.4075, 8.8500, 8.8500, 8.8500, 8.8500, 8.8500, 9.2925, 9.2925, 9.2925,
9.2925, 9.2925, 9.7350, 9.7350, 9.7350, 9.7350, 9.7350], [12.6360, 13.3380,
14.0400, 14.7420, 15.4440, 12.6360, 13.3380, 14.0400, 14.7420, 15.4440,
12.6360, 13.3380, 14.0400, 14.7420, 15.4440, 12.6360, 13.3380, 14.0400,
14.7420, 15.4440, 12.6360, 13.3380, 14.0400, 14.7420, 15.4440], [-390.48712,
-401.97754, -409.30502, -413.41328, -414.96883, -411.47331, -418.78477,
-422.23651, -422.73603, -421.13821, -421.24806, -424.99238, -425.67349,
-423.71960, -419.84979, -422.68885, -423.36290, -421.69514, -417.92631,
-412.47935, -418.03076, -416.26481, -412.57052, -407.27890, -400.68060]]
> p:=convert(Transpose(Matrix([x,y,z])),listlist);
[[7.9650, 12.6360, -390.48712], [7.9650, 13.3380, -401.97754],
[7.9650, 14.0400, -409.30502], [7.9650, 14.7420, -413.41328],
[7.9650, 15.4440, -414.96883], [8.4075, 12.6360, -411.47331],
[8.4075, 13.3380, -418.78477], [8.4075, 14.0400, -422.23651],
[8.4075, 14.7420, -422.73603], [8.4075, 15.4440, -421.13821],
[8.8500, 12.6360, -421.24806], [8.8500, 13.3380, -424.99238],
[8.8500, 14.0400, -425.67349], [8.8500, 14.7420, -423.71960],
[8.8500, 15.4440, -419.84979], [9.2925, 12.6360, -422.68885],
[9.2925, 13.3380, -423.36290], [9.2925, 14.0400, -421.69514],
[9.2925, 14.7420, -417.92631], [9.2925, 15.4440, -412.47935],
[9.7350, 12.6360, -418.03076], [9.7350, 13.3380, -416.26481],
```

```

[9.7350, 14.0400, -412.57052], [9.7350, 14.7420, -407.27890],

[9.7350, 15.4440, -400.68060]]
#与えられたデータを点で表示してみる .
> pp:=pointplot3d(p,symbol=circle,symbolsize=30,color=black):
> display(pp);

#ここで , Fitting させ , a-c 平面の図を表示 ! 確認のため , 求めたデータも同じグラフに記す .
> data:=[x,y,z];
> fit1:=fit[leastsquare[[t,s,u],u=a+b*t+c*s+d*t*s+e*t^2+f*s^2,{a,b,c,d,e,f}]](data);
[[7.9650, 7.9650, 7.9650, 7.9650, 7.9650, 8.4075, 8.4075, 8.4075, 8.4075,

8.4075, 8.8500, 8.8500, 8.8500, 8.8500, 8.8500, 9.2925, 9.2925, 9.2925,

9.2925, 9.2925, 9.7350, 9.7350, 9.7350, 9.7350, 9.7350], [12.6360, 13.3380,

14.0400, 14.7420, 15.4440, 12.6360, 13.3380, 14.0400, 14.7420, 15.4440,

12.6360, 13.3380, 14.0400, 14.7420, 15.4440, 12.6360, 13.3380, 14.0400,

14.7420, 15.4440, 12.6360, 13.3380, 14.0400, 14.7420, 15.4440], [-390.48712,

-401.97754, -409.30502, -413.41328, -414.96883, -411.47331, -418.78477,

-422.23651, -422.73603, -421.13821, -421.24806, -424.99238, -425.67349,

-423.71960, -419.84979, -422.68885, -423.36290, -421.69514, -417.92631,

-412.47935, -418.03076, -416.26481, -412.57052, -407.27890, -400.68060]]
      u = 2588.228931 - 448.7889413 t - 144.6860456 s + 8.284969307 t s

