

修士論文

耐熱鋼のクロム炭化物析出メカニズム解明の
ための空孔及びクロム拡散の分子動力学解析

37146217 中田 達也

指導教員 泉 聡志 教授

目次

第1章	序論	4
1.1	背景	4
1.2	目的	5
1.3	論文の構成	5
第2章	解析手法	6
2.1	古典的分子動力学法	6
2.1.1	古典分子動力学法のアルゴリズム	6
2.1.2	周期境界条件	7
2.1.3	運動方程式の数値積分法	8
2.1.4	状態量制御と統計的アンサンブル	9
2.1.5	物性値の算出	10
2.2	原子間ポテンシャル	12
2.3	共役勾配法	15
2.4	NEB法	16
第3章	クロム炭化物界面方位の安定性評価	17
3.1	解析モデル	17
3.1.1	BCC-Fe/Cr ₂₃ C ₆ 界面方位関係	17
3.1.2	界面モデルの作成	18
3.2	計算方法	22
3.2.1	MD計算条件	22
3.2.2	界面エネルギーの算出	22
3.3	各界面モデルの安定性	25
3.3.1	界面エネルギーの比較	25
3.3.2	同一方位関係における別構造モデルの検討	26
3.3.3	ひずみの影響	31
3.3.4	考察	33
3.4	まとめ	33

第4章	BCC-Fe/Cr ₂₃ C ₆ 界面における空孔およびCr拡散	34
4.1	空孔およびCr原子の安定位置の評価	34
4.1.1	解析モデル	34
4.1.2	計算方法	36
4.1.3	欠陥生成エネルギーの比較	38
4.2	Cr原子の拡散経路解析	40
4.2.1	経路の抽出	40
4.2.2	計算方法	40
4.2.3	解析結果	40
4.3	MDによる拡散計算	44
第5章	Fe粒界における空孔およびCr拡散	56
5.1	空孔およびCr原子の安定位置の評価	56
5.1.1	解析モデル	56
5.1.2	計算方法	58
5.1.3	欠陥生成エネルギーの比較	59
5.2	空孔およびCr原子の拡散経路解析	60
5.2.1	経路の抽出	60
5.2.2	計算方法	60
5.2.3	解析結果	60
5.3	MDによる拡散計算	64
第6章	結論と展望	67
6.1	結論	67
6.2	課題と展望	68
参考文献		69
謝辞		71

第1章 序論

1.1 背景

近年、火力発電をはじめとした、高温環境下で動作する熱機関の重要性が高まっている。発電プラントにおいて、発電の高効率化を達成するために高温、高圧化して、燃料使用量を抑えることが必要である。現在、600°C級超々臨界圧発電プラントが稼働しており、将来的な燃料消費量増加に備えて、700°C級の先進超々臨界圧プラントの開発が進められている[1]。

高効率な600°C級石炭火力プラントの大径管では、高温(600°C)高圧の環境に耐えられるように、マルテンサイト系耐熱鋼である9Cr鋼、12Cr鋼といった高クロム鋼が用いられる[2][3]。マルテンサイト系耐熱鋼では、 $M_{23}C_6$ ($M=Cr/Fe$)析出物による境界(転位)移動の抑制が高い高温強度の一因であると考えられている[4]。しかしながら、こうした析出物はクリープ下で成長・合体・消滅を起こし、材料の高温強度を低下させることが知られており、透過型電子顕微鏡による観察でも確かめられている[5]。そのため、 $M_{23}C_6$ 析出物の挙動解明は材料を取り扱う上で重要な知見となる。

マルテンサイト系耐熱鋼における $M_{23}C_6$ 析出物の母材に対する方位関係については既に多くの研究がなされており、析出物の観察結果なども多くある。ほぼすべての $M_{23}C_6$ 炭化物は粒界に析出することが知られている。9Cr鋼における $M_{23}C_6$ 炭化物の透過型電子顕微鏡による観察によって、炭化物は界面にそって伸長し、Nishiyama-Wassermann方位関係やKurdjumov-Sachs方位関係などに代表される、複数の界面方位関係に従うことが報告されている[6]。

古典分子動力学法などの計算シミュレーション手法により、 $M_{23}C_6$ 析出物の成長を模擬する解析も行われている。熊谷らは、 $Cr_{23}C_6$ (110)面に対して安定なBCC-Feの界面方位を、界面のミスマッチと界面エネルギーの計算をもとに選定し、 $Cr_{23}C_6$ の成長計算を行った[7]。しかし、Cr原子の格子拡散やC原子の格子間拡散、空孔拡散などの拡散プロセスの模擬には長時間の計算が必要となるため、拡散プロセスを取り入れたシミュレーションは行うことができなかった。

クロム炭化物の析出と成長には、その構成原子であるCr原子とC原子の拡散と凝集が必要である。とくにCr原子の格子拡散は、空孔が媒介することによって生じるため、空孔拡

散をも取り扱う必要がある。初期の空孔の発生や凝集をとらえる実験的手法や、クリープポイド発生初期過程についての古典分子動力学法による数値解析などは存在するものの、Cr 原子の拡散挙動については扱われていない。

1.2 目的

本研究では、クロム炭化物の析出に必要となる空孔と Cr の拡散挙動を原子レベルで明らかにすることを目的とし、BCC-Fe/Cr₂₃C₆ 界面と BCC-FeΣ3 粒界の近傍における空孔および Cr 原子について、拡散経路解析と拡散を模擬する MD 計算を行う。

1.3 論文の構成

本研究では、クロム炭化物界面と鉄粒界の近傍における空孔と Cr 原子の拡散挙動解明を目的として、空孔と Cr 原子の拡散経路解析と拡散を模擬する MD 計算による解析を行う。

第 1 章では、本研究の背景と目的を述べた。

第 2 章では、本研究で用いた解析手法について説明する。

第 3 章では、クロム炭化物界面方位について、最安定な界面方位関係と界面構造の探索を行った結果について述べる。

第 4 章では、クロム炭化物界面近傍における空孔と Cr 原子の拡散について、古典分子動力学法による計算と経路解析を行った結果とその考察を述べる。

第 5 章では、鉄の粒界近傍における空孔と Cr 原子の拡散について、古典分子動力学法による計算と経路解析を行った結果とその考察を述べる。

最後に、第 6 章で本論文の結論と展望を述べる。

第2章 解析手法

2.1 古典的分子動力学法

本研究で用いる分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法について説明する。分子動力学法とは、計算機上に原子・分子を仮想的に配置し、系の運動方程式に基づいて粒子の座標の時刻歴を計算することで系の物性を算出・制御する計算手法である。MD 法は、原子の動きを直接得ることができることから、物質の挙動を原子レベルで把握するために有用な手段の一つである。

単に分子動力学法と呼ぶ場合は、一般に古典的分子動力学法のことを指す。ここでいう古典的とは、古典力学に基づいて計算するという意味である。原子間ポテンシャル関数によって原子の相互作用を計算するため、電子に関する量子力学は含まれない。しかし、実際の原子間結合は電子に起因する。古典 MD では、結合に関する量子的効果を考慮する形で原子間ポテンシャル関数を仮定することで粒子の挙動を再現する。ポテンシャルは経験的なパラメータから決定され、こうした関数は経験的ポテンシャルと呼ばれる。

一方で、粒子にはたらく力を量子力学の基礎方程式から求める手法もある。この方法は、第一原理 (First principles) MD と呼ばれる。計算の精度を上げるには有利であるが、計算コストが非常に大きく、長い時間ステップを要する計算は難しく、小さな系でのみ適用が可能である。

古典 MD と第一原理 MD で扱えるスケールの違いについては、いくつかの検証が行われている[8][9]。本研究では、高温環境での動力学計算を扱うため、古典 MD が有効範囲であることがわかる。

本研究では、単に MD と呼ぶ場合は古典 MD のことを指すこととし、古典 MD 法に基づく動力学計算のことを MD 計算と呼ぶこととする。

2.1.1 古典分子動力学法のアルゴリズム

具体的な MD 計算の手順は以下のようになる。

1. 原子の初期状態を作成し、境界条件を設定する。

2. 原子間ポテンシャルに基づいて原子間力を求める.
3. 離散化した運動方程式に基づき, 微小時間 Δt 後の原子の位置・速度を求める.
4. 温度や圧力などの物理量を算出する.
5. 温度や圧力の制御など, 系の外との相互作用を行う.
6. 2に戻り再計算する.

これに加えて, 計算途中において制御する物性値の変更やアンサンブルの変更などの処理が必要に応じて適宜追加される. 以上の手順を繰り返すことで, 各原子の時間軌跡が求まる.

2.1.2 周期境界条件

実際の物質についてマクロスケールの現象を原子によって表現しようとするとき, アボガドロ定数 ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) 程度の原子数が必要であるが, 10^{23} 個のオーダーの原子は現在の計算機能力では扱うことができない. そこで, 計算用の単位格子 (MD セル) を用意し, これと同じものが周囲に周期的に並んでいると設定することで, 疑似的に無限に続く系を考えることができる. バルクの性質を見る際には, 境界として周期境界条件を用いるのが一般的である.

周期境界条件のイメージを Fig. 2.1 に示す. 計算格子の周囲に仮想的な格子のコピーを用意し, 境界をまたいだ原子を反対側の境界からまたいで入ってくるように移す.

周期境界条件においては系のエネルギーが保存され, 物理的矛盾が少ない. しかしセルサイズが小さい場合には, 周期境界条件の影響によって同じ原子から重複して力を受けることがあるため, ポテンシャルが及ぶ範囲 (カットオフ距離) とセルサイズの間隔を調整する必要がある.

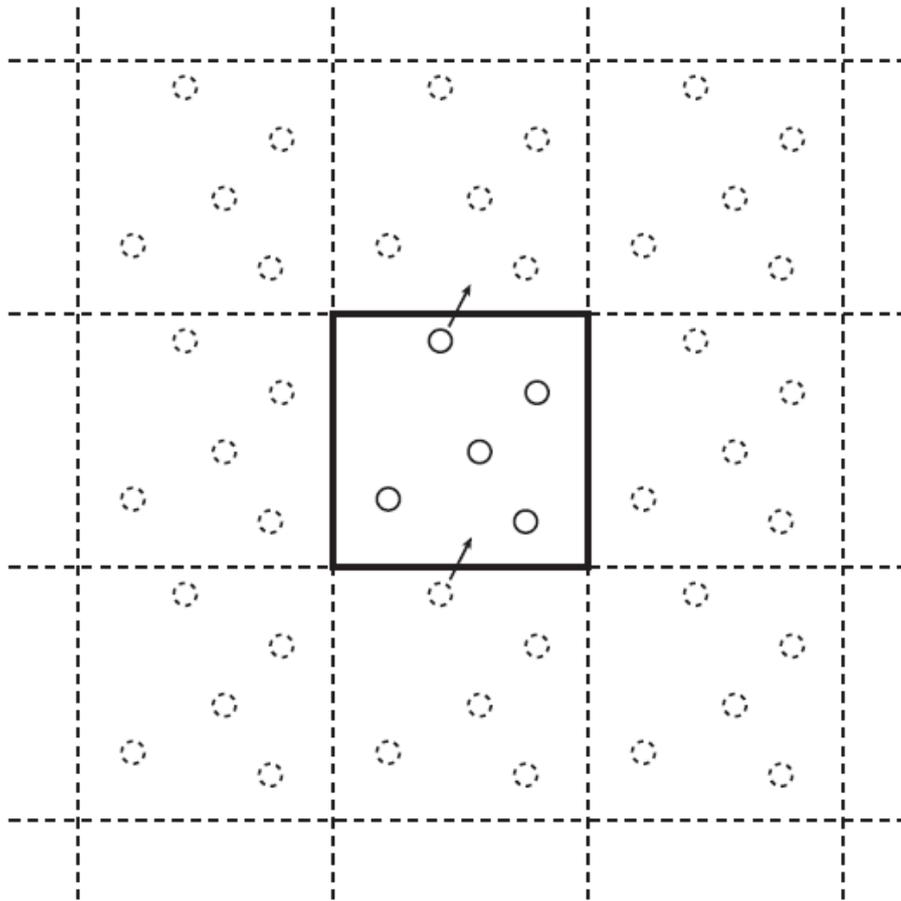


Fig. 2.1 Periodic boundary condition.

2.1.3 運動方程式の数値積分法

MDにおいて原子の運動は、ニュートンの運動方程式

$$m \frac{d\mathbf{x}}{dt^2} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, t) \quad (2.1)$$

を解くことによって求められる。以上のような微分方程式の形のままで計算機で解くことができないので、近似を用いて離散化された表現にする必要がある。

運動方程式の数値積分による解法は、その計算精度を高めるために非常に多くの手法が提案されている。ここでは、比較的高精度であり計算負荷が低いことからMD計算に最もよく用いられる速度 Verlet 法について説明する。

プログラム上、計算の手順は次のようになる。

1. 座標の更新

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{F_i(t)}{2m}(\Delta t)^2 \quad (2.2)$$

2. 部分速度の更新

$$v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v_i(t) + \frac{F_i(t)\Delta t}{m} \quad (2.3)$$

3. ポテンシャル関数より F_i を求める.

$$\text{evaluate } F_i(t + \Delta t) \text{ using } x_i(t + \Delta t) \quad (2.4)$$

4. 速度の更新

$$v_i(t + \Delta t) = v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{F_i(t + \Delta t)\Delta t}{m} \quad (2.5)$$

一連の計算により, ある時刻 t の状態から細かい時間刻み Δt 後の状態を求めることができる. これを 1 ステップとして, 上の手順を繰り返して数値積分を行う.

2.1.4 状態量制御と統計的アンサンブル

ある 1 つの巨視的な状態に対して, それに対応する微視的な状態の集合をアンサンブルと呼ぶ. 全てのアンサンブルの要素の平均をとることをアンサンブル平均と呼び, 物理量 A に対して $\langle A \rangle$ と表記する. アンサンブル平均を使うことで巨視的な状態に対する様々な状態量を求めることができる.

初期状態・(周期) 境界条件のもとで制御を行わずに運動方程式のシミュレーションをした場合, 粒子の個数・計算格子・エネルギーが保存する. これは孤立系に対応する. しかし MD 計算を行う上では, しばしば温度や圧力などの制御を行いたいことがある. 例えば結晶の成長を再現するには温度を一定にしたり変化させたりする必要があるし, クリープや亀裂と圧力の関係を見るには格子長を変化させて圧力を制御する必要が生じる.

記号の定義

アンサンブルに関わる物理量の記号を以下に定義する.

N : 系に含まれる原子の数. MD 計算では一定であることが多い.

V : 系の体積. 格子の形状を含めて h で表記されることがある.

P : 系の圧力.

E : 系のエネルギー.

T : 系の温度.

アンサンブルはこれらの記号を組み合わせで表現される. 例えば, 孤立系は NVE アンサンブルと表記される. 表記に用いる記号は, アンサンブルにおいて一定に保つ状態量を指す.

温度制御

代表的な温度制御法には、速度スケーリング法と Nose-Hoover 法がある。速度スケーリング法は、ステップごとに温度が設定値になるように原子の速度を一定比率でスケーリングする方法である。Nose-Hoover 法は、系と仮想的な熱浴とのやりとりを考慮することでカノニカルアンサンブル (NVT アンサンブル) を実現する方法である。

圧力制御

実験系では等温等圧 (NPT) の環境下であることが多く、MD で再現する場合にも実験系に合わせて NPT アンサンブルが必要となることも多い。温度制御と同様に、系にピストンのような質量を持ち体積に関わる自由度を導入することで、系の圧力の制御が可能になる。

2.1.5 物性値の算出

MD を使った物性値の算出方法について述べる。

温度

温度は系のアンサンブル平均から求まる量である。MD では、系に含まれる全粒子の時間平均によって求められる。

系が平衡状態にあるとき、系全体の粒子の運動エネルギーと温度について、

$$\frac{3}{2} Nk_B(T) = \left\langle \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 \right\rangle \quad (2.6)$$

となる。温度はマクロな統計物理量であるため、長時間の平均を求める必要がある。粒子ごとの運動エネルギーもしくは位置エネルギーから求めた温度が異なる場合は、系がまだ平衡状態に落ち着いていないと考えられる。MD 計算に用いる系の初期構造は一般に平衡状態にないので、はじめにある程度の緩和計算を行っておく必要がある。

圧力

圧力は、統計力学的にはヘルムホルツの自由エネルギー F から求めることができる。

$$P = - \frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \quad (2.7)$$

$$F = -k_B T \ln Z(V, T) \quad (2.8)$$

ここで $Z(V, T)$ はカノニカル分配関数であり、系の取り得る状態の数に関係している。このように、ヘルムホルツの自由エネルギー F はミクロな状態量と対応付けられている。 $Z(V, T)$ は、状態密度 $\Omega(N, E, V)$ を使って以下のように書ける。

$$Z(V, T) = \int_0^\infty \Omega(N, E, V) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \quad (2.9)$$

MDにおいて圧力は温度と同様に系のアンサンブル平均から求められる量である。アンサンブルの制御で必要な圧力の値は、自由エネルギーの微分から算出する。

$$P = -\left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial V}\right)_T \quad (2.10)$$

$$= k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \quad (2.11)$$

配置積分 Z は位相空間の積分の形に変換でき、式(2.9)から式展開を行って式(2.11)に代入すると、

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \mathbf{q}_i \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} \right\rangle \quad (2.12)$$

が得られる。NPT アンサンブルでは圧力に応じて体積が変化する。体積のゆらぎが大きく、平衡状態に達したあとも格子長が変動するため、十分な計算ステップと時間平均が必要である。

MD で使われる圧力算出の式はビリアル方程式と呼ばれ、以下の形で与えられる。

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B \langle T \rangle}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i,j>i} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \quad (2.13)$$

格子定数と凝集エネルギー

格子定数と凝集エネルギーは、結晶の 0K における平衡状態から求めることができる。平衡状態における格子長が格子定数となり、平衡状態におけるポテンシャルエネルギーが凝集エネルギーとなる。

結晶の平衡状態を求めるにはいくつかの方法がある。そのひとつに、NPT アンサンブルなどで圧力を緩和しながら系の熱を奪っていき、最終的に落ち着いた構造を平衡状態とする方法がある。ただしこの方法では実際に動力学計算を行う必要がある。また、系のエネルギーを格子長や原子の位置などの関数として表現し、その最小値を探索することで平衡状態を求める方法もある。どちらにしても、収束計算の開始点（初期状態）を平衡状態から極端に遠くしてしまうと、望みの状態に収束しない可能性がある。

平衡状態の作成は、格子定数や凝集エネルギーを求めるためだけにとどまらず、安定点における他の様々な物性値を求める際の基本ともなる。

弾性定数

弾性定数は MD ポテンシャルから解析的に算出することができるが、この方法は微分操作などの計算手順が煩雑である。ポテンシャル関数を変更するたびに重い計算をするのは現実的でない。単純に平衡構造の状態にある結晶の形状を微小変形させることを考え、応力-ひずみの関係を用いて計算することもできる。

例えば、系が一辺 L_0 のセルの場合、形状マトリクスを次のように変更すると、ひずみは x 方向にのみ存在して $\epsilon_x = \Delta l/L_0$ となる。弾性定数は以下のようなになる。

$$h = \begin{pmatrix} L_0 + \Delta L_u & 0 & 0 \\ 0 & L_0 & 0 \\ 0 & 0 & L_0 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

$$C_{11} = \frac{\sigma_x}{\epsilon_x} \quad (2.15)$$

$$C_{12} = \frac{\sigma_y}{\epsilon_x} \quad (2.16)$$

C_{44} についても、せん断応力を求めることにより計算できる。

$$C_{44} = \frac{\tau_{xy}}{\gamma_{xy}} \quad (2.17)$$

$$= \frac{\tau_{xy}}{2\epsilon_{xy}} \quad (2.18)$$

Bulk modulus

Bulk modulus (体弾性係数, 体積弾性係数) K は、系にかかる圧力 P と系の体積 V を用いて、

$$K = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (2.19)$$

と表される。等方均質な材料では、ヤング率 (縦弾性係数) E とポアソン比 ν を用いて、

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (2.20)$$

と表せる。

2.2 原子間ポテンシャル

MDは原子の動きを質量と力から運動方程式を用いて求めるため、原子の振る舞いのほぼ全てが原子間ポテンシャルによって決定される。

原子間ポテンシャルは、原子集合体の幾何学的構造から決定され、いくつかの関数形が提案されている。本来の原子の動きは量子力学に支配されており、古典 MD 法ではそれを古典的なポテンシャルで近似しているため、全ての物質や現象をカバーするようなポテンシャルは実現されていない。原子の種類や相、結晶構造や分子構造、結合など、または観察したい現象に適したポテンシャルを使うことが必要となる。

2 体間ポテンシャル

ファンデルワールス力を模擬したポテンシャルとして、Lennard-Jones ポテンシャル[10]がある。指数を 12 および 6 とした以下の形がしばしば使われる。

$$U(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.21)$$

このポテンシャルは 2 体間の距離 r の関数であり、 ϵ, σ は材料によって異なるポテンシャルパラメータである。2 体が近いときには斥力、遠いときは引力となり、十分離れているときは力を及ぼさなくなる。基本的には、閉殻構造をとる希ガスに適したポテンシャルであるが、関数形が単純なためさまざまな元素で用いられる。

金属へ応用されているポテンシャルとして、Morse ポテンシャルや Johnson ポテンシャルなどがある。関数の概形が Lennard-Jones ポテンシャルと似ているが、結晶の安定構造はそれぞれ FCC, BCC となっている。

2 体間ポテンシャルは扱いが容易であるが、弾性定数の表現に乏しく、欠陥や結晶表面の結合状態が表現できないという欠点がある。これは、2 体間ポテンシャルに結合の概念が取り入れられていないために起こる問題である。こうした欠点を修正するため、環境に依存した多体ポテンシャルの開発が行われた。

Embedded Atom Method (EAM) ポテンシャル

Daw と Baskes により開発された Embedded Atom Method (EAM, 埋め込み原子法) ポテンシャル[11]は、金属結合においてよく使われる多体ポテンシャルの 1 つである。

EAM ポテンシャルでは系全体のポテンシャルエネルギー E が、2 体間ポテンシャル関数の項 ϕ と、背景の電子密度による結合を表現する埋め込み関数 F の和で表される。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \phi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i) \quad (2.22)$$

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f(r_{ij}) \quad (2.23)$$

ここで、 r_{ij} は MD における i 番原子と j 番原子の原子間距離を表す。 ρ_i は i 番原子のまわ

りに存在する電子の量を疑似的に表現する値であり、背景電子密度とよばれる。背景電子密度 ρ は、周辺に存在する原子それぞれの距離から決定される部分電子密度 f の和として表現され、配位数と関係がある。埋め込み関数は多体間の効果を表現している。

EAM ポテンシャルでは ϕ, F, f の関数を定義する必要がある。この関数の形状によって、Finnis-Sinclair ポテンシャル[12][13]、MEAM ポテンシャル[14]など、様々な EAM 型ポテンシャルが提案されている。

Tersoff ポテンシャル

Si や C などの共有結合材料は、 sp^2 混成軌道や sp^3 混成軌道により、強い方向性をもった結合をもち、配位数によって結合角度が大きく変わるという特徴がある。こうした結合角や配位数の効果をとり入れた 3 体ポテンシャルが開発された。そのうち、Si と C に適用されるポテンシャルの代表例が Tersoff ポテンシャル[15]である。

Tersoff ポテンシャルでは、以下に示す式によってポテンシャルエネルギーを表現する。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} V_{ij} \quad (2.24)$$

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (2.25)$$

$$f_c(r) = 1 \quad r \leq R - D \quad (2.26)$$

$$f_c(r) = 0 \quad r \geq R + D \quad (2.27)$$

$$f_c(r) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi(r-R)}{D}\right) \quad otherwise \quad (2.28)$$

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) \quad (2.29)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad (2.30)$$

f_R は 2 体の斥力を表し、 f_A が 3 体の相互作用を含む引力を表す。 f_c はカットオフ関数、 b_{ij} はボンドオーダーを表す。ここで $R, D, A, B, \lambda_1, \lambda_2$ はポテンシャルパラメータである。

ボンドオーダー b_{ij} は、次のように記述する。

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (2.31)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^m (r_{ij} - r_{ik})^m] \quad (2.32)$$

$$g(\theta) = \gamma \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (\cos\theta - \cos\theta_0)^2} \right) \quad (2.33)$$

ζ_{ij} は配位数に相当するものであり、角度依存項である $g(\theta_{ijk})$ と、結合長依存項である $\exp[\lambda_3^m (r_{ij} - r_{ik})^m]$ について、すべての最近接原子について和をとる形になっている。 $\beta, \lambda_3, m, n, \gamma, c, d, \cos\theta_0$ はポテンシャルパラメータである。角度依存の効果によってダイヤモンド構造やグラファイト構造を安定させることができ、結合長依存項を二つの結合の結合距離の差の項とすることで、結合が頻繁に切り替わる液体構造やアモルファス構造にも対応することができる。

Tersoff ポテンシャルは、ボンドオーダーに配位数依存性と角度依存性を含むポテンシャルである。このように、局所原子環境に応じて結合力が変化するポテンシャルは、経験的ボンドオーダーポテンシャル(empirical bond order potential, EBOP)と呼ばれる。

耐熱鋼における $M_{23}C_6$ の挙動を調べるために、熊谷らは Tersoff 型の Fe-Cr-C 系ポテンシャルを開発した[16]。このポテンシャルでは、非金属系にのみ角度依存項が適用され、Fe-Cr-C 系のさまざまな結晶構造の物性値を再現するようにポテンシャルパラメータが決定されている。

2.3 共役勾配法

MD において原子は常に運動エネルギーを持つため、原子構造を静的に扱う場合には、安定な構造を探索する手法が優れている。ある系の安定な構造を探索する際に有効な手法として、共役勾配法 (Conjugate Gradient method, CG 法)[17]がある。

共役勾配法では、ポテンシャルエネルギーの最急降下方向と直前の探索方向を用いて、次の探索方向を決定する。決定した探索方向において直線探索を行い、ポテンシャルエネルギーが最小となる変位量を求め、原子位置を更新する。具体的なアルゴリズムは以下の通りである。

1. 探索したい構造に近いと考えられる初期配置を作成する
2. 初回の探索方向 \mathbf{d}_1 を最急降下法により次のように決定する

$$\mathbf{d}_1 = -\nabla\Phi(\mathbf{x}) \quad (2.34)$$

3. 探索方向に対する直線探索により、 $\Phi(\mathbf{x}_k + \beta\mathbf{d}_k)$ を最小にする β_k を求める。 β_k の算出には、Armijo の基準を満たす値を二分法によって求めた。Armijo の条件とは、 $0 < \nu < 1$ を満たす定数 ν に対して

$$\Phi(\mathbf{x}_k + \beta\mathbf{d}_k) < \Phi(\mathbf{x}_k) + \nu\beta\nabla\Phi(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{d}_k \quad (2.35)$$

を満たす最大の β を β_k に選ぶという条件である。この条件を満たすまで β に 1/2 を乗じ

る.

4. 原子位置の更新を行う.

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \beta_k \mathbf{d}_k \quad (2.36)$$

5. 探索方向の更新を行う.

$$\mathbf{d}_{k+1} = -\nabla\Phi(\mathbf{x}_{k+1}) + \gamma_k \mathbf{d}_k \quad (2.37)$$

6. 収束条件を満たすまで, 3 へ戻り計算を繰り返す

2.4 NEB 法

Nudged Elastic-Band (NEB) 法は, 反応経路上の2つの異なる安定状態を初期状態と最終状態として定義し, その状態の間を結ぶエネルギー経路における最小エネルギー経路 (minimum energy path, MEP) を探索する手法である.

一般に NEB 法では, 初期状態と最終状態の間を線形補間によって分割し, いくつかのイメージ(となる原子配置)を作成する. 隣接するイメージを仮想的なバネで結び, 各中間イメージに作用する力を最小化することで MEP を探索する. MEP の模式図を Fig. 2.2 に示す.

Reaction coordinate は, 初期状態と最終状態の間の分割点を表す. 初期状態のエネルギーと MEP 上のエネルギーの極大点(鞍点)の差が, その反応における活性化エネルギーとなる.

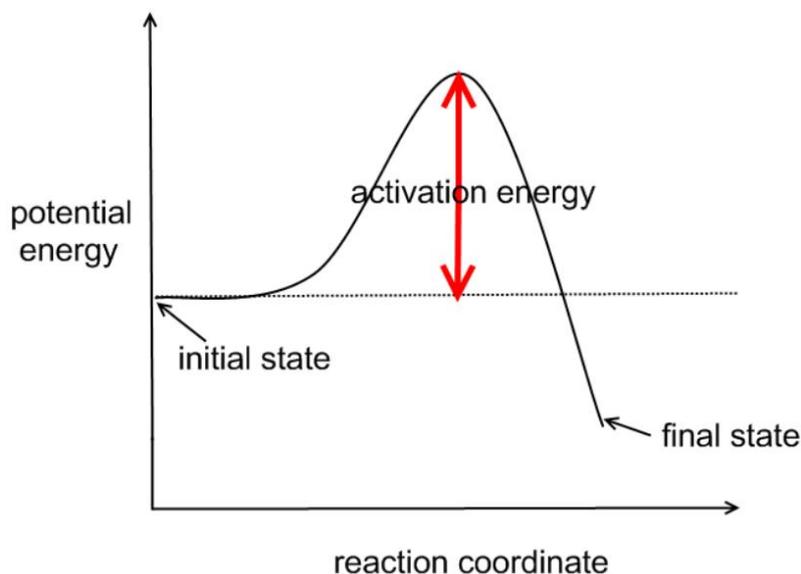


Fig. 2.2 Minimum energy path in NEB.

第3章 クロム炭化物界面方位の安定性評価

3.1 解析モデル

3.1.1 BCC-Fe/Cr₂₃C₆ 界面方位関係

マルテンサイト系耐熱鋼における M₂₃C₆ 析出物の母材に対する方位関係については既に多くの研究がなされており、析出物の観察結果なども多くある。ほぼすべての M₂₃C₆ 炭化物は粒界に析出することが知られている。9Cr 鋼における M₂₃C₆ 炭化物の透過型電子顕微鏡による観察によって、炭化物は界面にそって伸長し、Nishiyama-Wassermann (N-W) 方位関係、Kurdjumov-Sachs (K-S) 方位関係、Pitsch 方位関係、および新たな 2 つの界面方位関係に従うことが報告されている[6]。

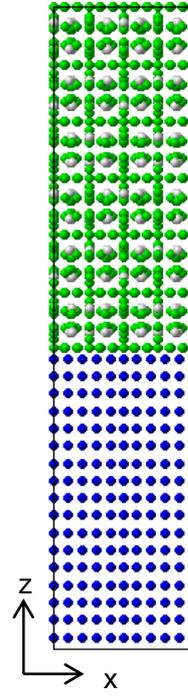
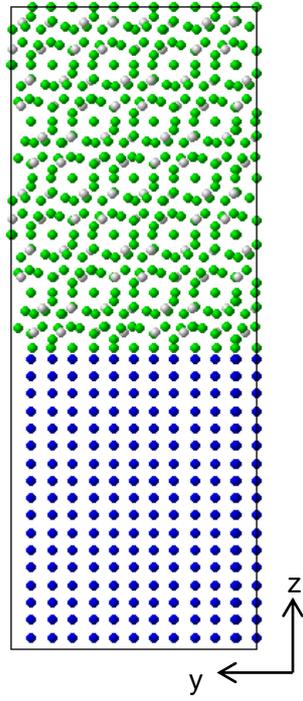
一方、熊谷らは古典 MD 計算を用いて、Cr₂₃C₆(110)面に対して安定な BCC-Fe の界面方位を、界面のミスマッチと界面エネルギーの計算をもとに選定した[7]。しかし、この先行研究で採用された界面方位関係は、実験で観察されたものと異なっていた。そこで、観察結果に基づいた MD 計算のための第一歩として、実験で観察された界面方位関係について、MD 計算を用いてその安定性を評価し、界面方位の最安定構造を探索する。

3.1.2 界面モデルの作成

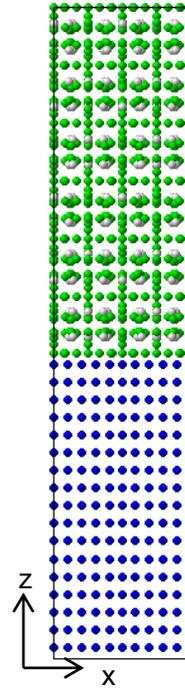
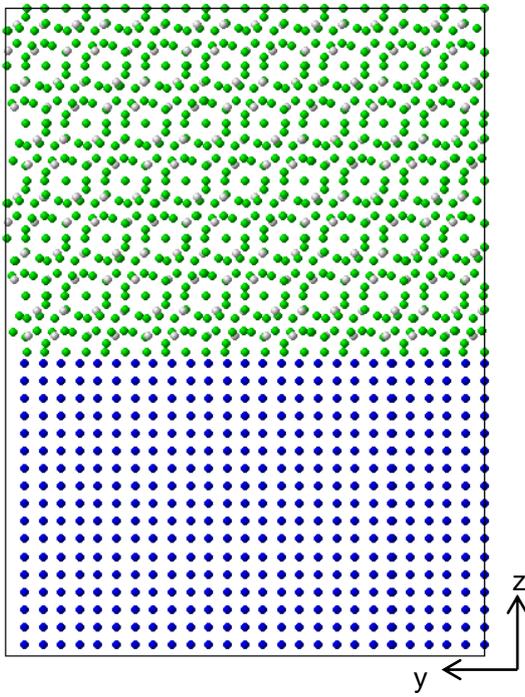
実験で観察された界面方位である N-W 方位, K-S 方位, Pitsch 方位と, 熊谷らによって用いられた界面方位[7](以降, K-Y 方位)について, BCC-Fe/Cr₂₃C₆ 界面の原子モデルをそれぞれ作成した. 各種界面モデルを Fig. 3.1 に示す. Fe 原子を青色, Cr 原子を緑色, C 原子を白色で表し, モデル上方に Cr₂₃C₆ の部分, モデル下方に BCC-Fe の部分を配置した. 空間座標軸は各モデルの左の図において, 奥行き方向を X 軸, 水平方向を Y 軸, 鉛直方向を Z 軸とした. N-W 方位については, Cr₂₃C₆ 部分と BCC-Fe 部分の比率が異なる大・中・小 3 つのモデルを用意し, 小モデルを N-W1, 中モデルを N-W2, 大モデルを N-W3 とした. N-W1, N-W2, N-W3 の Cr₂₃C₆ と BCC-Fe の比は, それぞれ基本格子を 116 原子が含まれる立方格子, 2 原子が含まれる立方格子としたとき, その比が 1:6, 2:13, 3:19 である. 各種界面モデルのセルサイズと構成原子数を Table 3.1 に示す.

Table 3.1 The size of each interface model.

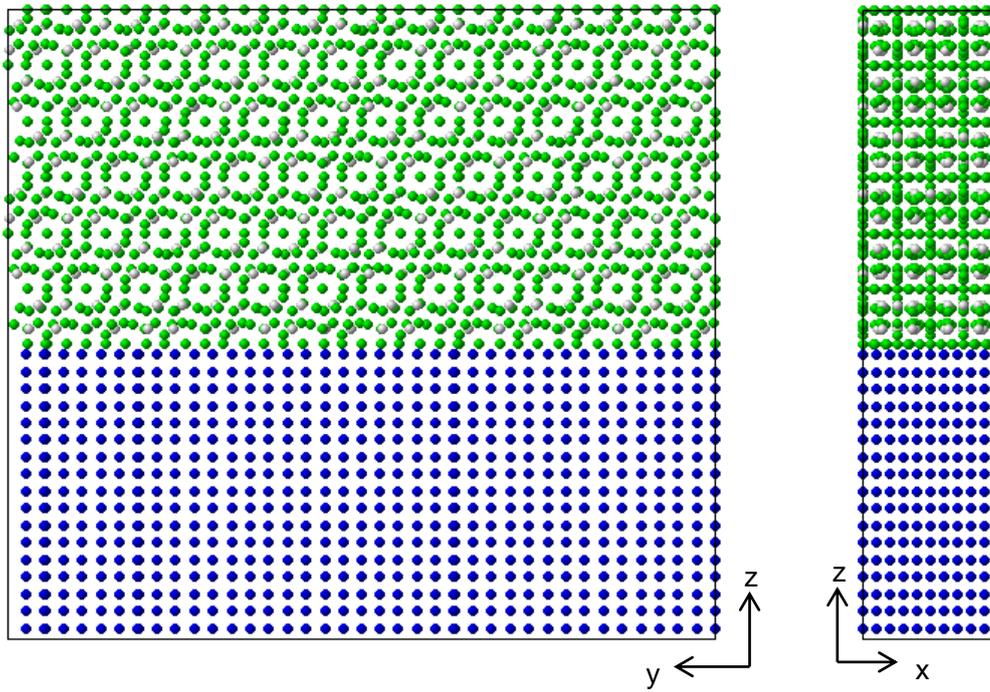
Model	Cell size [Å]			Constituent atoms		
	L_x^0	L_y^0	L_z^0	Fe	Cr	C
N-W1	15.00	25.99	68.23	1020	1160	288
N-W2	15.00	51.97	70.85	2210	2320	576
N-W3	15.00	77.96	69.98	3230	3480	864
K-S	15.00	77.96	71.37	3366	3480	864
Pitsch	15.00	15.00	86.38	756	756	208
K-Y	30.01	21.22	65.95	1836	1544	400



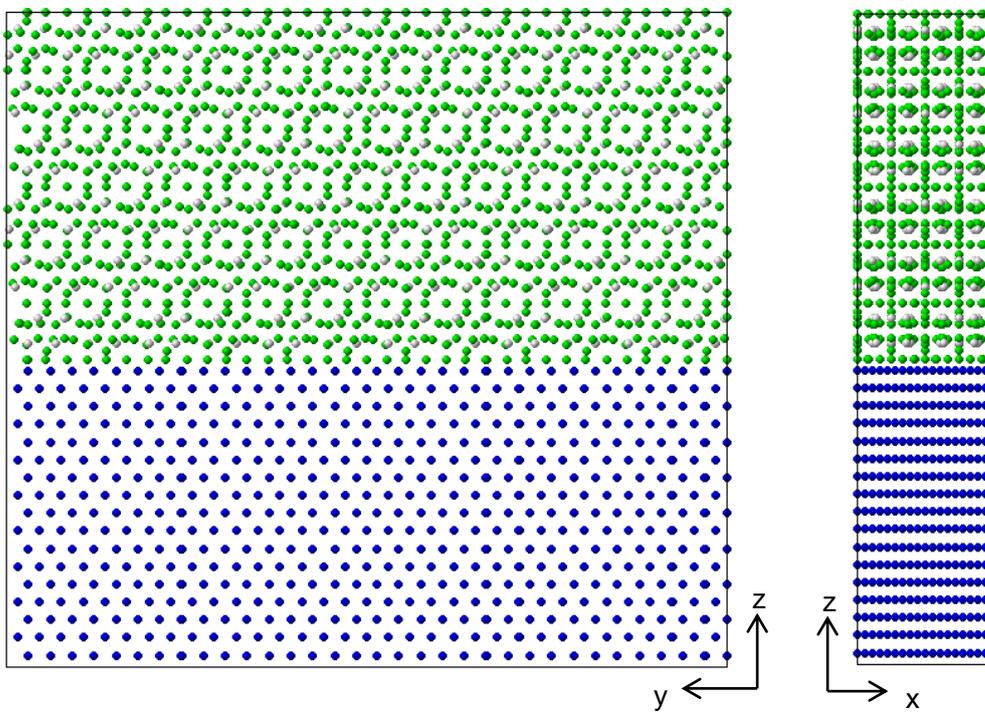
(a) N-W1 model.



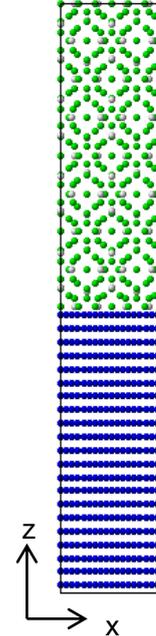
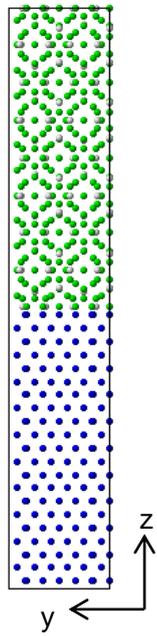
(b) N-W2 model.



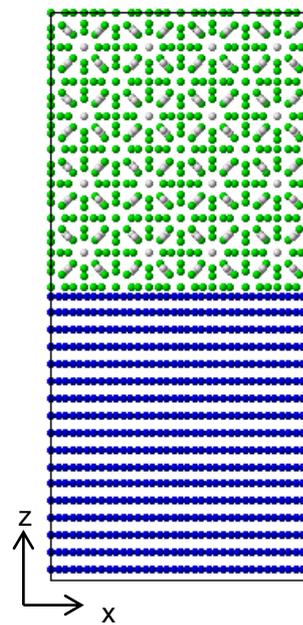
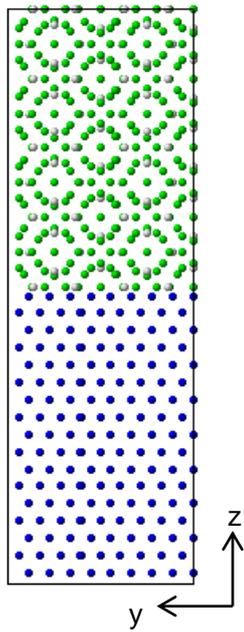
(c) N-W3 model.



(d) K-S model.



(e) Pitsch model.



(f) K-Y model.

Fig. 3.1 The structures of the interface models. The blue, green and white particles represent atoms of Fe, Cr and C respectively.

3.2 計算方法

3.2.1 MD 計算条件

これらの各種界面モデルに対して、MD 計算によってポテンシャルエネルギーを求めた。MD 計算では、XY 方向固定かつ Z 方向自由、または XYZ の 3 方向自由の 2 つの境界条件において、温度 1.0K、圧力 0MPa の NPT アンサンブルによって大まかな緩和を行った後、CG 法によるエネルギー最小化を行った。

MD 計算には LAMMPS[18]を使用し、原子間ポテンシャルには Tersoff 型 Fe-Cr-C 系ポテンシャル[16]を用いた。

Table 3.2 Condition in MD calculation of potential energy minimization.