               2               2
      + 18.65292926 t  + 2.531238783 s
> f1:=unapply(rhs(fit1),(t,s));
      (t, s) -> 2588.228931 - 448.7889413 t - 144.6860456 s + 8.284969307 t s

               2               2
      + 18.65292926 t  + 2.531238783 s
> pf1:=plot3d(f1(tt,ss),tt=7.5..10,ss=12..16,axes=box,filled=false):
> display(pf1,pp);

#Fitting させた式より , 最低点の (a,c) を求める . ついでに , その時のエネルギー値も ...

```

```

> eq1:=diff(f1(s,t),s)=0;
> eq2:=diff(f1(s,t),t)=0;
      -448.7889413 + 8.284969307 t + 37.30585852 s = 0
      -144.6860456 + 8.284969307 s + 5.062477566 t = 0
> kai:=fsolve({(eq1,eq2)});
>
      {t = 13.96975170, s = 8.927551605}
> 13.96975170/8.927551605;
      1.564790921
> aa1:=f1(8.927551605,13.96975170);
      -425.6783512

```

付 録 B 付録 (各種 SHELL script)

結構複雑で細かなファイルとのやり取りをする時がある．重要なプログラムを載せているので，詳しくは，asura で確認して欲しい．

B.1 外部緩和の自動化

```
#!/bin/csh -f
set Values=(\
"0.9" \
"0.95" \
"1.00" \
"1.05" \
"1.1")
echo "START calc" > res.all
@ index=1
while (${index} < 6)
    sed "s/#SCALE/$Values[$index]/g" POSCAR.orig > POSCAR
    /usr/local/mpich/bin/mpirun -np 4 -machinefile machines /usr/local/vasp/vasp4628mpi
\
    >> res.all
    echo "#BOB SCALE =" $Values[$index] >> res.all
    @ index++
end
```

B.2 Tiの積層欠陥の計算に必要な605点を計算する自動化プログラム

```
#!/bin/tcsh -f
set Values=(\
"48.90600000"\
"50.45050000"\
"51.48000000"\
"52.50960000"\
"54.05400000")
echo "START calc" > res.all
echo "FINAL energy" > res.energy
```



```

echo "POSITION" > auto.POSCAR
set i_final=$argv[2]
@ i_final += 1
set j=$argv[3]
set j_final=$argv[4]
@ j_final += 1
while (${j}<${j_final})
  sed "s/ytrans/${j}/g" test.maple > test.maple2
  set i=$argv[1]
  while (${i}<${i_final})
    echo "#TRIAL" ${i} ${j} >> res.all
    echo "#TRIAL" ${i} ${j} >> auto.POSCAR
    sed "s/xtrans/${i}/g" test.maple2 > test.maple3
    /usr/local/maple9.5/bin/maple < test.maple3
    cat POSCAR.fore > POSCAR.orig
    cat result >> POSCAR.orig
    cat result >> auto.POSCAR
    @ index=1
    while (${index} < ${#Values} + 1)
      sed "s/#SCALE/${Values[$index]}/g" POSCAR.orig > POSCAR
      /usr/local/mpich/bin/mpirun -np 4 -machinefile machines /usr/local/vasp/vasp4628mpi
\
      >> res.all
      echo "#BOB SCALE =" $Values[$index] >> res.all
      @ index++
    end
    grep -B 7 "#BOB" res.all > res.all2
    grep "F=" res.all2 > res.all3
    awk '{print $3}' res.all3 > res.all4
    echo "#TRIAL" ${i} ${j} >> res.energy
    tail -5 res.all4 >> res.energy
    @ i++
  end
  @ j++
end
end

```

B.3 E-V 曲線を描く自動化プログラム

γ -surface を求めるために 5 点ごとに E-V 曲線を描き、フィッティングによりその最安定なエネルギーを求める必要がある。この作業を 121 回行わなければならないが、それを自動的に 121 個の最安定なエネルギーを求めてくれるプログラムである。その際、付録 A.1 が必要である。