Model (Constituent elements)	Interface models (Fe / Cr / C)
Interatomic potential	Tersoff type for Fe-Cr-C system[16]
Boundary condition	Periodic in xyz direction
Timestep size	0.1 fs
Ensemble	NPT ensemble
Temperature	1.0K
Pressure	0 MPa
Number of total steps	About 50000 steps
Minimization style (Pressure)	CG (0 Pa)

3.2.2 界面エネルギーの算出

MD 計算によって求められたポテンシャルエネルギーの結果を用いて、各種界面モデルにおける界面エネルギー $\gamma_{Interface}$ を、式(1)より算出した。

$$\gamma_{interface} = \frac{E_{interface} - (E_{Cr_{23}C_6} + E_{Fe})}{2A} \quad (3.1)$$

$E_{interface}$ は界面モデルの緩和計算によって得られるポテンシャルエネルギーであり、 $E_{Cr_{23}C_6}$ と E_{Fe} はそれぞれバルク $Cr_{23}C_6$ 、バルク BCC-Fe のポテンシャルエネルギーである。A は界面面積であり、各種界面モデルには周期境界条件によって界面が 2 面存在するため、界面の総面積は2Aとなる。バルクのポテンシャルエネルギーは、各種界面モデルの BCC-Fe/

Cr_{23}C_6 の各部分において、Z軸方向に対して中央に位置する原子のエネルギー値をもとに算出した。ただし、 Cr_{23}C_6 部分はCr原子とC原子が混在しているため、以下に説明する方法でバルクのエネルギーを計算した。

Fig. 3.2(a) に K-S モデルの Cr_{23}C_6 部分における繰り返し構造を示す。 Cr_{23}C_6 部分は赤枠で囲まれた構造(以降、単位構造)が繰り返し配置されている。黒枠で示した余剰構造(以降、A 構造)は、周期境界条件を設定するために存在し、単位構造ごとに1つずつ含まれている。K-S モデルの Cr_{23}C_6 部分は、単位構造6個分とA構造1個分の和に相当する。

MD 計算において原子毎の位置とエネルギー値を出力し、原子位置による分類を行うことで、 Cr_{23}C_6 部分中央部に位置する単位構造における、単位構造全体のエネルギー E_1 と、その単位構造中に存在するA構造のエネルギー E_A を算出した。次式により $E_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6}$ を求めた。

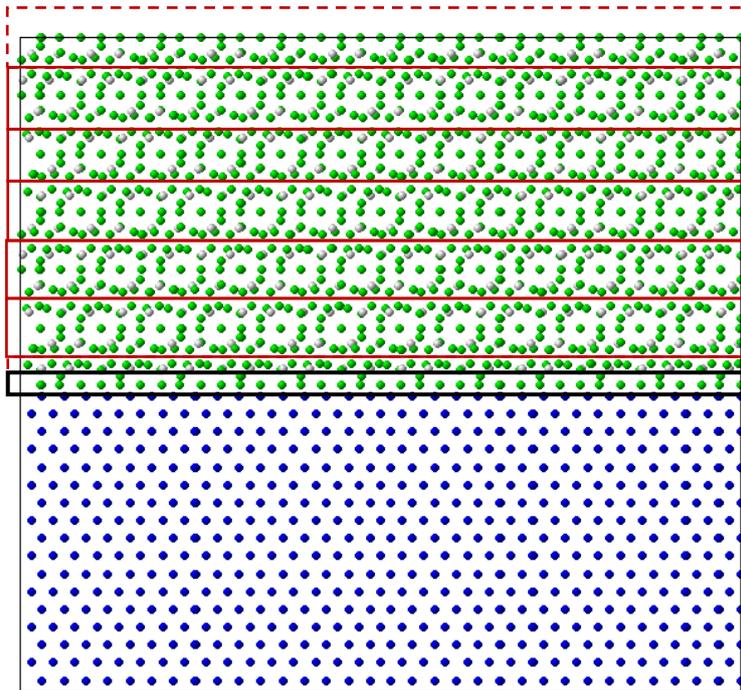
$$E_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} = 6E_1 + E_A \quad (3.2)$$

N-W1, N-W2, N-W3 の3モデルは Cr_{23}C_6 部分の配列が K-S モデルと同様であるため、K-S モデルと同様の方法で計算した。

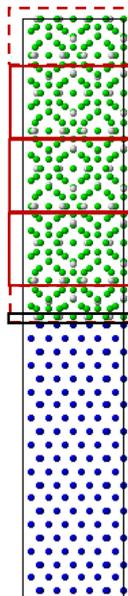
Fig. 3.2(b)に Pitsch 界面モデルの Cr_{23}C_6 部分における繰り返し構造を示す。赤枠の部分が単位構造であり、黒枠の部分が余剰構造(以降、B 構造)である。Pitsch モデルの Cr_{23}C_6 部分は、単位構造4個分とB構造1個分の和に相当する。K-S モデルの場合と同様にして、単位構造のエネルギー E_2 、B構造のエネルギー E_B を算出し、次式により $E_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6}$ を求めた。

$$E_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} = 4E_2 + E_B \quad (3.3)$$

K-Y モデルは、 Cr_{23}C_6 部分の配列が Pitsch モデルと同様であるため、Pitsch モデルと同様の方法で計算した。



(a) K-S model.



(b) Pitsch model.

Fig. 3.2 The layer of Cr_{23}C_6 in the interface models. The red frame indicates a unit structure. The dashed red frame indicates a discontinuous unit. The black frame indicates a surplus structure.

3.3 各界面モデルの安定性

3.3.1 界面エネルギーの比較

異なる境界条件において計算した界面エネルギーの比較を Fig. 3.3 に示す. 結果, 異なる境界条件においても界面エネルギーはほぼ同じ計算値となった.

境界条件が xy 方向固定かつ Z 方向自由の場合の計算結果を Table 3.3 に示す. x, y 各方向のコーシーひずみは, XYZ の 3 方向自由の条件で MD 計算した際のセルサイズを $L_x \times L_y \times L_z$ として,

$$\epsilon_x = \frac{L_x - L_x^0}{L_x^0} \quad (3.4)$$

$$\epsilon_y = \frac{L_y - L_y^0}{L_y^0} \quad (3.5)$$

によって求めた値である. $L_x^0 \times L_y^0 \times L_z^0$ は, 各種界面モデルの初期構造におけるセルサイズであり, XY 方向固定の条件では MD 計算中において L_x^0 と L_y^0 は一定となる.

Table 3.3 には, 比較のために各種界面モデルのミスフィットも記載した. ミスフィット δ は, Cr_{23}C_6 部分の格子定数 $d_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6}$ と BCC-Fe 部分の格子定数 d_{Fe} から求められる.

$$\delta = \frac{d_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} - d_{\text{Fe}}}{d_{\text{Fe}}} \quad (3.6)$$

界面エネルギーは, K-S モデルと N-W1 モデルにおいて特に小さくなった. N-W1 モデルは界面エネルギーが 2 番目に小さいが, 比較的大きなひずみが見られた. そのため, 6 種の界面の中では K-S モデルが最安定な界面であることがわかった.

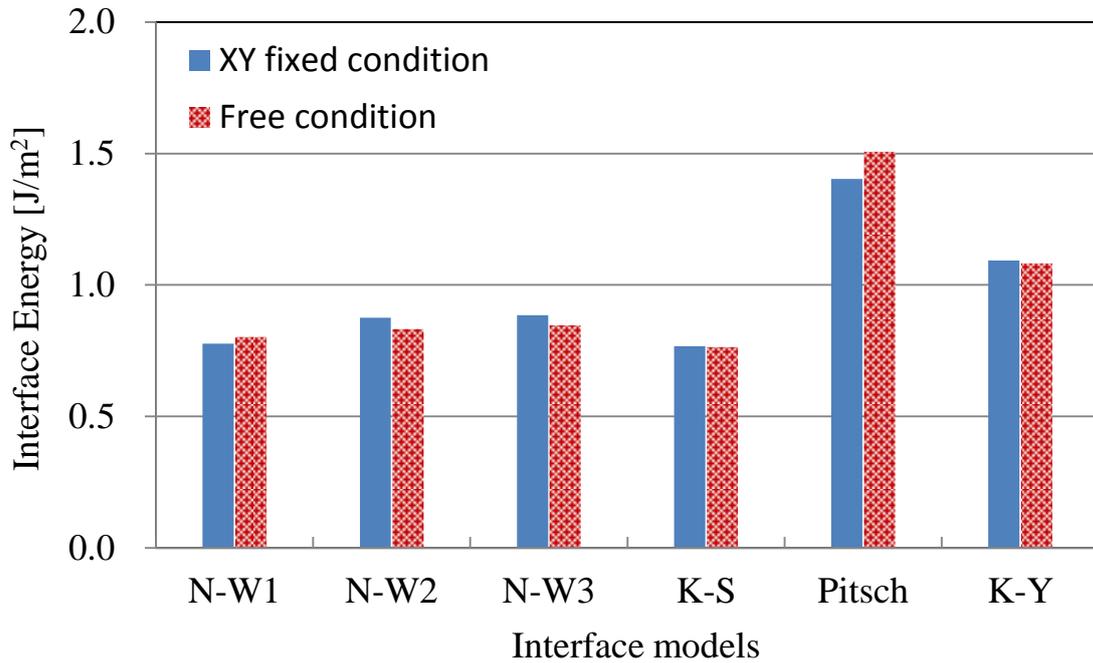


Fig. 3.3 The interface energy of each interface model in the Z free condition and the free condition.

Table 3.3 Misfit, Cauchy strain and interface energy of each model.

Model	Misfit δ [%]		Cauchy strain		$\gamma_{Interface}$ [J/m ²]
	X	Y	ϵ_x	ϵ_y	
N-W1	4.5	6.6	0.014	0.026	0.777
N-W2	4.5	-1.6	0.013	-0.002	0.875
N-W3	4.5	1.0	0.014	0.007	0.885
K-S	0.2	0.4	0.004	0.004	0.767
Pitsch	0.5	6.6	0.010	0.032	1.403
K-Y	0.2	0.4	0.001	0.017	1.093

3.3.2 同一方位関係における別構造モデルの検討

Cr₂₃C₆部分と BCC-Fe 部分の界面面内方向(XY 方向)のずれ(Translation)を検討したモデルや、Cr₂₃C₆部分の異なる断面を界面にもつ界面モデルを検討し、同様に界面エネルギーの計算を行った。これらを考慮するのは、同じ界面方位関係であっても原子配置が異なるため、異なる界面エネルギーを示すためである。

各種界面モデルの界面エネルギーによる評価により、K-S 界面モデルが最安定となったことから、K-S モデルについて Translation の検討を行った。

まず、界面における Cr_{23}C_6 部分と BCC-Fe 部分の XY 方向の位置関係を変えたモデルを用意した。Translation の模式図を Fig. 3.4 に示す。 ΔX は X 方向へのずれの大きさを表し、 ΔY は Y 方向へのずれの大きさを表す。K-S モデルは、X 方向に 2.50\AA 、Y 方向に 3.54\AA の Translation により、それぞれの方向に対して周期的な位置関係をとる。また、原子配置の対称性から、X 方向は 1.25\AA までを検討すればよいことがわかった。Translation を考慮した各モデルについて、MD 計算により界面エネルギーを求めた。

界面エネルギーの計算結果を Table 3.4 に示す。元の K-S モデル($\Delta X = 0.00\text{\AA}$, $\Delta Y = 0.00\text{\AA}$)の他に、 $\Delta X = 1.00\text{\AA}$ 、 $\Delta Y = 0.00\text{\AA}$ のモデルで界面エネルギーが小さくなったが、界面エネルギーの値は元の K-S モデルの値とほぼ同じ値であった。よって、元の K-S モデルが安定な界面であることがわかった。

また、K-S モデルは BCC-Fe 部分に接する Cr_{23}C_6 部分の断面の取り方によって、K-S モデルの他に 2 種類の界面モデルが考えられる。それらを K-S-a モデルおよび K-S-b モデルとし、それぞれの界面モデルを Fig. 3.5 に示す。K-S モデルの場合と同様にして、K-S-a モデルおよび K-S-b モデルの Translation を考慮した際の界面エネルギーの計算値をそれぞれ Table 3.5, Table 3.6 に示す。また、K-S モデル、K-S-a モデル、K-S-b モデルのそれぞれについて Translation を考慮した場合の界面エネルギーの分布を Fig. 3.6 に示す。K-S-a モデルと K-S-b モデルの界面エネルギーは K-S モデルのものよりも大きく、K-S の元モデルよりも安定になるモデルは見つからなかった。

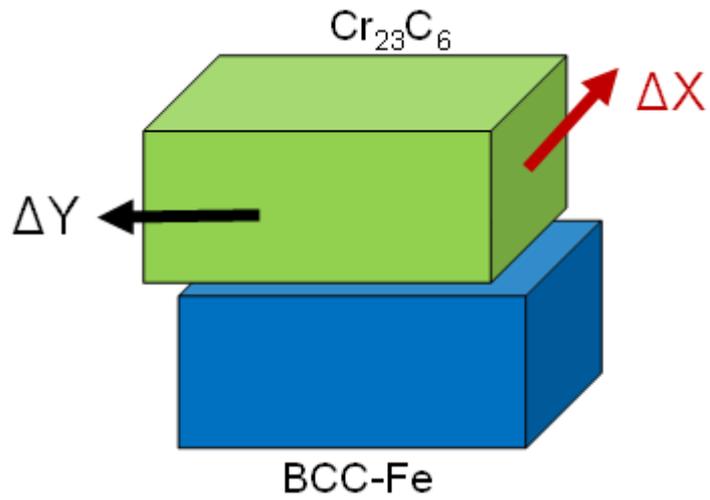
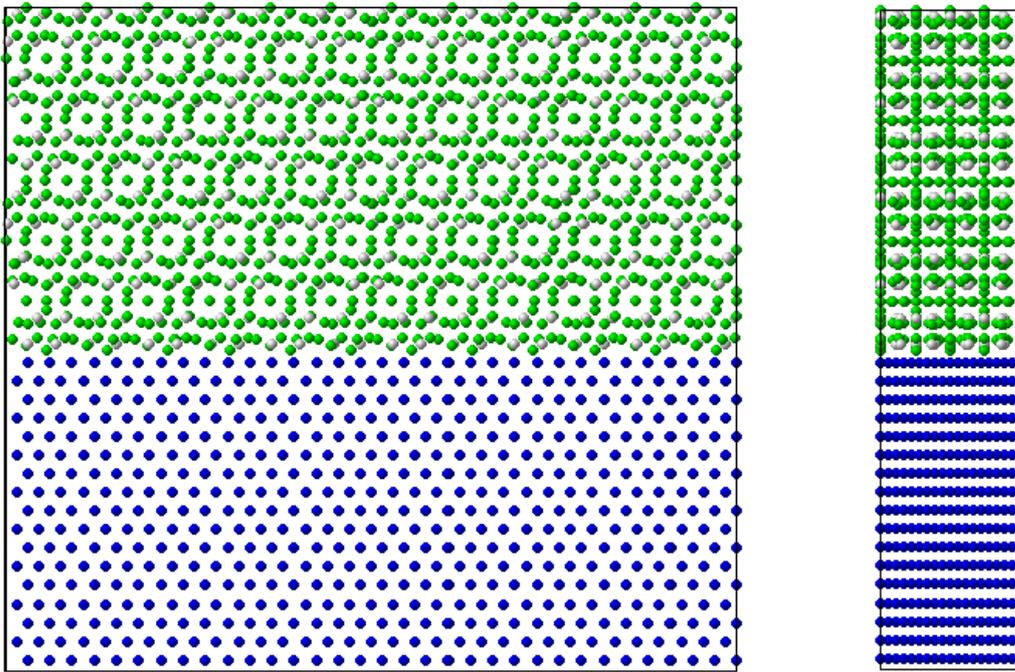


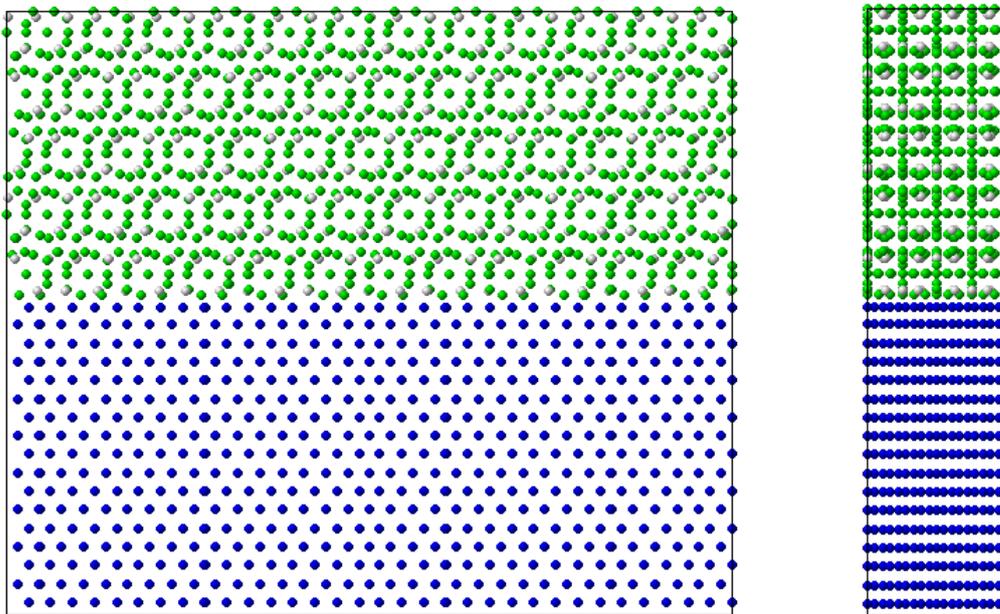
Fig. 3.4 Translation pattern diagram.

Table 3.4 Interface energy of K-S model in J/m².

K-S	ΔY [Å]				
	0.00	0.71	1.42	2.13	2.83
0.00	0.767	0.804	0.782	0.781	0.804
0.50	0.787	0.774	0.789	0.786	0.778
ΔX [Å]	1.00	0.768	0.792	0.774	0.798
	1.50	0.765	0.798	0.793	0.791
	2.00	0.787	0.779	0.785	0.772



(a) K-S-a model.



(b) K-S-b model.

Fig. 3.5 Two different interfaces between the layer of Cr_{23}C_6 and that of BCC-Fe. The blue, green and white particles represent atoms of Fe, Cr and C respectively.

Table 3.5 Interface energy of K-S-a model in J/m².

K-S-a		ΔY [Å]				
		0.00	0.71	1.42	2.13	2.84
ΔX [Å]	0.00	1.054	1.054	1.126	1.127	1.054
	0.50	1.056	1.018	1.130	1.035	1.016
	1.00	1.024	1.039	1.048	1.025	1.061
	1.50	1.019	1.111	1.026	1.048	1.039

Table 3.6 Interface energy of K-S-b model in J/m².

K-S-b		ΔY [Å]				
		0.00	0.71	1.42	2.13	2.84
ΔX [Å]	0.00	1.835	1.842	1.840	1.839	1.854
	0.50	1.833	1.846	1.879	1.835	1.829
	1.00	1.859	1.843	1.851	1.847	1.844
	1.50	1.855	1.843	1.847	1.852	1.843

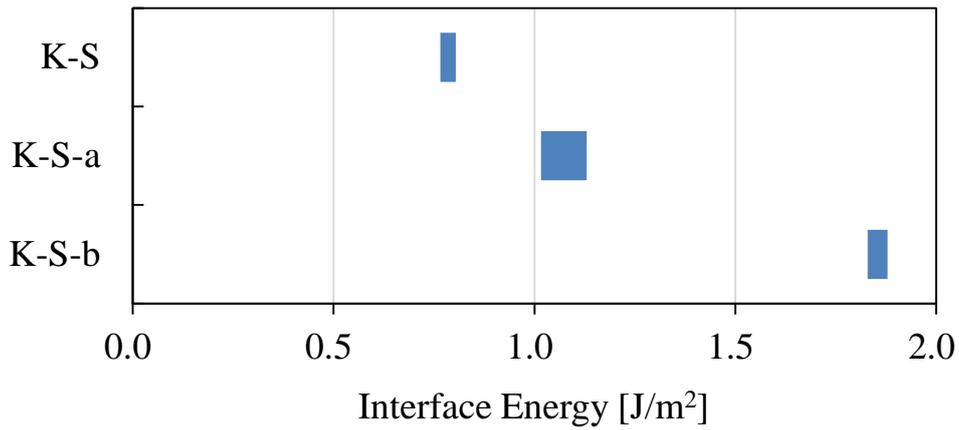


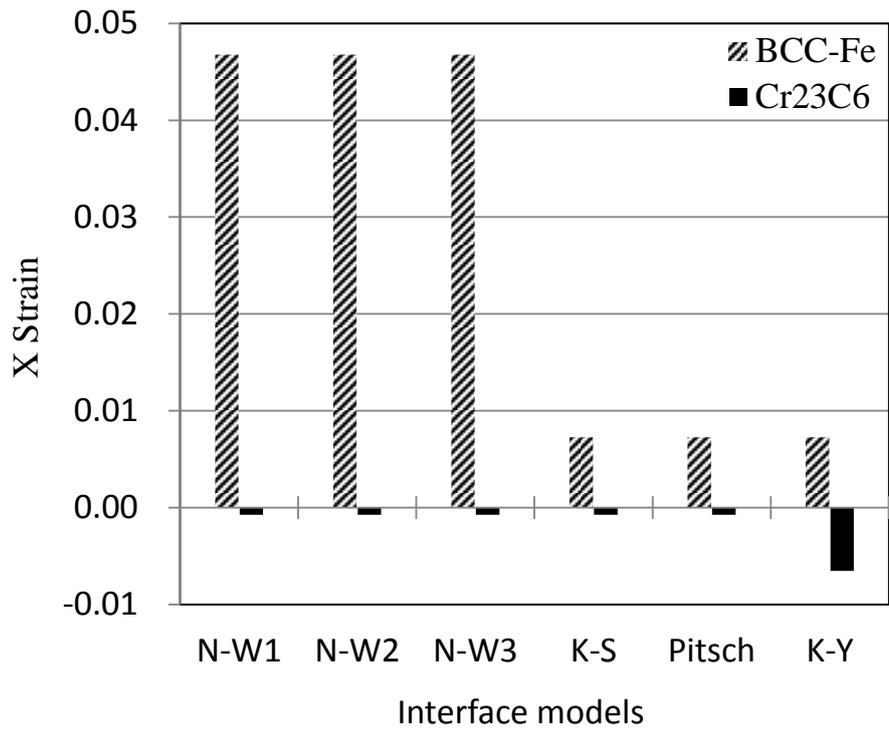
Fig. 3.6 The range of the interface energy in K-S, K-S-a, and K-S-b model considering Translation.

3.3.3 ひずみの影響

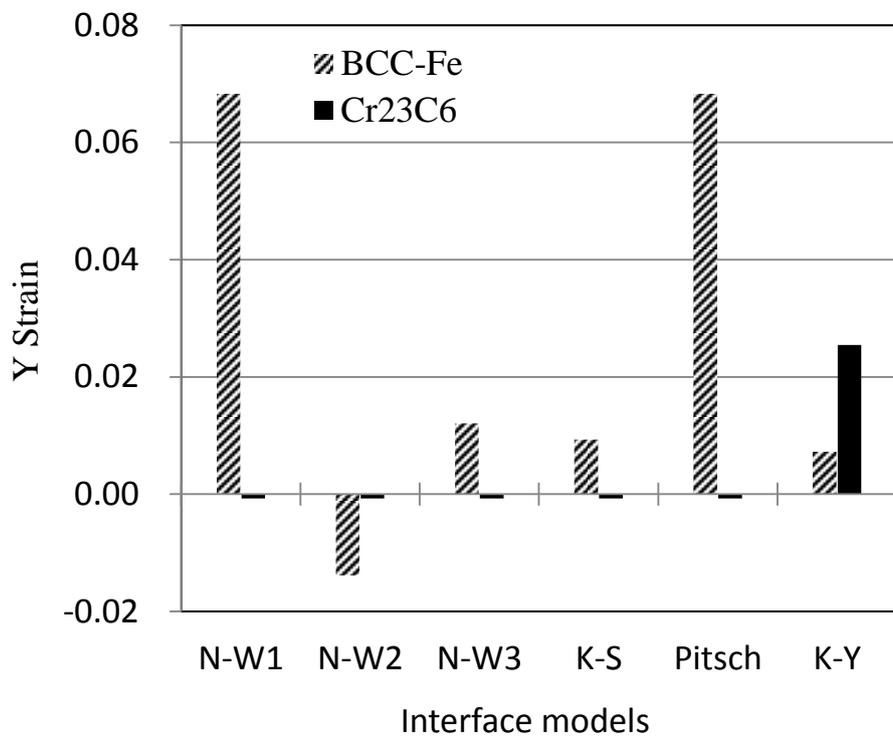
各種界面モデルの Cr_{23}C_6 部分と BCC-Fe 部分のそれぞれについても、各種界面モデルと同様の計算条件で MD 計算を行った。 Cr_{23}C_6 部分と BCC-Fe 部分のモデルサイズについて、XYZ 全方向自由の境界条件における MD 計算結果を基準として、XY 方向固定かつ Z 方向自由の境界条件における MD 計算結果から、各層に生じるひずみを計算した。

$$\epsilon = \frac{L-l}{l} \quad (3.7)$$

その結果を Fig. 3.7 に示す。 Table 3.3 に示した各種界面モデルのひずみは、N-W1, N-W2, N-W3, K-S, Pitsch のモデルにおいて主に BCC-Fe 部分のひずみが支配的であり、BCC-Fe 部分のひずみは Cr_{23}C_6 部分のひずみに比べ、オーダーで 1~2 桁の差が見られた。この傾向は X 方向のひずみ、Y 方向ひずみの両方に見られた。一方、K-Y モデルにおいて、 Cr_{23}C_6 部分と BCC-Fe 部分でひずみの大きさはオーダーが同じ値となり、その他の界面モデルで見られたようなひずみの差は見られなかった。N-W1, N-W2, N-W3, K-S, Pitsch のモデルは、実験によって確認された[6]界面方位関係のモデルであるのに対し、K-Y モデルは界面のミスマッチと界面エネルギーの計算をもとに選定された[7]モデルである。



(a) The strain of X direction.



(b) The strain of Y direction.

Fig. 3.7 The Cauchy strain of the layer of BCC-Fe and Cr₂₃C₆ in each interface model.

3.3.4 考察

Table 3.3 に示した N-W, K-S, K-Y の各種モデルを比較したところ, Misfit と界面エネルギーの関係性は見られなかった.

Table 3.3 に示したように, N-W1 モデルは界面エネルギーが 2 番目に小さかったが, ひずみが非常に大きかった. 界面が生じることによるエネルギーの上昇という観点では安定だといえるが, ひずみの影響を考慮すると実際には転位が生じる可能性が高いと考えられる. 今回の計算では, 計算領域を非常に小さい範囲としてコヒーレント(整合)な界面であるとした. また, 界面面内方向である XY 方向を固定した境界条件下で MD 計算を行ったため, 転位を考慮することができなかった. そのため, 界面のひずみが大きくなると, 実際には転位が生じてインコヒーレント(不整合)となる現象が起きると思われる.

3.4 まとめ

実験で観察された BCC-Fe/Cr₂₃C₆ 界面である N-W, K-S, Pitsch の方位関係の各モデルと, MD 計算によって選定された K-Y モデルについて, MD 計算により界面エネルギーを求めた. 各種界面モデルにおける界面エネルギーとひずみを比較したところ, K-S モデルにおいて値が最小となった. よって K-S 方位界面は, 実験での観察結果が存在する上で, 本研究の MD 計算結果から最安定であることを示した.

さらに K-S モデルについて, Translation を考慮したモデルや, Cr₂₃C₆ 層の異なる断面を界面に持つモデルにおける界面エネルギーの比較することにより, 安定構造を探索し, 元の K-S モデルが最安定構造であることを示した.

第4章 BCC-Fe/Cr₂₃C₆ 界面における 空孔および Cr 拡散

4.1 空孔および Cr 原子の安定位置の評価

4.1.1 解析モデル

実験で観察された BCC-Fe / Cr₂₃C₆ 界面の界面方位関係のうち、界面エネルギーが最小となった K-S 界面モデルを解析モデルとして採用した。Fig. 4.1 に K-S 界面モデルの詳細図を示す。K-S 界面モデルは、BCC 構造をとる Fe 原子からなる部分とクロム炭化物である Cr₂₃C₆ の部分が x-y 面で接して界面を形成する構造であり、xyz の 3 方向に周期境界条件が設定されている。周期境界条件により、x 方向と y 方向に連続となるようにして、z 方向に界面が繰り返し現れるようにした。界面モデル内には界面が 2 面存在している。構成原子は 3366Fe 原子、3480Cr 原子、864C 原子の計 7710 原子で、セルサイズは 15.00Å × 77.96Å × 71.37Å である。

K-S 界面モデルの BCC-Fe 部分において、界面に接している Fe 原子の層を BCC-Fe 第 1 層と呼び、界面から 2 層目にあたる Fe 原子の層を BCC-Fe 第 2 層と呼ぶこととする。BCC-Fe 第 1 層を界面方向から見たときの原子配置を Fig. 4.2 に示す。BCC-Fe 第 1 層内に位置する Fe 原子は、x 方向には 1 列 6 個並び、それが y 方向に 33 列並んだ計 198 個である。

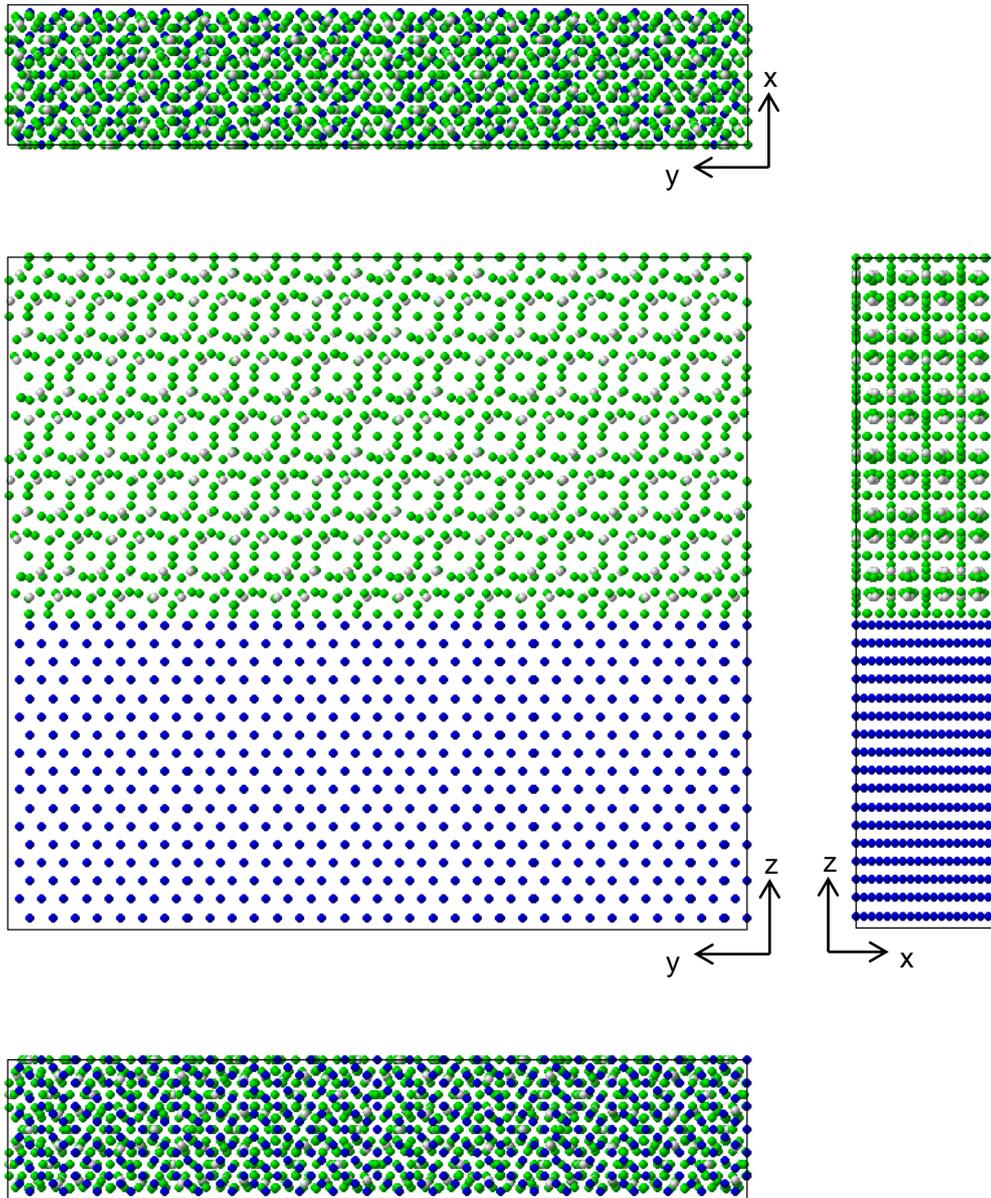


Fig. 4.1 The initial structure of K-S interface model. A blue, green, and white ball shows an atom of Fe, Cr, and C, respectively.

4.1.2 計算方法

K-S 界面における空孔および Cr 原子の安定性を評価するため、K-S 界面モデルの BCC-Fe 第 1 層に位置する Fe 原子 1 個を空孔または Cr 原子 1 個に置換し、空孔または Cr 原子を導入する位置ごとに MD 計算によってポテンシャルエネルギーを求めた。

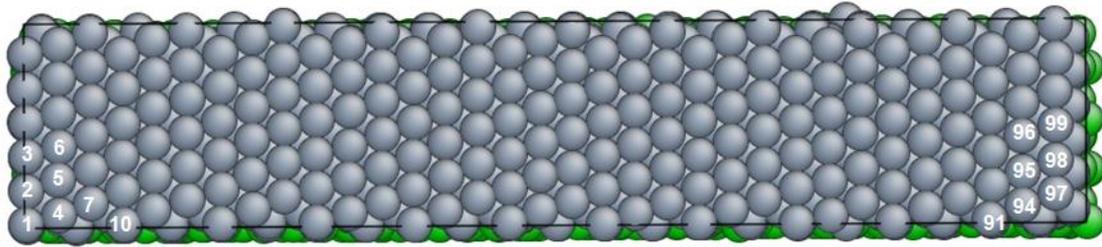
界面モデルの初期構造において、 $0 \leq x \leq 7.50 \text{ \AA}$ の範囲にある計 99 個の Fe 原子を空孔および Cr 原子の置換の対象とした。これは、K-S 界面モデルが x 方向のセルサイズ $L_x = 15.00 \text{ \AA}$ の半分 ($L_x/2$) の長さで対称的な原子配置をとるからである。Fig. 4.2(a) に示すように、BCC-Fe 第 1 層の Fe 原子位置のそれぞれに番号を付けて区別することとする。Fig. 4.2(b), (c) に、空孔または Cr 原子 1 個を導入した際の BCC-Fe 第 1 層の原子配置を示す。

MD 計算においては、xy の 2 方向のセルサイズを固定し、z 方向のセルサイズは自由に変化できるようにして、まず温度 1.0K、z 方向の圧力 0 MPa の NPT アンサンブルによって大まかな緩和状態にした後、CG 法によるエネルギー最小化を行った。Table 4.1 に計算条件を示す。MD 計算には LAMMPS[18] を用いた。

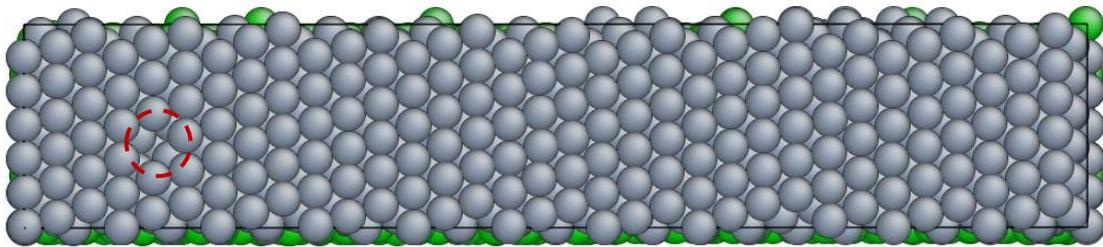
また、バルク BCC-Fe 中の Fe 原子 1 個を空孔または Cr 原子 1 個に置換した場合のポテンシャルエネルギーを求めるため、K-S 界面モデルの BCC-Fe 中央部の Fe 原子と置換する形で空孔または Cr 原子 1 個を導入したモデルを使って、同様の MD 計算によってポテンシャルエネルギーを求めた。K-S 界面モデルの BCC-Fe 中央部に位置する Fe 原子は、界面の影響を受けず、Fe 原子のポテンシャルエネルギーはバルク状態の場合と同じ値となることを MD 計算によって確認している。

Table 4.1 Condition in MD calculation of potential energy

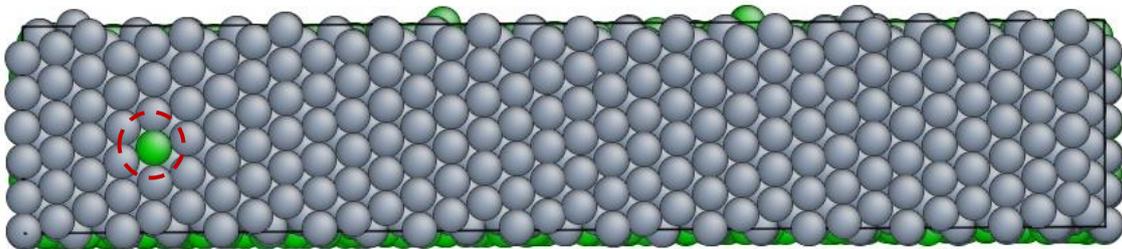
Model (Constituent elements)	K-S interface model (Fe / Cr / C)
Interatomic potential	Tersoff type for Fe-Cr-C system[16]
Boundary condition	Periodic in xyz direction
Timestep size	0.5 fs ~ 1 fs
Ensemble	NPT ensemble
Temperature	1.0K
Pressure	0 MPa
Number of total steps	About 70000 steps
Minimization style	CG



(a) The number of atomic positions.



(b) Case of the displacement of a vacancy.



(c) Case of the displacement of a Cr atom.

Fig. 4.2 The atomic positions of Fe atoms in the first layer from the interface. A gray and green ball shows an atom of Fe and Cr, respectively. The dashed red circles indicate the positions of a vacancy and a Cr atom.

4.1.3 欠陥生成エネルギーの比較

K-S 界面モデルの BCC-Fe 第 1 層中の Fe 原子 1 個を空孔 1 個に置換した場合のポテンシャルエネルギー $E_{interface,vacancy}$ と、バルク BCC-Fe 中の Fe 原子 1 個を空孔 1 個に置換した場合のポテンシャルエネルギー $E_{bulk,vacancy}$ を、空孔を導入する位置ごとにそれぞれ MD 計算によって求めた。

同様に、KS 界面モデルの BCC-Fe 第 1 層中の Fe 原子 1 個を Cr 原子に置換した場合のポテンシャルエネルギー $E_{interface,Cr}$ とし、バルク BCC-Fe 中の Fe 原子 1 個を Cr 原子に置換した場合のポテンシャルエネルギー $E_{bulk,Cr}$ を、Cr 原子を導入する位置ごとにそれぞれ MD 計算によって求めた。

これらのエネルギーの値を用いて $\Delta E_{vacancy}$ と ΔE_{Cr} を計算した。その結果を Fig. 4.3 に示す。横軸の原子位置は、Fig. 4.2(a)で示した番号に対応する。

$$\Delta E_{vacancy} = E_{interface,vacancy} - E_{bulk,vacancy} \quad (4.1)$$

$$\Delta E_{Cr} = E_{interface,Cr} - E_{bulk,Cr} \quad (4.2)$$

$\Delta E < 0$ の場合は、バルク中よりも K-S 界面上に安定して存在することを示す。空孔は、ほぼ全ての位置で $\Delta E_{vacancy}$ が負となり、界面上で安定することがわかった。一方、Cr 原子の場合においても $\Delta E < 0$ となる位置は見つかったが、その数は非常に限られており、多くの位置で $\Delta E > 0$ となるため界面上では不安定となることがわかった。とくに 32 番位置においては、空孔よりも Cr 原子が存在するほうが安定となると見られる。K-S 界面モデルの BCC-Fe 第 2 層の Fe 原子 1 個を Cr 原子 1 個に置換して ΔE_{Cr} を求めたところ、全ての位置で $\Delta E > 0$ となった。このことから、Cr 原子は総じて界面付近よりもバルク BCC-Fe 中に存在するほうが、エネルギーが低下して安定となる傾向をもつ一方で、K-S 界面上の特定の位置においては $\Delta E < 0$ となって例外的に安定化するといえる。

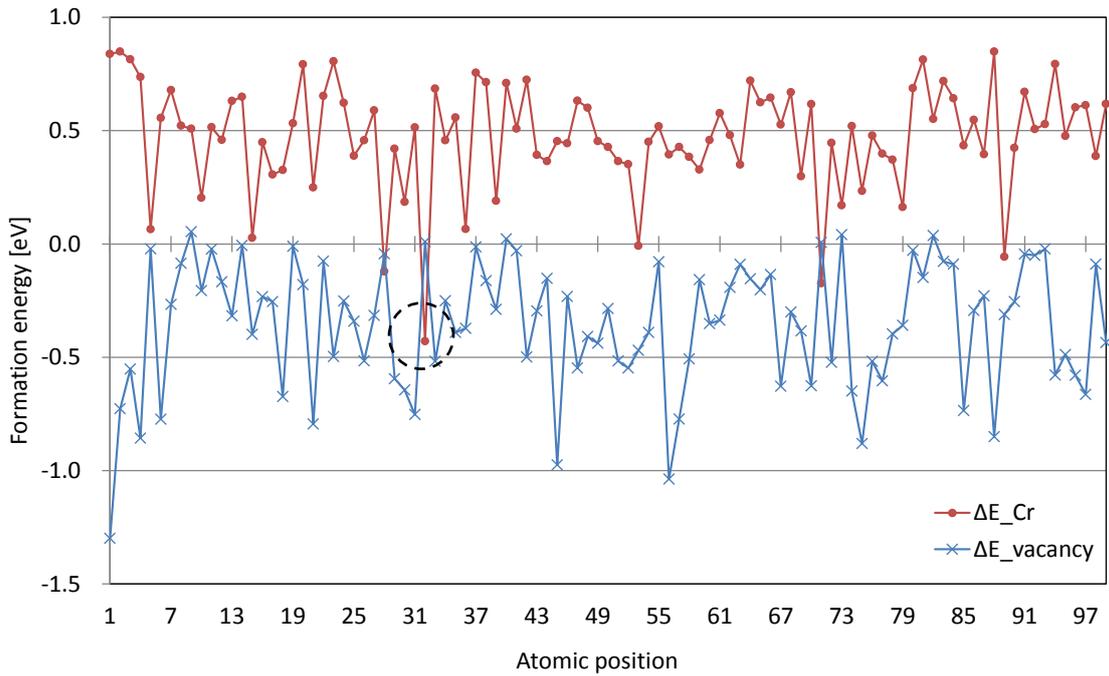


Fig. 4.3 $\Delta E_{vacancy}$ and ΔE_{Cr} at K-S interface. A dashed line indicates a case of $\Delta E_{Cr} < 0$.