```
#!/bin/tcsh -f
```

```

echo > zurashi.ener
@ meny=1
while (${meny} < 11)
  @ menx=1
  while (${menx} < 12)
    grep -A 5 "#TRIAL ${menx} ${meny}" res.energy > pre.data
    tail -5 pre.data > tenten
    cat res.scale > data
    cat tenten >> data
    /usr/local/maple9.5/bin/maple < maple
#   echo "#TRIAL ${menx} ${meny}" >> zurashi.ene
    cat kyokusen >> zurashi.ener
    @ menx++
  end
  @ meny++
end

```

付 録 C 付録 (解析手法)

C.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．

$$x^3 = V \quad (\text{C.1})$$

この式を用いて， V_{Fe-Cu} と V_{Fe} を求める．次に，

$$V_{Fe-Cu} = \frac{15}{16}V_{Fe} + V_{Cu} \quad (\text{C.2})$$

より，

$$V_{Cu} = V_{Fe-Cu} - \frac{15}{16}V_{Fe} \quad (\text{C.3})$$

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

$$V = \frac{4}{3} r^3 \quad (\text{C.4})$$

を変形させて，

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4}} \quad (\text{C.5})$$

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．

C.2 部分モル容積の導出

16 原子で構成された鉄の体積を V_{Fe} とする．計算で出力された最安定時として得た体積 V_{XinFe} は，Fe15 原子と固溶元素から構成されたものであるので，全体の体積から Fe15 原子分の体積を取り除けば，固溶元素単体の体積 X が求まる．

$$X = V_{XinFe} - 15/16 \times V_{Fe} \quad (\text{C.6})$$

得られた体積 X の単位はÅ(オングストローム) で表されているので，cc(立方センチメートル) への単位変換をおこなうと，

$$1[\text{\AA}^3] = (10^{-8})^3[\text{cc}] \quad (\text{C.7})$$

と表すことができ，先ほど得られた X を，

$$X[\text{\AA}^3] = X^{-24}[\text{cc}] \quad (\text{C.8})$$

と変換することができる．この値に 1[mol] あたりのアボガドロ数 ($6.02 \times 10^{23}[\text{mol}]$) をかけることで部分モル容積 V_c を求めることができる．

$$V_c = X^{-24}[\text{cc}] \times 6.02 \times 10^{23}[\text{mol}] \quad (\text{C.9})$$

$$V_c = X \times 6.02 \times 10^{-1}[\text{cc/mol}] \quad (\text{C.10})$$

$$V_c = 0.602 \times X[\text{cc/mol}] \quad (\text{C.11})$$

同様に，Pure 原子においても，部分モル容積を求めることができる．この際，式 (C.6) ではなく，ただ，計算した系に含む原子数で割ればよい．

C.3 有効原子半径の導出

部分モル容積を用いて，有効原子半径を求める．この際，歪みの影響を全て固溶原子が担っていると仮定する．得られた部分モル容積を 2 倍することによって，bcc 構造における基本単位格子の立方体 V_X を再現することができ，この立方体の 3 乗根をとることによって，1 辺あたりの格子定数 a が求まる．

$$V_X = V_C \times 2 \quad (\text{C.12})$$

$$a = (V_X)^{1/3} \quad (\text{C.13})$$

次に格子を (1,1,0) 面で切る．こうして隣接原子間距離に変換することによって有効原子半径 R を求めることができる．立方体の対角線は $a \times \sqrt{3}$ で表すことができる．この対角線上に 2 原子が含まれているので，4 で割ることによって，原子半径を算出することができる．

$$R = a \times \frac{\sqrt{3}}{4} \quad (\text{C.14})$$

$$R = \sqrt[3]{V_X} \times \frac{\sqrt{3}}{4} \quad (\text{C.15})$$

$$R = \sqrt[3]{V_C \times 2} \times \frac{\sqrt{3}}{4} \quad (\text{C.16})$$

Pure 原子も同様にして原子半径を求めることができる．

付 録 D 付録 (計算データ集)

D.1 Fe 中の Cu の希薄固溶モル体積の第一原理計算

表 D.1: pureFe の total energy の計算結果

	Fe2	Fe16	Fe54