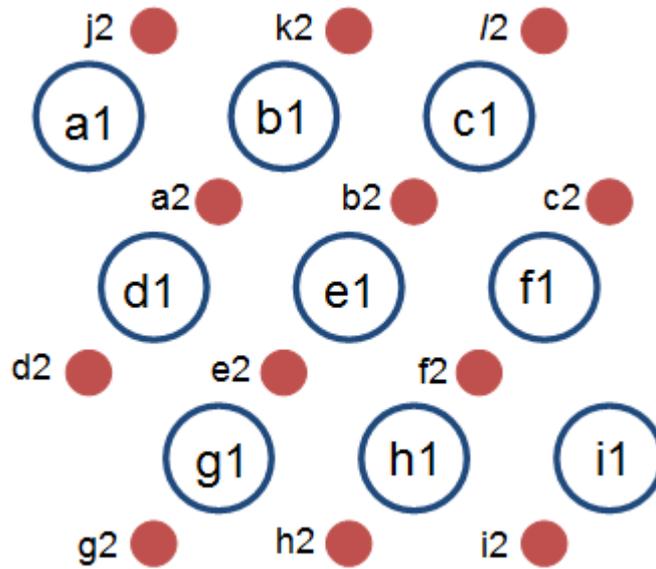


Fig. 4.4 The positions of Fe atoms. A big circle indicates a Fe atom in the first layer from the interface, and a small ball indicates one in the second layer.

4.2 Cr 原子の拡散経路解析

Cr 原子の界面への凝集挙動を調べるために、界面近傍における Cr 原子の移動経路について、NEB 法による計算を行い、Cr 原子が移動する際に必要となる活性化エネルギーを求めた。

4.2.1 経路の抽出

ΔE の計算結果から、Cr 原子が安定となる位置の周辺を抽出し、Fig. 4.4 に示すように原子位置に記号を付けた。Cr 原子に置換した場合に、 $\Delta E < 0$ となり欠陥生成エネルギーが大きく低下する 32 番位置を Fig. 4.4 の e1 とした。位置 a1~i1 は Fig. 4.2(a) と Fig. 4.3 に示す 28~36 番の原子位置に対応する。位置 a2~i2 は BCC-Fe 第 2 層にある原子位置を表す。

BCC 構造をとる原子は第一近接原子数が 8、第二近接原子数が 6 である。例えば、e1 から見た第一近接原子位置は b1, d1, f1, h1, b2, e2 であり、第二近接原子位置は c1, g1, a2, f2 である。経路解析を行う際には、移動経路を第一近接原子位置への移動に限定した。第二近接原子位置からの移動は、第一近接原子位置からの移動よりも移動経路が長く、エネルギー的な障壁も大きいため、起こりにくいからである。

4.2.2 計算方法

NEB 計算によって経路解析を行う際には、まず初期状態と最終状態を用意する必要がある。Cr 原子が b1→e1 の経路で移動する場合、Cr 原子を位置 b1 に配置(b1 にある Fe 原子を Cr 原子に置換)し、空孔を位置 e1 に配置(e1 にある Fe 原子を除去)して、MD 計算により構造緩和したものを初期状態とする。そして、Cr 原子を位置 e1 に配置し、空孔を位置 b1 に配置して構造緩和したものを最終状態とする。このように、K-S 界面モデルに対して Cr 原子と空孔をセットで導入するのは、Cr 原子の拡散には空孔の媒介が必要だからである。Cr 原子が b1→e1 の経路で移動する際、空孔は e1→b1 の移動をすることになる。

NEB 計算は、LAMMPS[18]内に実装されている機能を用いて行った。時間刻みは 0.5fs とした。NEB 計算における最適化法には、FIRE(Fast inertial relaxation engine)の方法[19]を用いた。

4.2.3 解析結果

BCC-Fe 第 1 層内における隣接位置から e1 へ Cr 原子が移動する経路について調べるため、Cr 原子の出発点を b1, d1, f1, h1 とし、e1 へ移動する経路について NEB 計算を行った。各経路における反応経路とエネルギーの関係を Fig. 4.5 に示し、活性化エネルギーを Table 4.2 に

示す。結果、b1, d1, h1(界面内第一近接位置)→e1 の経路は、初期状態よりも最終状態のエネルギーのほうが低いため安定化方向であり、活性化エネルギーは 0.375eV 以下と小さく、Cr 原子は安定位置に向かって移動することがわかった。とくに b1→e1 と h1→e1 の経路の活性化エネルギーがそれぞれ 0.146eV, 0.176eV と低く、Cr 原子の移動が起こりやすいといえる。また、経路 f1→e1 の場合は、初期状態の緩和計算中に Cr 原子が f1 から e1 へ移動した。そのため、f1→e1 の経路も安定化方向であることがわかった。

次に、BCC-Fe 第 2 層(界面外)から BCC-Fe 第 1 層(界面内)への移動経路について調べた。Cr 原子が BCC-Fe 第 2 層の位置 b2, e2 から直接 e1 へ移動する経路と、すでに e1 に Cr 原子が存在した状態で 2 個目の Cr 原子が b1, c1, d1, f1, g1, h1 の各位置に移動する場合について NEB 計算を行った。各経路における活性化エネルギーを Table 4.3 に示す。また、各経路における反応経路とエネルギーの関係を Fig. 4.6 に示す。すでに e1 に Cr 原子が存在した状態で 2 個目の Cr 原子が移動する場合の経路については、活性化エネルギーが比較的小さい値となった 3 経路を Fig. 4.6 に示した。

BCC-Fe 第 2 層の位置から直接 e1 へ移動する経路の活性化エネルギーは、b2→e1: 1.21eV, e2→e1: 0.98eV であった。e1 に Cr 原子が存在する場合の移動経路の活性化エネルギーのうち、比較的值が小さかったものを挙げると、f2→h1: 0.42eV, f2→f1: 0.45eV, a2→b1: 0.50eV であり、これらの値は、直接 e1 へ移動する経路の活性化エネルギーと比べておよそ半減している。このため、Cr 原子が界面内の安定位置に存在する場合は、他の Cr 原子の界面外から界面内への移動が起こりやすくなり、Cr が界面へ集まる挙動が考えられる。

調べた経路の全てにおいて、最終状態に比べて初期状態のエネルギーのほうが小さくなったため、調べたこれらの経路は不安定な方向の移動経路であることがわかった。Cr 原子は BCC-Fe 第 2 層よりも BCC-Fe 第 1 層の特定位置において欠陥生成エネルギーが低下して負の値をとる一方で、空孔は BCC-Fe 第 1 層に存在することで空孔生成エネルギーが大きく低下することは 4.1.3 節で述べたとおりである。このことを考慮すると、最終状態において空孔が BCC-Fe 第 1 層に存在することによるエネルギー低下の影響が出たと考えられる。

経路 b2→c1 の場合は、最終状態の緩和計算中に Cr 原子が c1 から b2 へ移動したため、逆経路の c1→b2 が安定化方向であることがわかった。

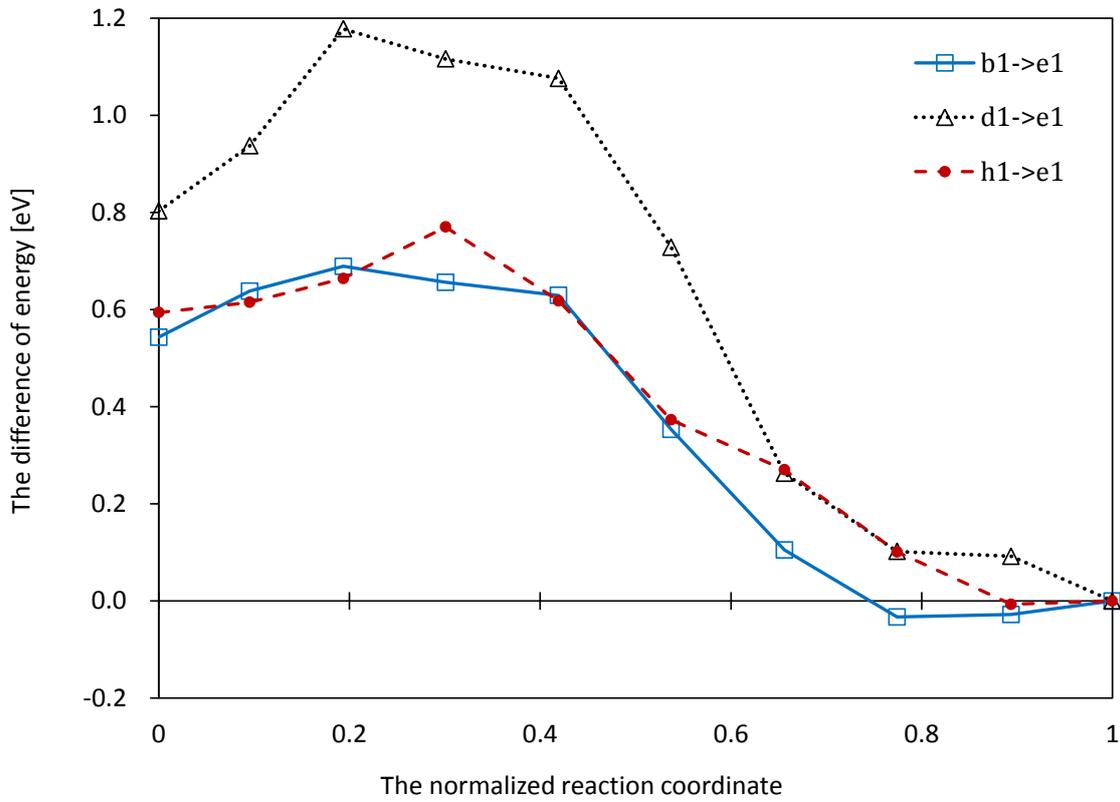


Fig. 4.5 The difference of potential energy from the final state.

Table 4.2 Activation energy of each migration path of Cr in in-plane direction.

Migration path	Activation energy [eV]	Reverse Activation energy [eV]
b1→e1	0.146	0.688
d1→ e1	0.375	1.178
h1→ e1	0.176	0.770

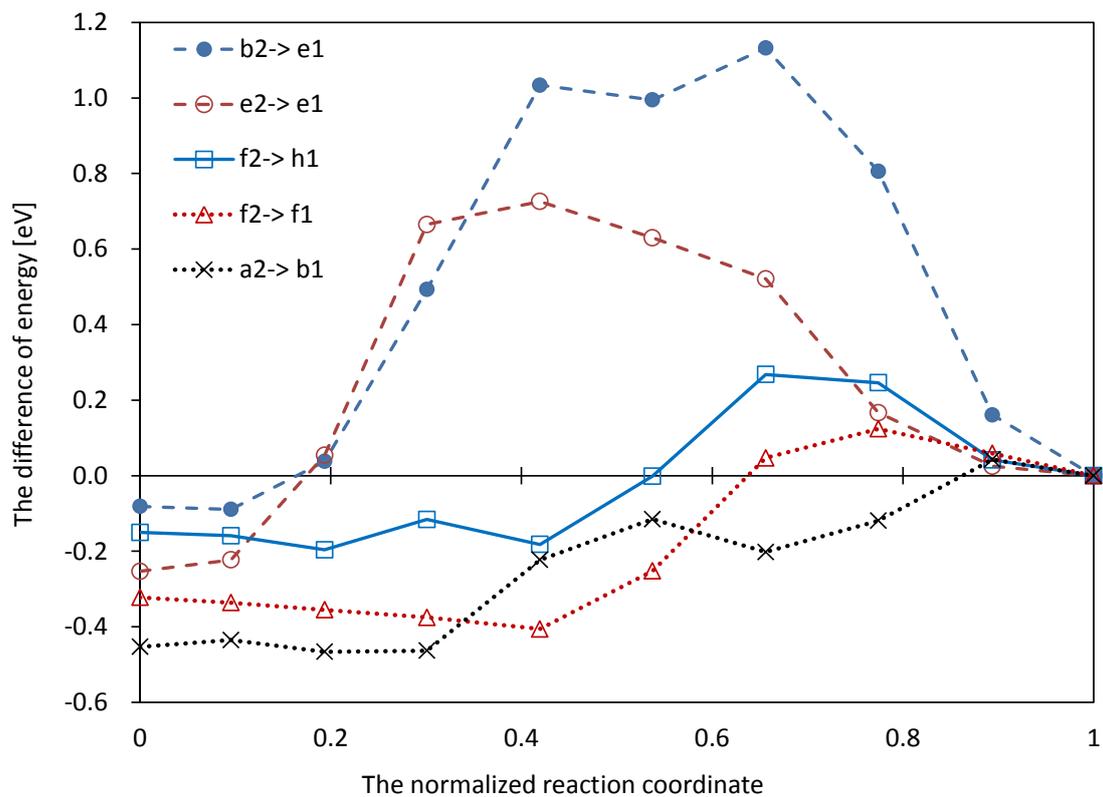


Fig. 4.6 The difference of potential energy from the final state.

Table 4.3 Activation energy of each migration path of Cr in out-of-plane direction.

Migration path	Activation energy [eV]	Reverse Activation energy [eV]
b2→e1	1.214	1.132
e2→e1	0.979	0.726
k2→b1	0.749	0.363
a2→b1	0.496	0.043
l2→c1	0.567	0.165
a2→d1	0.855	0.017
d2→d1	0.881	0.257
c2→f1	0.828	0.147
f2→f1	0.446	0.124
e2→g1	0.981	0.177
g2→g1	0.782	0.468
f2→h1	0.418	0.268
h2→h1	0.917	0.623

4.3 MD による拡散計算

BCC-Fe / Cr₂₃C₆ 界面近傍における空孔および Cr 原子の拡散現象を調べるため、K-S 界面モデルを用いた MD 計算によって空孔および Cr 原子の挙動を解析した。

まず空孔の挙動について MD 計算を行った。初期構造は K-S 界面モデルとし、条件温度 T に昇温した後、z 方向ひずみとして ϵ_z を与えて NVT 一定とした。条件温度は T=900K, 1200K, 1400K とし、ひずみは $\epsilon_z=0.04, 0.06$ とした。時間刻みは 1fs とし、界面付近への空孔の流入を模擬するため、BCC-Fe 第 2 層中の Fe 原子を 10ps ごとに一定割合でランダムに除去することを時間 100ps まで行い、その後 Fe 原子の除去を止めて 100ps の間アニールした。

各条件において、200ps 後の BCC-Fe 第 1 層から第 3 層までの Fe 原子構造を Fig. 4.7-12 に示す。各条件における Fe 原子除去数と、Figs. 4.7-12 から数えた BCC-Fe 各層の空孔位置数を Table 4.4 に示す。BCC-Fe 第 1 層の空孔位置数においては、界面に接する Cr₂₃C₆ 部分の Cr 原子が BCC-Fe 第 1 層に移動したのもあったが、空孔の位置として数えた。

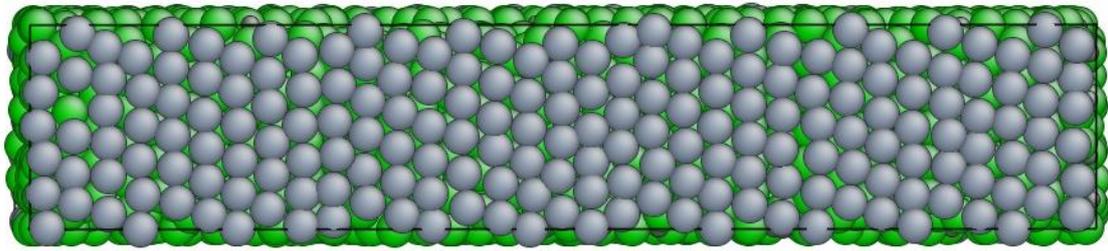
各ひずみ条件において、異なる温度を与えた場合について比較すると、高い温度の条件になるほど、多くの空孔が BCC-Fe 第 1 層(界面内)に移動した。Fig. 4.9 より、温度 T=1200K においては界面に移動した空孔同士の距離が近いことから、クラスタを形成する手前の状態にあるとみられる。また、Fig. 4.11 より、温度 T=1400K においては、導入した空孔のほぼ全てが界面に移動した上、複数のクラスタを形成した。Fe 原子除去数よりも空孔位置数のほうが多くなったため、クラスタが成長したとみられる。したがって、温度が高いほど空孔が BCC-Fe 第 1 層(界面内)に移動し、さらには複数の空孔が集まってクラスタを形成する傾向が強くなることがわかった。

また、各温度条件において異なるひずみを与えた場合について比較すると、ひずみが大きくなるほど、多くの空孔が界面に移動した。Figs. 4.9-10, Figs. 4.11-12 より、温度 T=1200K, 1400K においてはひずみが大きい方がより多くの空孔が集まって大きなクラスタを形成した。したがって、大きなひずみを与えることによっても、より多くの空孔が界面に移動してクラスタを形成する傾向が強くなることがわかった。

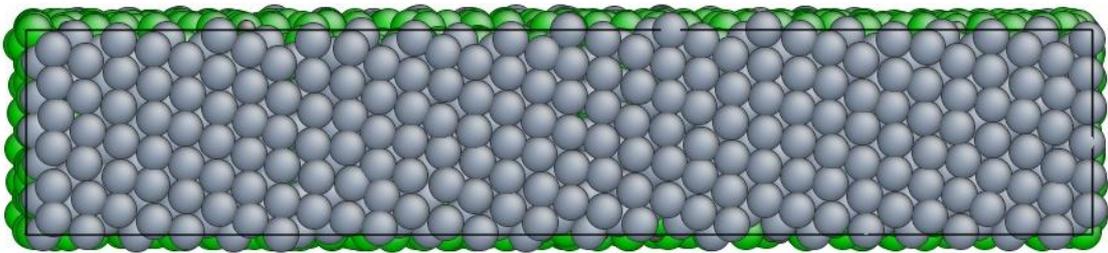
以上により、高い温度と大きなひずみを与えられることで、BCC-Fe 中の空孔は界面への移動が起こりやすくなり、界面へ移動した空孔が集まることでクラスタを形成する挙動が MD 計算によって確認された。このことは、4.1 節で述べた、空孔は界面において空孔生成エネルギーが低下して負となり安定化することとも一致する。

Table 4.4 The number of removed Fe atoms and vacancies at each BCC-Fe layer in MD calculation.

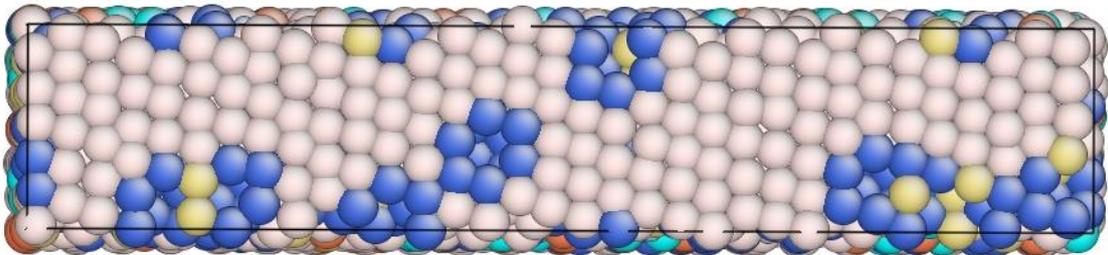
	T=900K		T=1200K		T=1400K	
	$\epsilon_z=0.04$	$\epsilon_z=0.06$	$\epsilon_z=0.04$	$\epsilon_z=0.06$	$\epsilon_z=0.04$	$\epsilon_z=0.06$
Removed Fe	10	10	10	10	9	8
1st layer	1	3	7	8	9	10
2nd layer	0	2	1	2	1	2
3rd layer	9	6	1	0	0	0



(a) First BCC-Fe layer.

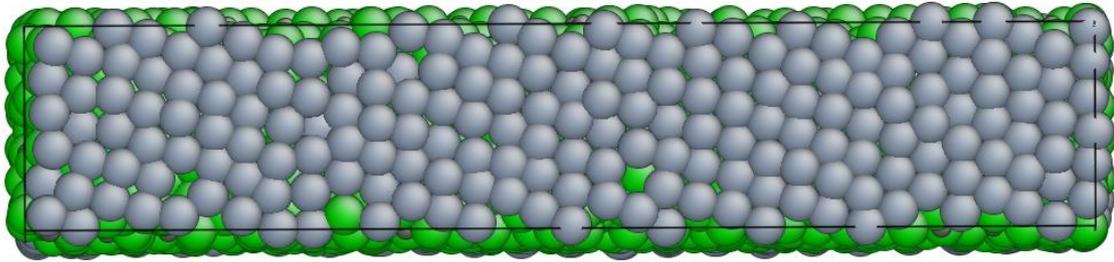


(b) Second BCC-Fe layer.

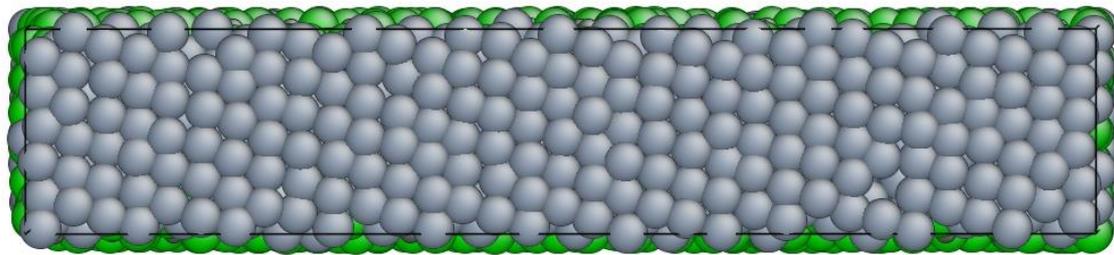


(c) Third BCC-Fe layer. The colors of atoms shows different coordination number.

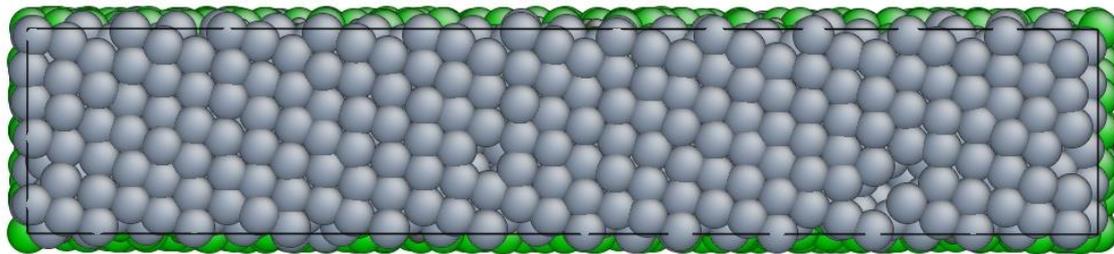
Fig. 4.7 The structure of each layer from the interface at 200ps in the condition of $T=900\text{K}$, $\epsilon_z=0.04$. A gray and green ball shows an atom of Fe and Cr, respectively.



(a) First BCC-Fe layer.

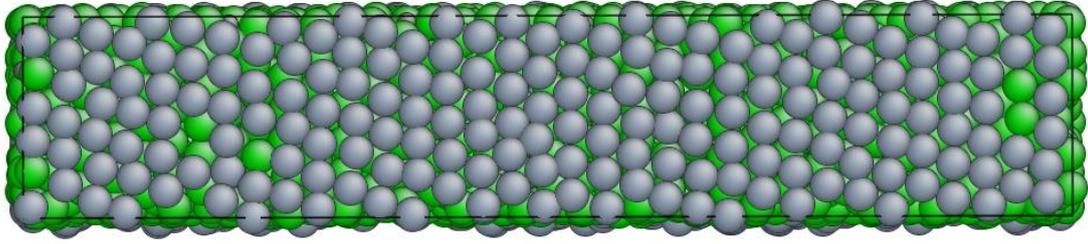


(b) Second BCC-Fe layer.

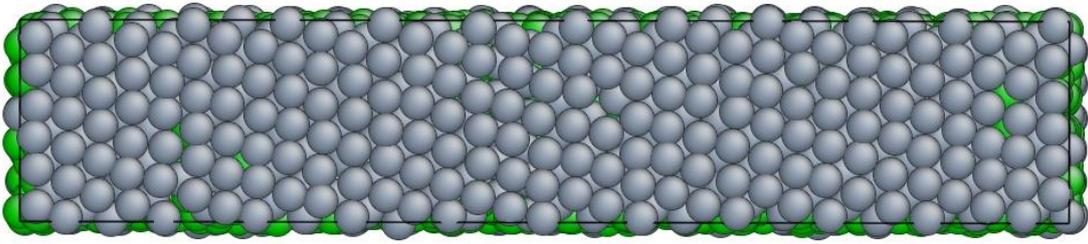


(c) Third BCC-Fe layer.

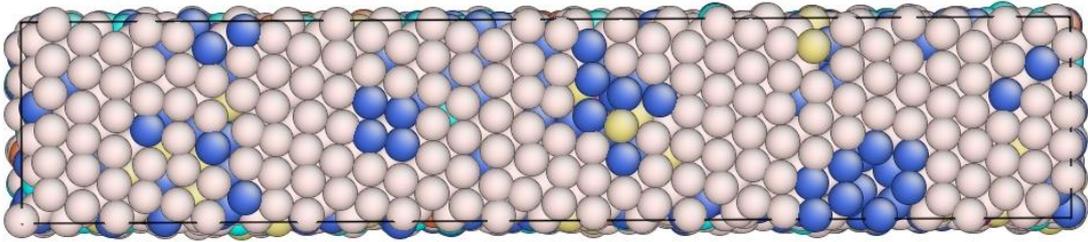
Fig. 4.8 The structure of each layer from the interface at 200ps in the condition of $T=900\text{K}$, $\epsilon_z=0.06$.



(a) First BCC-Fe layer.

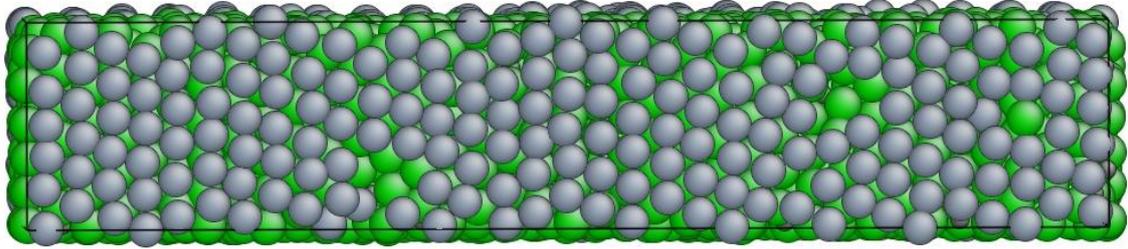


(b) Second BCC-Fe layer.

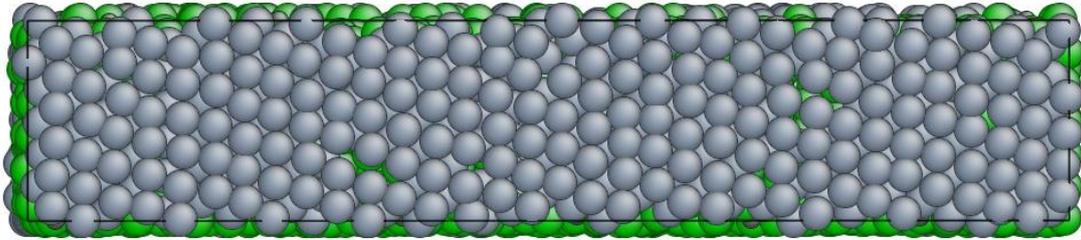


(c) Third BCC-Fe layer. The colors of atoms shows different coordination number.

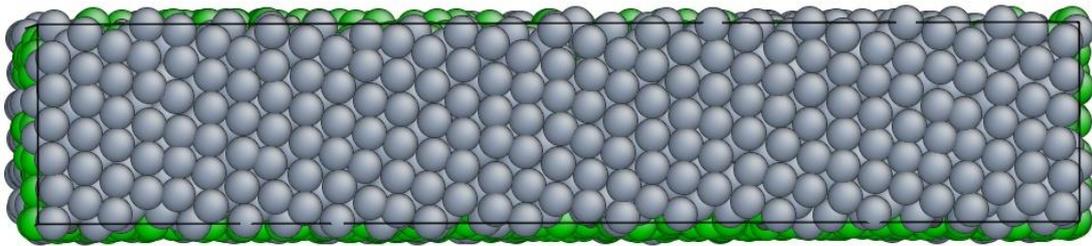
Fig. 4.9 The structure of each layer from the interface at 200ps in the condition of $T=1200\text{K}$, $\epsilon_z=0.04$.



(a) First BCC-Fe layer.

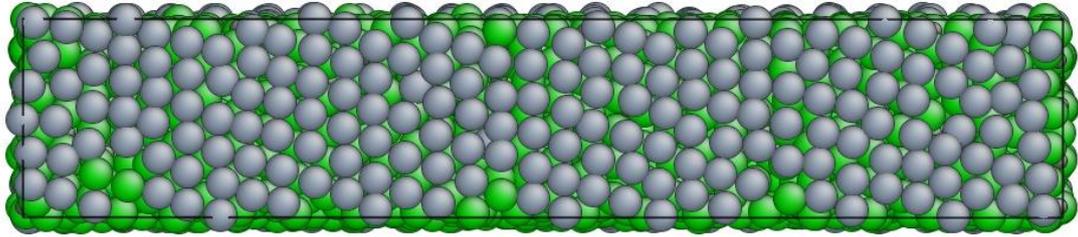


(b) Second BCC-Fe layer.

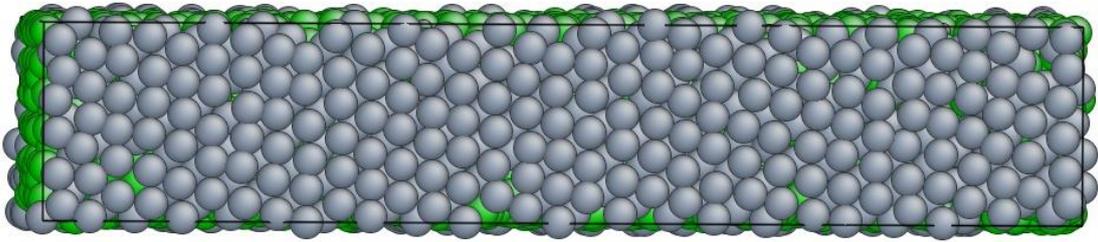


(c) Third BCC-Fe layer.

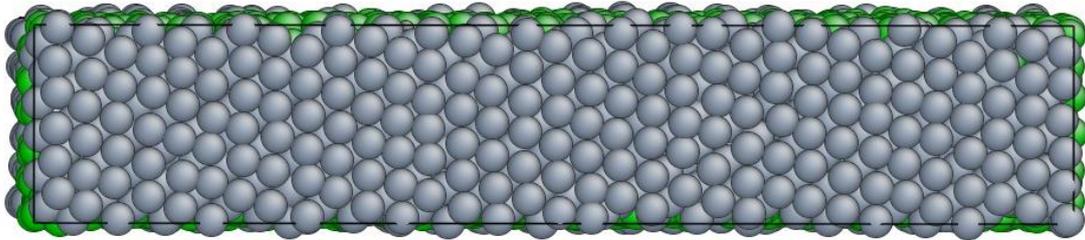
Fig. 4.10 The structure of each layer from the interface at 200ps in the condition of $T=1200\text{K}$, $\epsilon_z=0.06$.



(a) First BCC-Fe layer.

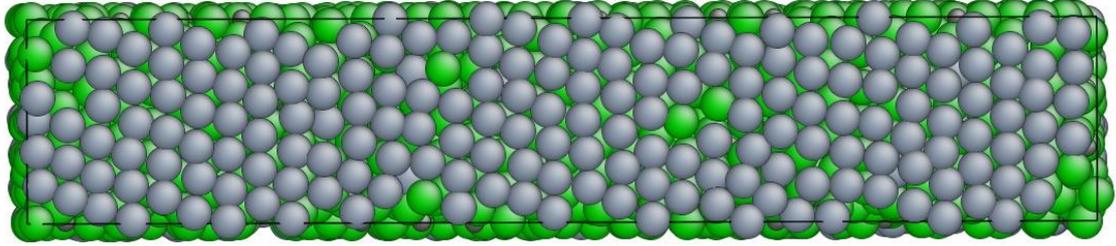


(b) Second BCC-Fe layer.

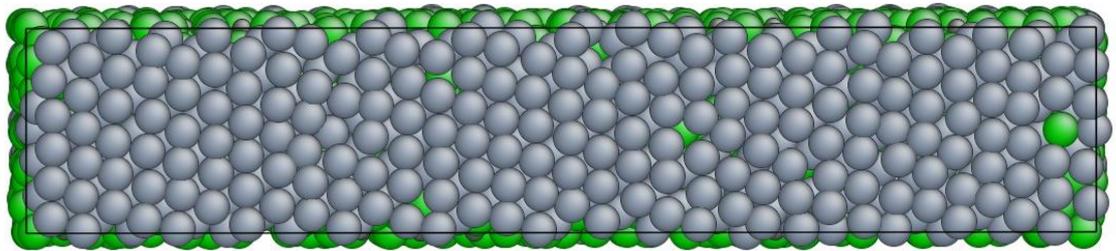


(c) Third BCC-Fe layer.

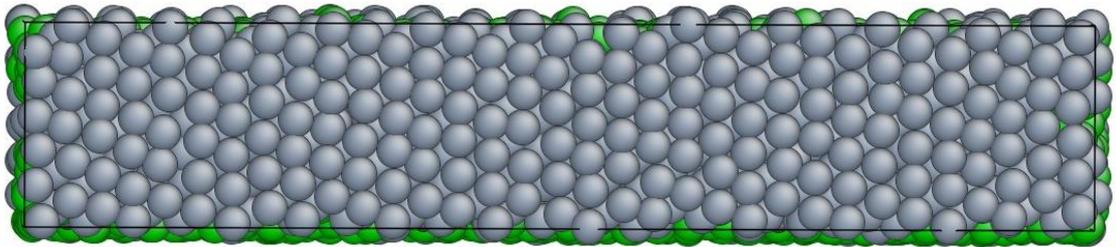
Fig.4.11 The structure of each layer from the interface at 200ps in the condition of $T=1400\text{K}$, $\epsilon_z=0.04$.



(a) First BCC-Fe layer.



(b) Second BCC-Fe layer.



(c) Third BCC-Fe layer.

Fig. 4.12 The structure of each layer from the interface at 200ps in the condition of $T=1400\text{K}$, $\epsilon_z=0.06$.

Cr 原子の挙動をみるための MD 計算を行った。K-S 界面モデルの BCC-Fe 第 1 層において、Cr 原子の欠陥生成エネルギーが負となる位置の空孔を導入(その位置にある Fe 原子を除去)し、その付近に Cr 原子を導入(Fe 原子を Cr 原子に置換)したモデルを初期構造とした。このような初期配置としたのは、Cr 原子が BCC-Fe 第 1 層(界面内)へ移動する経路をあらかじめ確保するためである。導入した空孔および Cr 原子を Fig. 4.13 に示す。条件温度 T に昇温した後、z 方向ひずみとして ϵ_z を与えて NVT 一定とした。条件温度は T=900K, 1200K, 1400K とし、ひずみは $\epsilon_z=0.06$ とした。時間刻みは 1fs として、界面付近への空孔の流入を模擬するため、BCC-Fe 第 1 層中の Fe 原子を 10ps ごとに一定割合でランダムに除去することを時間 100ps まで行い、その後 Fe 原子の除去を止めて 100ps の間アニールした。

各時間における Cr 原子の位置について、T=900K の場合を Fig. 4.14 に、T=1200K の場合を Figs. 4.15-16 に、T=1400K の場合を Fig. 4.17 に示す。T=900K では Cr 原子の界面内への移動は見られなかった。また、BCC-Fe 第 1 層にランダムに導入した空孔が Cr 原子付近に集まり、比較的大きな空孔クラスタを形成していた。T=1200K では、時間 1~4 psec の間に Cr 原子が BCC-Fe 第 1 層に移動した後、BCC-Fe 第 2 層に戻ってくる挙動が見られ、時間 67~69 psec の間には Cr 原子が BCC-Fe 第 3 層へ移動する挙動が見られた。Fig. 4.16(c)より、BCC-Fe 第 2 層に存在する Cr 原子の配置が初期状態の配置から変わっているため、Cr 原子は BCC-Fe 第 2 層中を比較的容易に移動していたことがわかる。T=1400K の場合にも、BCC-Fe 第 2 層の Cr 原子が BCC-Fe 第 1 層に移動する挙動が見られた。

以上により、高い温度条件によって Cr 原子の界面内への移動が見られるようになることが確認された。また、空孔は Cr 原子の周辺に集まり、Cr 原子の拡散を媒介する傾向や空孔同士でクラスタを形成する傾向があることも確認された。

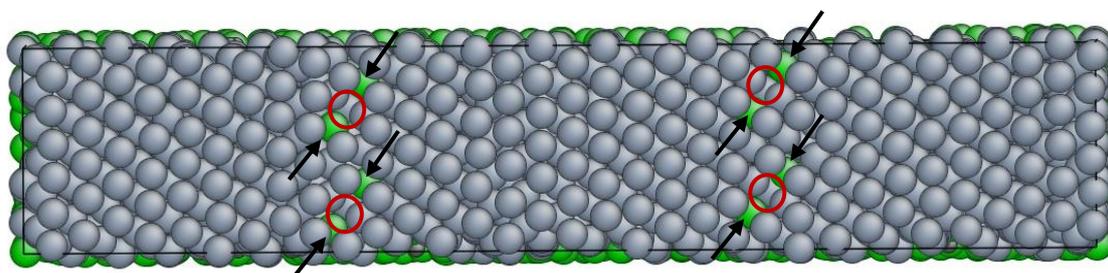
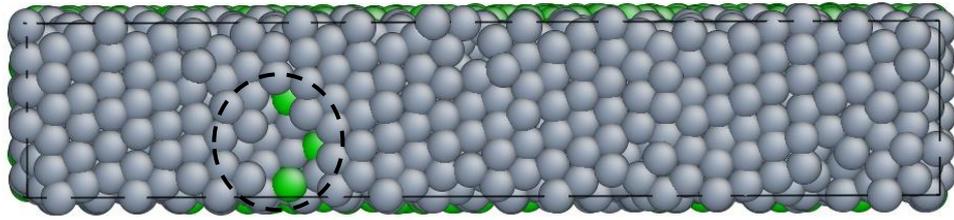
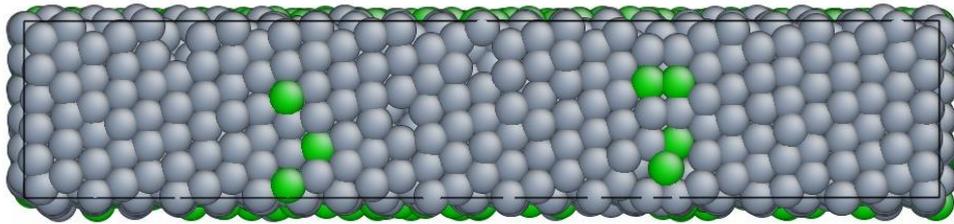


Fig. 4.13 The initial positions of vacancies and Cr atoms. A gray and green ball shows an atom of Fe and Cr, respectively. The red circles indicate the positions of vacancies introduced in the first layer of BCC-Fe. The black arrows indicate the Cr atoms displaced in the second layer of BCC-Fe.

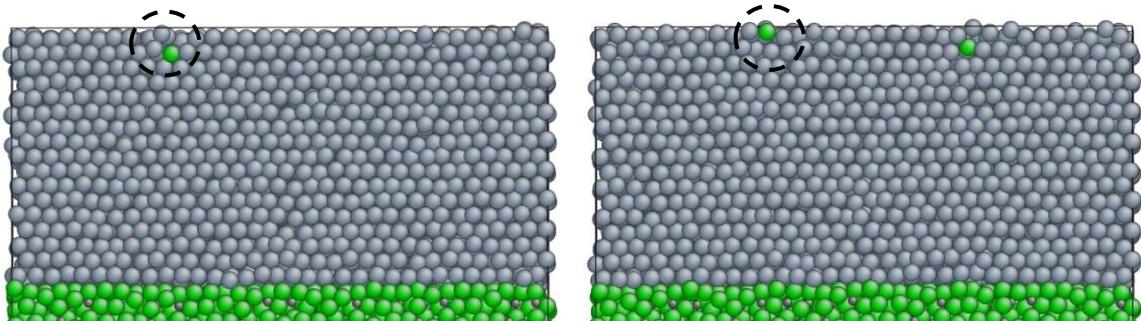


(a) First BCC-Fe layer.