Lattice Constant[Å]	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

表 D.2: pureFe の 1 原子辺りの total energy

	Fe2/atom	Fe16/atom	Fe54/atom
Lattice Constant[Å]	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

表 D.3: pureCu の total energy の計算結果

	Cu2	Cu2/atom	Cu16	Cu16/atom
Lattice Constant[Å]	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

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

	Fe16	Fe15-Cu1	Fe15-Cu1(relax)
Lattice Constant[Å]	total energy[eV]	total energy[eV]	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

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

Lattice Constant[\AA]	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

表 D.6: Fe14-Cu1-Si1 の total energy

Lattice Constant[Å]	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

表 D.7: pure 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)
(1.43350,1.43350,1.43350)	(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)

表 D.8: 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 D.9: Cu1-Fe14-Si1 ($2 \times 2 \times 2$) 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)

D.2 鉄中溶質元素の第一原理計算

表 D.10: 固溶状態における各 16 原子の体積とエネルギー

	Fe15Ti1	Fe15V1	Fe15Cr1	Fe15Mn1	Fe16
Volume[\AA^3]	total energy[eV]	total energy[eV]	total energy[eV]	total energy[eV]	total energy[eV]
137.4360277	-118.42409	-119.72142	-122.78245	-122.38922	-121.85049
161.6381539	-131.00714	-132.32330	-132.38738	-131.73467	-131.18688
172.0633082	-132.66329	-133.84190	-133.82223	-133.03703	-132.28820
182.9273528	-133.29323	-134.36251	-134.31325	-133.37502	-132.69335
188.5267869	-133.30429	-134.33186	-134.28224	-133.24380	-132.68418
194.2393371	-133.13492	-134.12190	-134.07778	-133.19789	-132.16989
206.0083103	-132.38879	-133.29915	-133.26066	-132.38017	-130.87813
218.2433217	-131.24253	-132.03505	-131.97585	-130.54969	-129.07633
250.9291534	-126.62726	-127.17832	-127.17564	-125.63808	-122.71768

	Fe15Co1	Fe15Ni1	Fe15Cu1	Fe15Zn1
Volume[\AA^3]	total energy[eV]	total energy[eV]	total energy[eV]	total energy[eV]
137.4360277	-120.62792	-118.95153	-116.38632	-113.88832
161.6381539	-130.03214	-128.21079	-125.78619	-123.52859
172.0633082	-131.43072	-129.62794	-127.19709	-125.09338
182.9273528	-131.87639	-130.16868	-127.70571	-125.67602
188.5267869	-131.82122	-130.15366	-127.71115	-125.68676
194.2393371	-131.59842	-129.98753	-127.57215	-125.56243
206.0083103	-130.73491	-129.21298	-126.86217	-124.91752
218.2433217	-129.45761	-127.95119	-125.69831	-123.78609
250.9291534	-124.56479	-123.09370	-121.06769	-119.28117

表 D.11: 純粋状態における各 2 原子の体積とエネルギー

Ti		V		Cr	
Volume[\AA^3]	total energy[eV]	Volume[\AA^3]	total energy[eV]	Volume[\AA^3]	total energy[eV]
23.95393246	-13.857315	18.04960677	-14.898244	16.38695596	-16.112154
28.17215754	-15.061197	21.22809548	-16.940113	19.27265620	-18.452894
32.85861792	-15.489050	24.75940572	-17.783406	22.47867759	-19.228002
38.03795757	-15.454284	28.66210705	-17.910100	26.02187915	-19.010407
43.73482045	-15.046732	32.95476901	-17.492017	29.91911987	-18.239873
Mn		Fe		Co	
Volume[\AA^3]	total energy[eV]	Volume[\AA^3]	total energy[eV]	Volume[\AA^3]	total energy[eV]
15.63514799	-15.331922	16.26580340	-14.604853	16.02995446	-12.006037
18.38845680	-17.266682	19.13016899	-16.168977	18.85278766	-13.659881
21.44739093	-17.766943	22.31248752	-16.662884	21.98896359	-14.085354
24.82803593	-17.554973	25.82949337	-16.498707	25.45497398	-13.870826
28.54647733	-16.822533	29.69792089	-15.992049	29.26731054	-13.268339
Ni		Cu		Zn	
Volume[\AA^3]	total energy[eV]	Volume[\AA^3]	total energy[eV]	Volume[\AA^3]	total energy[eV]
15.97199280	-9.1705646	17.22699242	-5.5843459	20.30667047	-0.4878587
18.78461910	-10.643616	20.26062088	-6.8873893	23.88262222	-1.7981009
21.90945514	-11.022840	23.63099097	-7.2790196	27.85551505	-2.3281129
25.36293301	-10.793047	27.35582592	-7.1648946	32.24624061	-2.4089387
29.16148479	-10.233129	31.45284898	-6.7747598	37.07569053	-2.2140722

D.3 Ti 変形に及ぼす積層欠陥の起こりやすさ

表 D.12: x,y 方向の各エネルギー結果

[eV]	x=0.0	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4	x=0.5
y=0.0	-170.2879770	-170.1414130	-170.0157185	-169.9440702	-169.8769362	-169.9029147
y=0.1	-170.2645945	-170.2517903	-170.1764447	-170.0647723	-169.9860765	-169.9362084
y=0.2	-170.1128003	-170.1622566	-170.1238541	-170.0710459	-169.9600047	-169.9490279
y=0.3	-170.0323954	-170.0250834	-170.0292219	-170.0070757	-169.9579678	-169.9734496
y=0.4	-169.9384907	-169.9390569	-169.9331425	-169.9371690	-169.9281543	-169.9332852
y=0.5	-169.9184981	-169.8733092	-169.8665283	-169.8591383	-169.8705145	-169.8994398
y=0.6	-169.9416558	-169.8794903	-169.8356853	-169.8102332	-169.8350639	-169.8765811
y=0.7	-170.0144660	-169.9536060	-169.8728920	-169.8044430	-169.8095152	-169.8678033
y=0.8	-170.1022679	-170.0179802	-169.9363098	-169.8784801	-169.8240793	-169.8549992
y=0.9	-170.2368551	-170.1414130	-170.0157185	-169.9440702	-169.8769362	-169.9029147
y=1.0	-170.2879770	-170.1414130	-170.0157185	-169.9440702	-169.8769362	-169.9029147

[eV]	x=0.6	x=0.7	x=0.8	x=0.9	x=1.0
y=0.0	-169.9521865	-170.0431198	-170.1339537	-170.2475574	-170.2368551