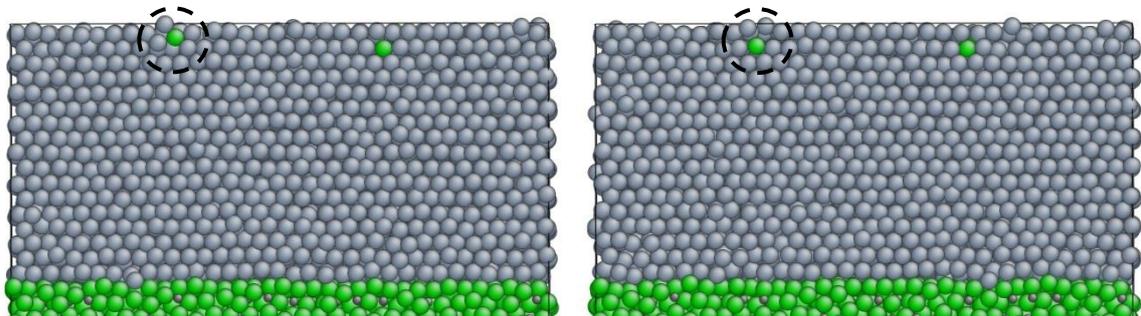
(b) Second BCC-Fe layer.

Fig. 4.14 The positions of Cr and Fe atoms at 200 psec in the condition of $T=900\text{K}$, $\epsilon_z=0.06$. The dashed circle indicates a cluster of vacancies.



(a) At 1 psec.

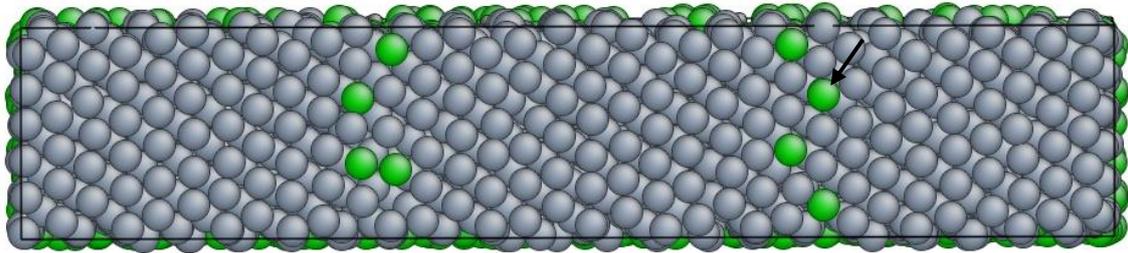
(b) At 2 psec.



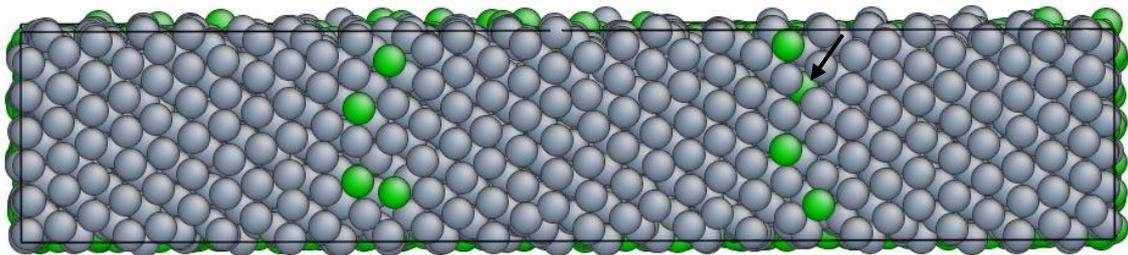
(c) At 3 psec.

(d) At 4 psec.

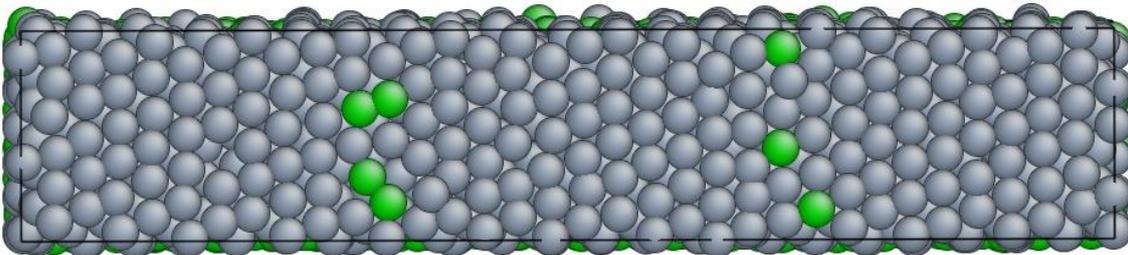
Fig. 4.15 The positions of Cr atoms for four picoseconds in the condition of $T=1200\text{K}$, $\epsilon_z=0.06$. The dashed circles indicate Cr migration.



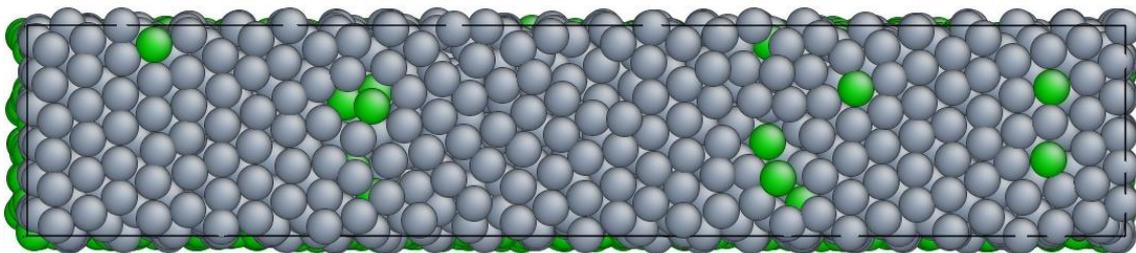
(a) Second BCC-Fe layer at 67 psec.



(b) Second BCC-Fe layer at 69 psec.

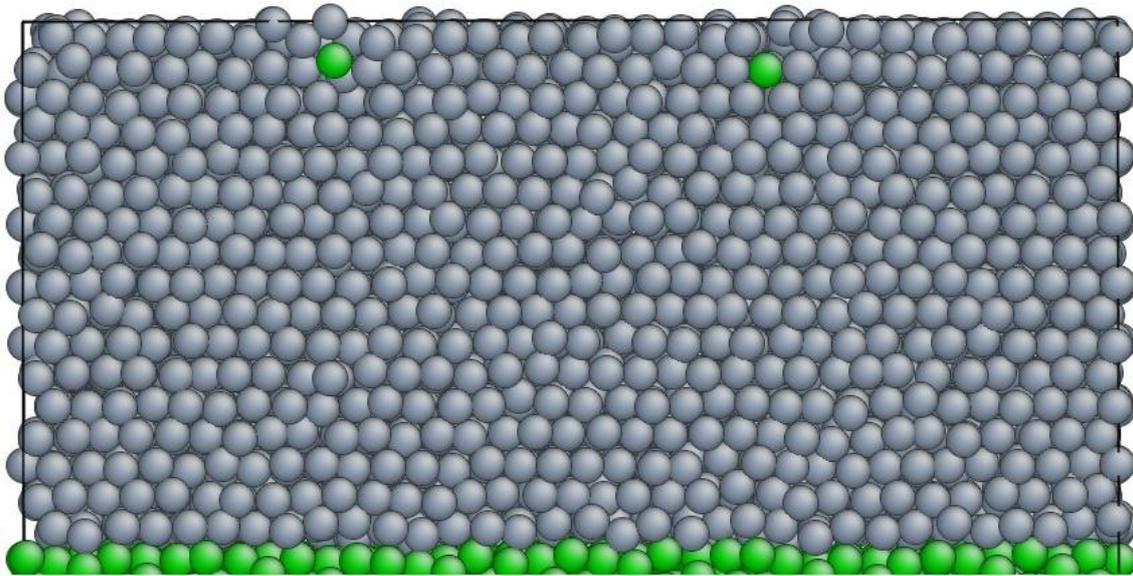


(c) Second BCC-Fe layer at 200 psec.

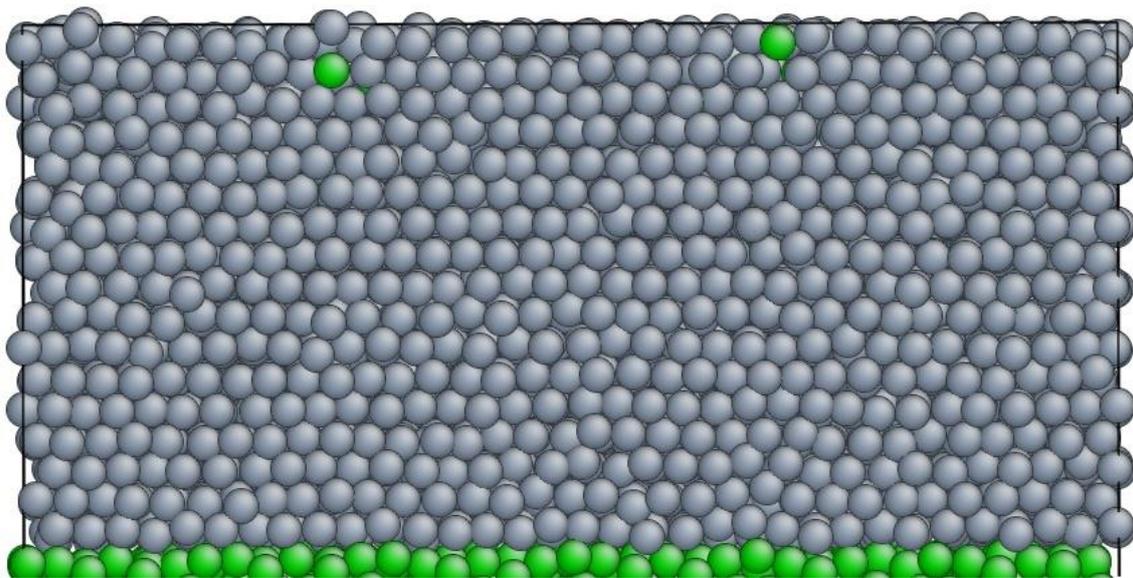


(d) First BCC-Fe layer at 200 psec.

Fig. 4.16 The positions of Cr and Fe atoms in the condition of $T=1200\text{K}$, $\epsilon_z=0.06$. The black arrows indicate a Cr atom migrating from the second layer to the third layer.



(a) At 48 psec.



(b) At 49 psec.

Fig. 4.17 The positions of Cr atoms in the condition of $T=1400\text{K}$, $\epsilon_z=0.06$.

第5章 Fe 粒界における空孔および Cr 拡散

5.1 空孔および Cr 原子の安定位置の評価

5.1.1 解析モデル

解析対象の BCC-Fe 粒界として、 $\Sigma 3(111)(110)$ 粒界を選択した。これは、粒界のみの解析モデルで高温条件の MD 計算を行うと、粒界が崩れてしまう現象が起こり、粒界がクロム炭化物界面に接していると MD 計算中でもある程度粒界が維持されるため、K-S 界面と共存することのできる粒界方位関係が必要となるからである。

$\Sigma 3$ 粒界の解析モデル図を Fig. 5.1 に示す。粒界モデルは、3000Fe 原子によって構成され、xyz の 3 方向に設定される周期境界条件によって、x 方向と y 方向に連続となるようにして、z 方向に粒界が繰り返し現れるようにした。粒界モデル内には粒界が 2 面存在している。セルサイズは、 $35.12\text{\AA} \times 20.28\text{\AA} \times 49.98\text{\AA}$ である。

安定位置の評価と経路解析は 0K 付近の温度で解析を行うため、途中で粒界が崩れることがない。そのため、原子数が少なく済む粒界モデルを用いた。粒界モデルにおいて、粒界付近の一部の Fe 原子は 11 配位となっており、粒界付近の原子配置は粒界の方位関係によって特異的となる。

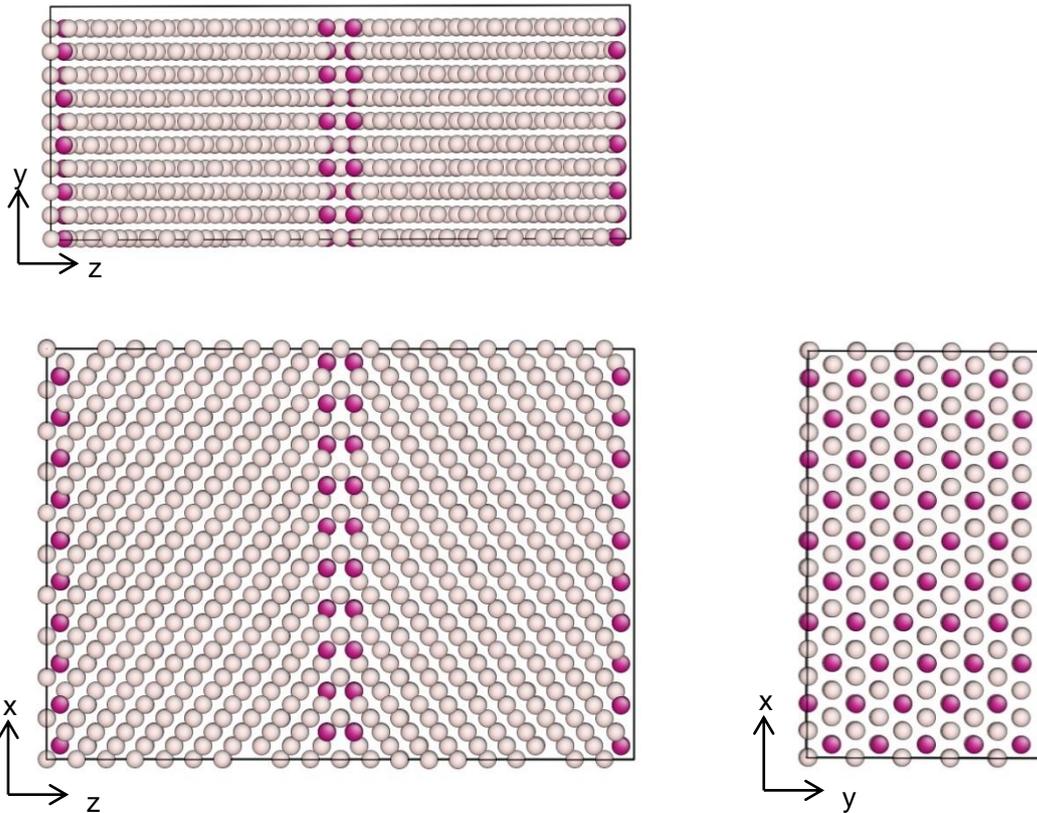


Fig. 5.1 The initial structure of $\Sigma 3$ grain boundary model. A red ball shows an 11 coordinate atom. (An atom of BCC is 14 coordinate.)

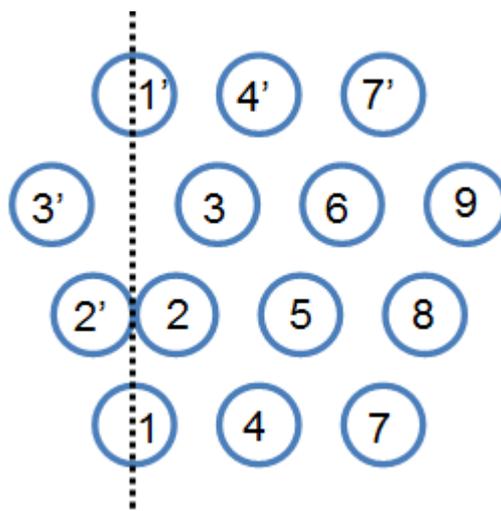


Fig. 5.2 The positions of Fe atoms in the $\Sigma 3$ grain boundary (GB) model. A dotted line indicates GB.

5.1.2 計算方法

$\Sigma 3$ 粒界における空孔および Cr の安定性を評価するため、粒界モデルの粒界付近に位置する Fe 原子 1 個を空孔または Cr 原子 1 個に置換し、空孔または Cr 原子を導入する位置ごとに MD 計算によってポテンシャルエネルギーを求めた。

$\Sigma 3$ 粒界モデルにおいては、粒界付近の Fe 原子も周期的な位置に存在するため、最小単位を抜き出して原子位置に番号をつけた。Fig. 5.2 に示す 1~9 番の位置が周期的配置の最小単位であり、1'~4'番と 7'番はそれぞれ 1~4 番と 7 番の周期的な位置、または粒界に関して対称的な位置にあることを表す。Fig. 5.2 の 1~9 番の計 9 箇所が存在する Fe 原子を空孔および Cr 原子に置換する対象とした。

MD 計算においては、まず温度 1.0K、xyz の 3 方向の圧力 0 bars の NPT アンサンブルによって大まかな緩和状態にした後、CG 法によるエネルギー最小化を行った。Table 5.1 に計算条件を示す。MD 計算には LAMMPS[18]を用いた。

また、バルク BCC-Fe 中の Fe 原子 1 個を空孔または Cr 原子 1 個に置換した場合のポテンシャルエネルギーを求めるため、粒界モデルの BCC-Fe 中央部の Fe 原子を空孔または Cr 原子に置換したモデルを使って、同様の MD 計算によってポテンシャルエネルギーを求めた。

Table 5.1 Condition in MD calculation of potential energy

Model (Constituent elements)	K-S interface model (Fe / Cr / C)
Interatomic potential	Tersoff type for Fe-Cr-C system[16]
Boundary condition	Periodic in xyz direction
Timestep size	0.5 fs
Ensemble	NPT ensemble
Temperature	1.0K
Pressure	0 bars
Number of total steps	About 7000 steps
Energy minimization style	CG

5.1.3 欠陥生成エネルギーの比較

$\Sigma 3$ 粒界モデルの粒界付近の Fe 原子 1 個を空孔 1 個に置換した場合のポテンシャルエネルギー $E_{\Sigma 3, vacancy}$ と、バルク BCC-Fe 中の Fe 原子 1 個を空孔に置換した場合のポテンシャルエネルギー $E_{bulk, vacancy}$ を、空孔を導入する位置ごとにそれぞれ求め、空孔生成エネルギー $\Delta E_{vacancy}$ を計算した。Fe 原子 1 個を Cr 原子 1 個に置換する場合についても同様にして、欠陥生成エネルギー ΔE_{Cr} を計算した。

$$\Delta E_{vacancy} = E_{\Sigma 3, vacancy} - E_{bulk, vacancy} \quad (5.1)$$

$$\Delta E_{Cr} = E_{\Sigma 3, Cr} - E_{bulk, Cr} \quad (5.2)$$

その結果を Fig. 5.3 に示す。横軸の原子位置は、Fig. 5.2 で示した番号に対応する。

空孔の場合、2 番と 3 番の位置で著しく ΔE が低下し、粒界に近い位置で安定となる傾向が見られた。一方、Cr 原子の場合は、空孔に比べて ΔE の低下がほとんど見られず、ほぼ全ての位置で $\Delta E > 0$ となるため、粒界付近では不安定となることがわかった。同じ原子位置において、空孔と Cr 原子の欠陥生成エネルギーを比較しても、空孔よりも Cr 原子が安定となる位置は見つからなかった。

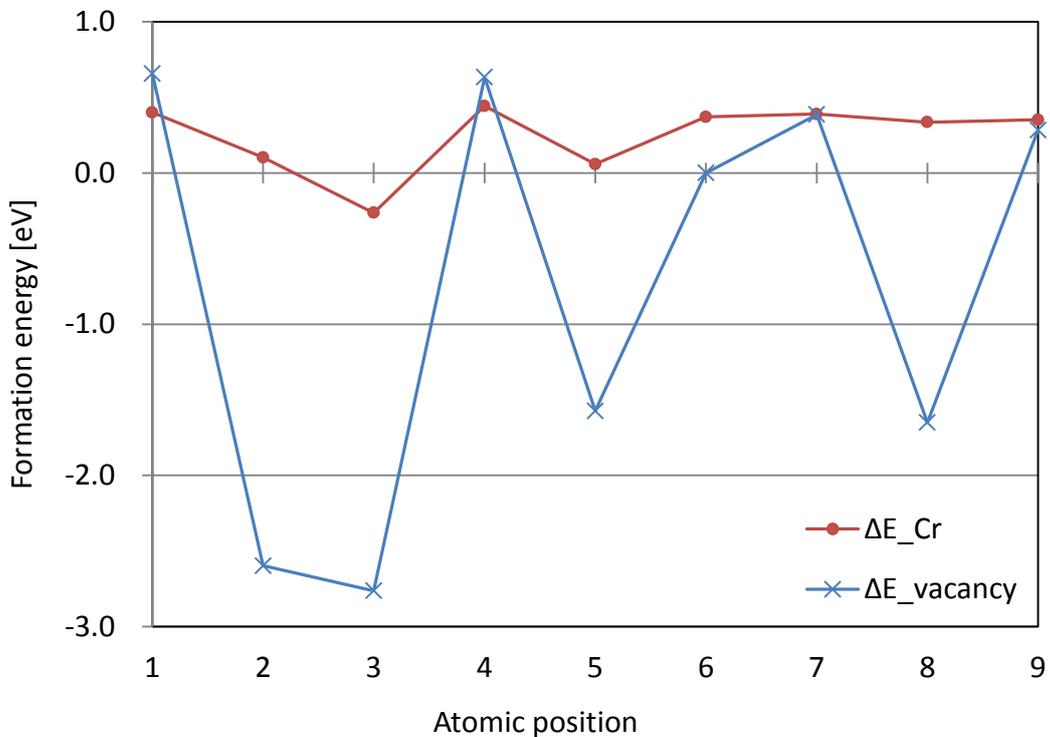


Fig. 5.3 The defect formation energy ΔE of a vacancy or a Cr atom at the $\Sigma 3$ GB.