y=0.1	-169.9407728	-169.9665845	-170.0595194	-170.1574801	-170.2645945
y=0.2	-169.9659605	-169.9680205	-169.9657538	-170.0628353	-170.1128003
y=0.3	-170.0044510	-169.9959875	-169.9775028	-169.9651223	-170.0323954
y=0.4	-169.9529285	-170.0219742	-169.9951723	-169.9426723	-169.9384907
y=0.5	-169.9511885	-169.9829378	-169.9847754	-169.9340684	-169.9184981
y=0.6	-169.9431646	-169.9765514	-169.9719314	-169.9645994	-169.9416558
y=0.7	-169.9587245	-169.9990620	-170.0450732	-170.0494622	-170.0096048
y=0.8	-169.9516763	-170.0321778	-170.1097233	-170.1953761	-170.1022679
y=0.9	-169.9521865	-170.0431198	-170.1339537	-170.2475574	-170.2368551
y=1.0	-169.9521865	-170.0431198	-170.1339537	-170.2475574	-170.2368551

D.4 4d 遷移金属を固溶させた Ti の c/a 軸比の第一原理計算

表 D.13: Ti54atoms の a 軸と c 軸変化による各エネルギー

[eV]	a=7.965	a=8.4075	a=8.8500	a=9.2925	a=9.7350
c=12.636	-3.8981346E+02	-4.1108396E+02	-4.2098947E+02	-4.2245873E+02	-4.1780678E+02
c=13.338	-4.0125031E+02	-4.1847429E+02	-4.2485608E+02	-4.2325254E+02	-4.1620011E+02
c=14.040	-4.0853946E+02	-4.2188320E+02	-4.2556835E+02	-4.2166325E+02	-4.1260767E+02
c=14.742	-4.1266408E+02	-4.2232847E+02	-4.2358392E+02	-4.1792567E+02	-4.0738346E+02
c=15.444	-4.1423175E+02	-4.2067701E+02	-4.1965713E+02	-4.1244505E+02	-4.0078001E+02

表 D.14: Fe1Ti53atoms の a 軸と c 軸変化による各エネルギー

[eV]	a=7.965	a=8.4075	a=8.8500	a=9.2925	a=9.7350
c=12.636	-3.9187007E+02	-4.1218835E+02	-4.2138010E+02	-4.2233620E+02	-4.1729575E+02
c=13.338	-4.0294304E+02	-4.1915033E+02	-4.2482703E+02	-4.2276305E+02	-4.1532178E+02
c=14.040	-4.0990465E+02	-4.2230564E+02	-4.2525476E+02	-4.2088280E+02	-4.1145378E+02
c=14.742	-4.1371682E+02	-4.2072097E+02	-4.2309170E+02	-4.1693604E+02	-4.0601360E+02
c=15.444	-4.1501668E+02	-4.2072100E+02	-4.1904415E+02	-4.1134977E+02	-3.9929679E+02

表 D.15: 第一近接に Zr を置換した a 軸と c 軸変化による各エネルギー

[eV]	a=7.965	a=8.4075	a=8.8500	a=9.2925	a=9.7350
c=12.636	-3.9048712E+02	-4.1147331E+02	-4.2124806E+02	-4.2268885E+02	-4.1803076E+02
c=13.338	-4.0197754E+02	-4.1878477E+02	-4.2499238E+02	-4.2336290E+02	-4.1626481E+02
c=14.040	-4.0930502E+02	-4.2223651E+02	-4.2567349E+02	-4.2169514E+02	-4.1257052E+02
c=14.742	-4.1341328E+02	-4.2273603E+02	-4.2371960E+02	-4.1792631E+02	-4.0727890E+02
c=15.444	-4.1496883E+02	-4.2113821E+02	-4.1984979E+02	-4.1247935E+02	-4.0068060E+02

表 D.16: 第二近接に Zr を置換した a 軸と c 軸変化による各エネルギー

[eV]	a=7.965	a=8.4075	a=8.8500	a=9.2925	a=9.7350
c=12.636	-3.9047477E+02	-4.1145768E+02	-4.2123126E+02	-4.2266149E+02	-4.1798792E+02
c=13.338	-4.0199395E+02	-4.1878150E+02	-4.2497773E+02	-4.2333762E+02	-4.1622862E+02
c=14.040	-4.0934463E+02	-4.2225076E+02	-4.2567147E+02	-4.2167983E+02	-4.1254280E+02
c=14.742	-4.1346363E+02	-4.2276979E+02	-4.2373348E+02	-4.1792519E+02	-4.0726338E+02
c=15.444	-4.1501569E+02	-4.2117835E+02	-4.1987689E+02	-4.1249694E+02	-4.0067945E+02

表 D.17: 第一近接に Nb を置換した a 軸と c 軸変化による各エネルギー

[eV]	a=7.965	a=8.4075	a=8.8500	a=9.2925	a=9.7350
c=12.636	-3.9298597E+02	-4.1363680E+02	-4.2307157E+02	-4.2418954E+02	-4.1924615E+02
c=13.338	-4.0436924E+02	-4.2079208E+02	-4.2661865E+02	-4.2465237E+02	-4.1725906E+02
c=14.040	-4.1158713E+02	-4.2411578E+02	-4.2714209E+02	-4.2279940E+02	-4.1336445E+02
c=14.742	-4.1557138E+02	-4.2450613E+02	-4.2505772E+02	-4.1887671E+02	-4.0790255E+02
c=15.444	-4.1699462E+02	-4.2278635E+02	-4.2107817E+02	-4.1330812E+02	-4.0116952E+02

表 D.18: 第二近接に Nb を置換した a 軸と c 軸変化による各エネルギー

[eV]	a=7.965	a=8.4075	a=8.8500	a=9.2925	a=9.7350
c=12.636	-3.9298828E+02	-4.1363726E+02	-4.2309827E+02	-4.2424232E+02	-4.1931691E+02
c=13.338	-4.0438216E+02	-4.2079082E+02	-4.2662213E+02	-4.2467403E+02	-4.1730274E+02
c=14.040	-4.1160438E+02	-4.2412113E+02	-4.2713833E+02	-4.2280030E+02	-4.1338634E+02
c=14.742	-4.1558688E+02	-4.2452029E+02	-4.2506104E+02	-4.1887723E+02	-4.0791054E+02
c=15.444	-4.1699546E+02	-4.2279875E+02	-4.2108686E+02	-4.1331204E+02	-4.0117793E+02

表 D.19: 第一近接に Mo を置換した a 軸と c 軸変化による各エネルギー

[eV]	a=7.965	a=8.4075	a=8.8500	a=9.2925	a=9.7350
c=12.636	-3.9444713E+02	-4.1475016E+02	-4.2388107E+02	-4.2472914E+02	-4.1956825E+02
c=13.338	-4.0571000E+02	-4.2174639E+02	-4.2724801E+02	-4.2502149E+02	-4.1741629E+02
c=14.040	-4.1279815E+02	-4.2495811E+02	-4.2763675E+02	-4.2301536E+02	-4.1337644E+02
c=14.742	-4.1665118E+02	-4.2524741E+02	-4.2545453E+02	-4.1898554E+02	-4.0779436E+02
c=15.444	-4.1795117E+02	-4.2342442E+02	-4.2139533E+02	-4.1333945E+02	-4.0097592E+02

表 D.20: 第二近接に Mo を置換した a 軸と c 軸変化による各エネルギー

[eV]	a=7.965	a=8.4075	a=8.8500	a=9.2925	a=9.7350
c=12.636	-3.9446331E+02	-4.1477220E+02	-4.2395530E+02	-4.2486770E+02	-4.1975312E+02
c=13.338	-4.0570727E+02	-4.2174220E+02	-4.2726703E+02	-4.2509188E+02	-4.1753866E+02
c=14.040	-4.1278387E+02	-4.2494391E+02	-4.2762536E+02	-4.2303660E+02	-4.1344415E+02
c=14.742	-4.1663148E+02	-4.2523547E+02	-4.2543818E+02	-4.1898039E+02	-4.0782098E+02
c=15.444	-4.1791214E+02	-4.2340912E+02	-4.2138014E+02	-4.1332732E+02	-4.0097993E+02

表 D.21: 第一近接に Tc を置換した a 軸と c 軸変化による各エネルギー

[eV]	a=7.965	a=8.4075	a=8.8500	a=9.2925	a=9.7350
c=12.636	-3.9495862E+02	-4.1502482E+02	-4.2394384E+02	-4.2460864E+02	-4.1931282E+02
c=13.338	-4.0611450E+02	-4.2190470E+02	-4.2720435E+02	-4.2481805E+02	-4.1708804E+02
c=14.040	-4.1309527E+02	-4.2503452E+02	-4.2750883E+02	-4.2273333E+02	-4.1298310E+02
c=14.742	-4.1685079E+02	-4.2524709E+02	-4.2526728E+02	-4.1864605E+02	-4.0734894E+02
c=15.444	-4.1806392E+02	-4.2335345E+02	-4.2115784E+02	-4.1296132E+02	-4.0049482E+02

表 D.22: 第二近接に Tc を置換した a 軸と c 軸変化による各エネルギー

[eV]	a=7.965	a=8.4075	a=8.8500	a=9.2925	a=9.7350
c=12.636	-3.9498839E+02	-4.1506700E+02	-4.2404960E+02	-4.2480516E+02	-4.1957857E+02
c=13.338	-4.0609391E+02	-4.2189487E+02	-4.2723635E+02	-4.2492069E+02	-4.1726278E+02
c=14.040	-4.1304753E+02	-4.2499632E+02	-4.2748598E+02	-4.2276510E+02	-4.1308203E+02
c=14.742	-4.1679389E+02	-4.2520711E+02	-4.2522733E+02	-4.1863096E+02	-4.0738659E+02
c=15.444	-4.1798635E+02	-4.2331232E+02	-4.2111772E+02	-4.1292938E+02	-4.0049396E+02

表 D.23: 第一近接に Ru を置換した a 軸と c 軸変化による各エネルギー

[eV]	a=7.965	a=8.4075	a=8.8500	a=9.2925	a=9.7350
c=12.636	-3.9447757E+02	-4.1441296E+02	-4.2318757E+02	-4.2372789E+02	-4.1834962E+02
c=13.338	-4.0553860E+02	-4.2122078E+02	-4.2642081E+02	-4.2394095E+02	-4.1613730E+02
c=14.040	-4.1244229E+02	-4.2429382E+02	-4.2668406E+02	-4.2184430E+02	-4.1204370E+02
c=14.742	-4.1613886E+02	-4.2445769E+02	-4.2441422E+02	-4.1774003E+02	-4.0641154E+02
c=15.444	-4.1729525E+02	-4.2252347E+02	-4.2027955E+02	-4.1204699E+02	-3.9955718E+02

表 D.24: 第二近接に Ru を置換した a 軸と c 軸変化による各エネルギー

[eV]	a=7.965	a=8.4075	a=8.8500	a=9.2925	a=9.7350
c=12.636	-3.9452748E+02	-4.1446897E+02	-4.2329548E+02	-4.2393150E+02	-4.1863646E+02
c=13.338	-4.0551111E+02	-4.2121246E+02	-4.2646055E+02	-4.2405226E+02	-4.1632372E+02
c=14.040	-4.1237063E+02	-4.2423845E+02	-4.2665518E+02	-4.2188117E+02	-4.1215329E+02
c=14.742	-4.1605235E+02	-4.2439224E+02	-4.2435450E+02	-4.1771732E+02	-4.0645370E+02
c=15.444	-4.1719111E+02	-4.2245769E+02	-4.2021541E+02	-4.1199806E+02	-3.9954985E+02

表 D.25: MedeA による計算結果と偏析極限

原子の種類	total-energy[eV](MedeA)	segregation limit[eV]	dilution limit enthalpy(ΔH)
Fe1Ti53	-425.967969	-426.0015248	0.03355578
Zr1Fe1Ti52	-426.815382	-426.6503009	-0.165081141
Nb1Fe1Ti52	-428.223873	-428.2293404	0.005467359
Mo1Fe1Ti52	-429.450650	-428.9213394	-0.529310641
Tc1Fe1Ti52	-429.775928	-428.5193534	-1.256574641
Ru1Fe1Ti52	-428.922731	-427.2712244	-1.651506641
Rh1Fe1Ti52	-427.232073	-425.3725338	-1.859539241
Pd1Fe1Ti52	-424.679583	-423.2832058	-1.396377241
Ag1Fe1Ti52	-421.026463	-420.9188907	-0.107572341
Cd1Fe1Ti52	-419.055261	-419.0260644	-0.029196641