5.2 空孔および Cr 原子の拡散経路解析

空孔および Cr 原子の粒界付近における挙動を調べるため、粒界近傍における空孔および Cr 原子の移動経路について、NEB 法による経路解析を行い、空孔および Cr 原子が移動する際に必要となる活性化エネルギーを求めた。

5.2.1 経路の抽出

欠陥生成エネルギーの結果から、空孔および Cr 原子が ΔE の低下する方向に移動する経路について NEB 法による経路解析を行った。空孔は、周辺の第一近接位置から 2 番, 3 番, 5 番のそれぞれの位置に移動する経路について調べた。Cr 原子は、周辺の第一近接位置から 3 番の位置に移動する経路について調べた。いずれの経路も、空孔または Cr 原子が安定となる位置に向かって移動する経路となるように選んだ。

5.2.2 計算方法

4.2.2 項と同様にして、空孔および Cr 原子を導入したモデルに対して MD 計算によって構造緩和を行い、初期状態と最終状態を用意した。NEB 計算についても同様に、LAMMPS[18] 内の機能を用いて行った。時間刻みは 0.5fs とした。

5.2.3 解析結果

空孔の移動経路として、 $2 \rightarrow 3$, $6 \rightarrow 3$, $1' \rightarrow 3$, $4' \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 2$, $5 \rightarrow 2$, $4 \rightarrow 5$, $6 \rightarrow 5$, $8 \rightarrow 5$ の 9 経路について NEB 計算を行った。空孔生成エネルギーが増加する位置への移動や、対称位置への移動は除外した。空孔に関する各移動経路における反応経路とエネルギーの関係を Fig. 5.4 に示し、活性化エネルギーを Table 5.2 に示す。結果、空孔が 2 番, 3 番, 5 番の位置に移動する経路の活性化エネルギーは 0.395eV 以下と小さい値となり、空孔は空孔生成エネルギーの小さい位置への移動が容易であることがわかった。とくに 2 番と 3 番の位置は粒界に接する位置のため、空孔は粒界に集まる傾向が強いといえる。

全ての経路において初期状態に比べて最終状態のエネルギーが低下したのは、これらの経路が空孔生成エネルギーの低下する方向の移動経路であることによる。また、 $8 \rightarrow 5$ の移動経路については、初期状態の緩和計算中に $8 \rightarrow 5$ の空孔移動が見られた。

Cr 原子の移動経路として、 $2 \rightarrow 3$, $6 \rightarrow 3$, $1' \rightarrow 3$, $3' \rightarrow 3$, $4' \rightarrow 3$ の 5 経路について NEB 計算を行った。例えば、経路 $2 \rightarrow 3$ の NEB 計算においては、初期状態で Cr 原子が 2 番位置、空孔が

3番位置に存在し、最終状態でCr原子が3番位置、空孔が2番位置に存在することになる。Cr原子に関する各移動経路における反応経路とエネルギーの関係を Fig. 5.5 に示し、活性化エネルギーを Table 5.3 に示す。結果、活性化エネルギーは経路 2→3 で 0.618eV、経路 6→3, 1'→3, 4'→3 でおよそ 2.7eV 以上となった。Cr原子の移動には空孔の媒介が必要であり、例えば経路 2→3 では、初期状態において空孔が3番位置に存在することとなる。Cr原子が3番位置へ移動する経路においては、空孔は逆に3番位置から離れることとなり、それは空孔生成エネルギーの増加をもたらす。Cr原子の移動経路 6→3, 1'→3, 4'→3 では空孔生成エネルギーの増加分が大きく、活性化エネルギーも大きな値をとった。そのため、これらの経路は空孔の影響によって不安定方向の移動経路となるといえる。Cr原子の移動経路 2→3 は、空孔の移動が経路 3→2 となり、空孔生成エネルギーの増加分が小さいことから活性化エネルギーも比較的小さい値をとったと考えられる。経路 3'→3 は対称位置への移動であるが、活性化エネルギーが 2.27eV となるため移動は起こりにくいと考えられる。

以上により、Cr原子については、経路 2→3 に見られるような粒界近傍での拡散が限定的に起こると考えられる。

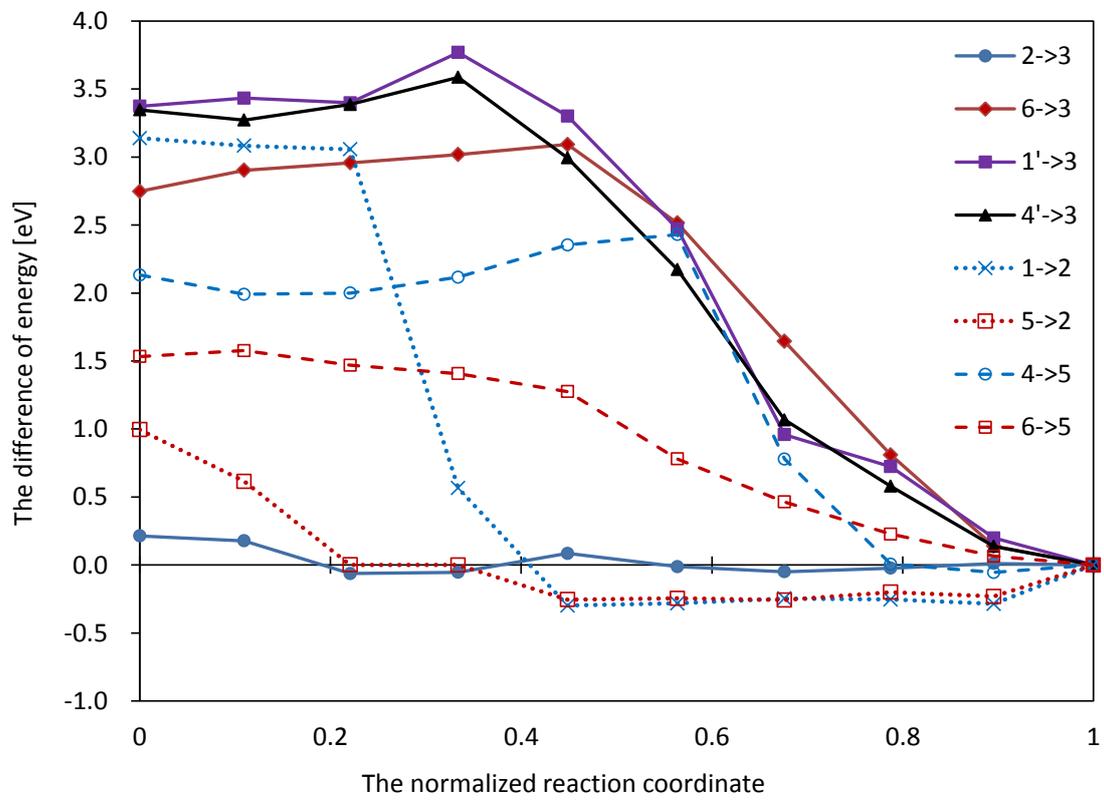


Fig. 5.4 The difference of potential energy from the final state.

Table 5.2 Activation energy of each migration path of a vacancy .

Migration path	Activation energy [eV]	Reverse Activation energy [eV]
2→3	0.000	0.214
6→3	0.344	3.091
1'→3	0.395	3.769
4'→3	0.239	3.586
1→2	0.000	3.139
5→2	0.000	0.995
4→5	0.297	2.429
6→5	0.044	1.577

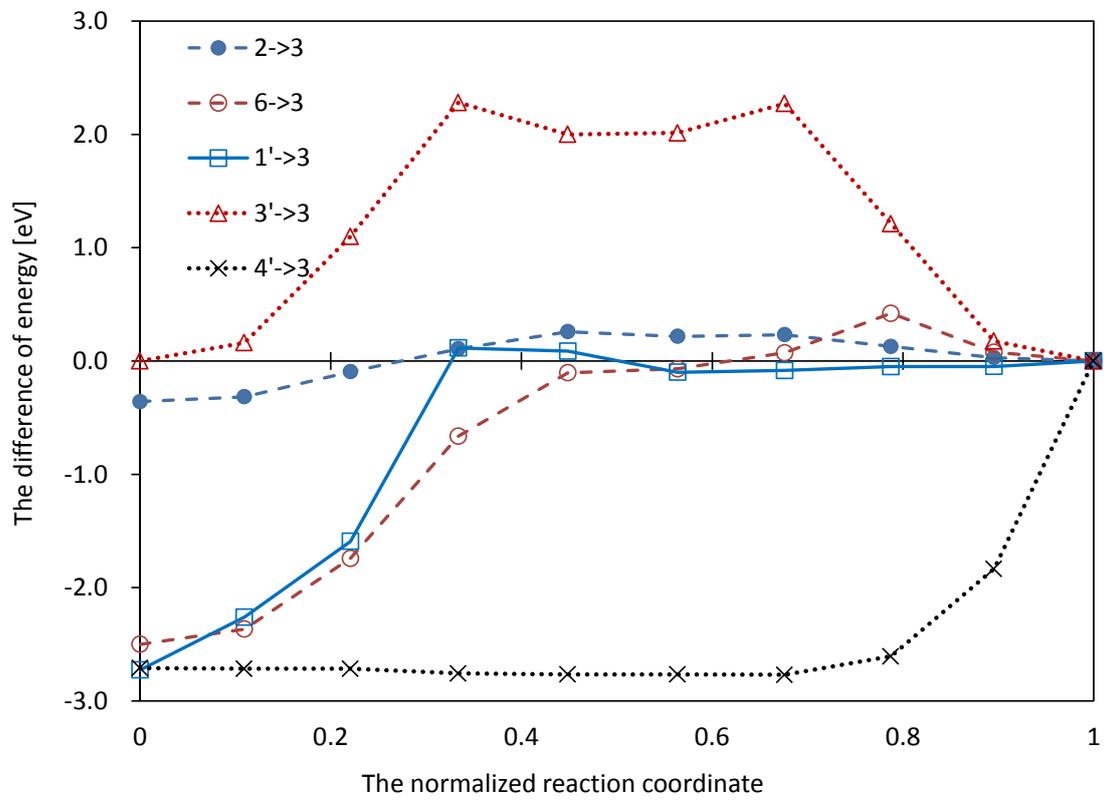


Fig. 5.5 The difference of potential energy from the final state.

Table 5.3 Activation energy of each migration path of Cr.

Migration path	Activation energy [eV]	Reverse Activation energy [eV]
2→3	0.618	0.259
6→3	2.920	0.421
1'→3	2.842	0.115
3'→3	2.272	2.272
4'→3	2.709	0.000

5.3 MD による拡散計算

解析モデルとして界面-粒界モデルを用いた。粒界のみのモデルは温度を上昇させると MD 計算中に粒界が崩れ、全体が元の BCC-Fe 構造になってしまうが、粒界が Cr_{23}C_6 界面に接している場合には、MD 計算中にある程度粒界が維持される。そのため、一つの解析モデルに界面と粒界の両方を含む構造を選んだ。

解析モデル図を Fig. 5.6 に示す。初期構造は BCC-Fe Σ 3粒界中に Cr_{23}C_6 が埋め込まれた 33264Fe 原子, 14592Cr 原子, 3456C 原子からなる構造とし, xyz の 3 方向に周期境界条件を設定した。基本セル z 方向下面と z 方向中央部の x-y 面に Σ 3 粒界を形成した。X 方向中央部 y-z 面全面に Cr_{23}C_6 を配置し, 周期境界条件により, y 方向と z 方向に連続となるようにして, x-y 面では BCC-Fe に接するようにした。

Σ 3 粒界近傍における空孔の挙動を MD 計算によって解析した。条件温度 T に昇温した後, z 方向ひずみとして ϵ_z を与えて NVT 一定とした。粒界のボイド発生に関して, 粒界の垂直応力が重要であると考えられている[20]。例えば, 熊谷によって行われた粒界と界面における空孔成長解析の計算[21]で粒界垂直方向にひずみを付加する方法をとっている。そのため, 今回の MD 計算においても粒界垂直方向にひずみを与えた。

条件温度は $T=600\text{K}$, 900K とし, ひずみは $\epsilon_z=0.04$, 0.06 とした。時間刻みは 1fs として, 空孔の流入を模擬するため, Fe 原子を 10ps ごとに一定割合でランダムに除去することを時間 100ps まで行い, その後 Fe 原子の除去を止めて 100ps の間アニールした。平均二乗変位 (mean square displacement, MSD) を求めることで, 各条件における拡散を比較した。

各条件における MSD の結果を Fig. 5.7 に示す。時間に対する MSD の傾きは, 拡散係数と比例の関係がある。時間 0~100psec, 時間 100~200psec, 時間 0~200psec の全体のそれぞれの範囲において, 最小二乗法の直線近似によって求めた MSD の傾きの値を Table 5.4 に示す。

$T=900\text{K}$ では, 時間に対して MSD が増加し, 空孔の拡散が起こった。大きなひずみを与えた場合, MSD の傾きが大きくなった。 Cr_{23}C_6 部分において原子の移動は見られず, BCC-Fe 原子が拡散したことから, ひずみ負荷により BCC-Fe 中の空孔拡散が促進されたと考えられる。一方, $T=600\text{K}$ では, 空孔の導入を行った時間 0~100psec において MSD の増加が見られたものの, 空孔の導入しなかった時間 100~200psec においては MSD の増加が見られなかった。空孔が導入された直後は拡散が起こったものの, それ以降は拡散がほとんど起こらなかったと考えられる。 $T=600\text{K}$ での時間 0~100psec における MSD の傾きは, 同じひずみ条件の $T=900\text{K}$ の場合と比較して, 小さくなった。よって, 高い温度を与えることでも BCC-Fe 中の空孔拡散が促進される

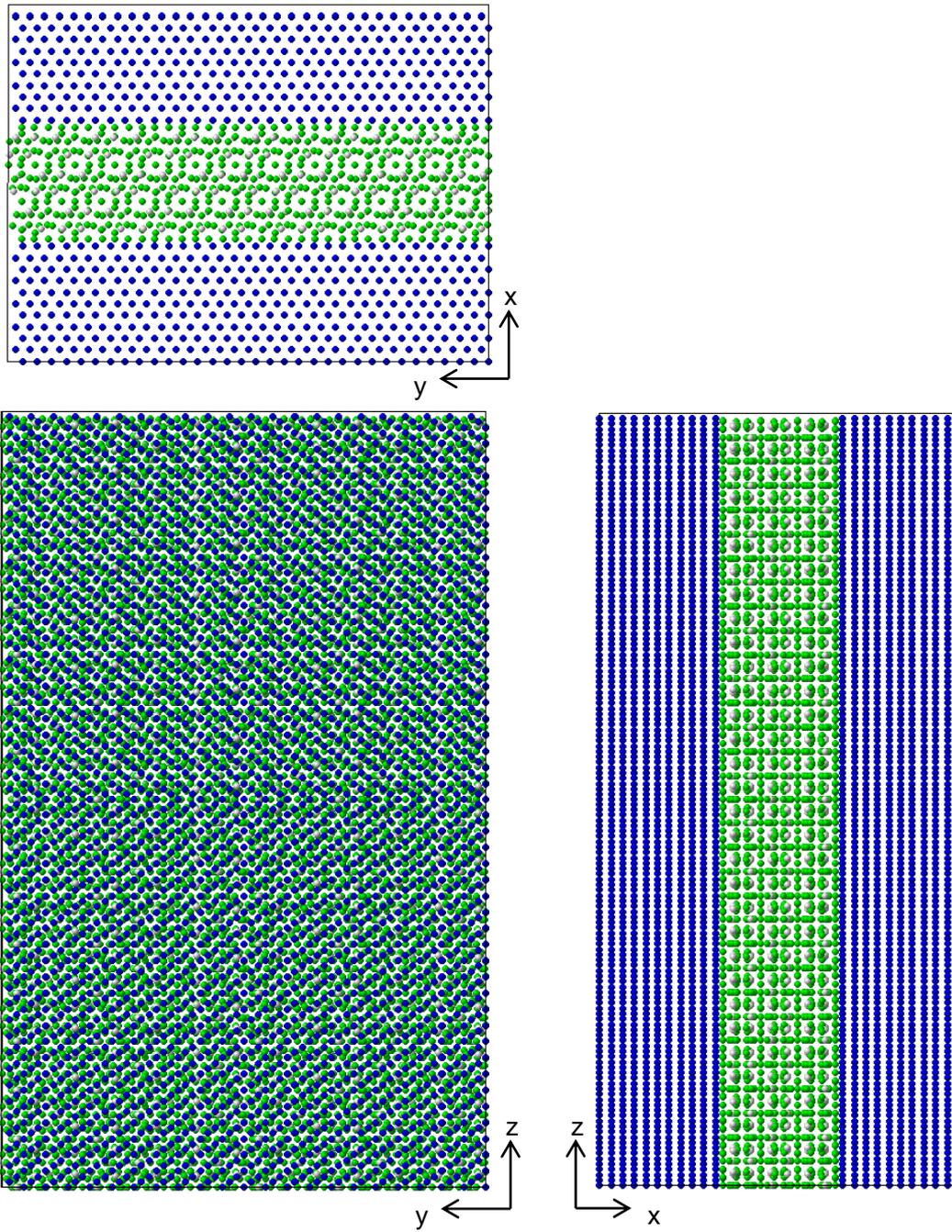


Fig. 5.6 The initial structure of $\Sigma 3/\text{Cr}_{23}\text{C}_6(\text{K-S})$ interface model. A blue, green, and white ball shows an atom of Fe, Cr, and C, respectively.

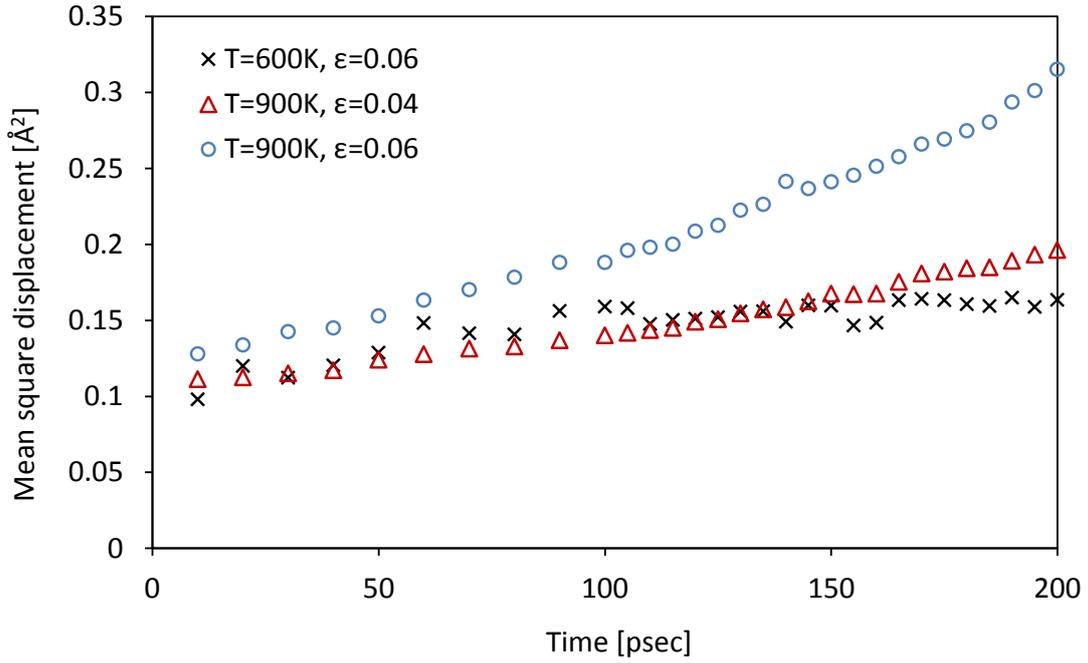


Fig. 5.7 MSD of atoms in $\Sigma 3/\text{Cr}_{23}\text{C}_6(\text{K-S})$ interface model at T=600K, 900K.

Table 5.4 The slope of the mean squared displacement (MSD) versus time [$\text{\AA}^2/\text{psec}$]. The linear approximation by the least-square method is applied.

Time range [psec]	T=600K		T=900K	
	$\epsilon_z=0.06$	$\epsilon_z=0.04$	$\epsilon_z=0.04$	$\epsilon_z=0.06$
0~100	6.4×10^{-4}	3.4×10^{-4}	7.5×10^{-4}	7.5×10^{-4}
100~200	1.1×10^{-4}	5.8×10^{-4}	1.2×10^{-3}	1.2×10^{-3}
Total	2.6×10^{-4}	4.6×10^{-4}	9.4×10^{-4}	9.4×10^{-4}

第6章 結論と展望

6.1 結論

本研究では、 Cr_{23}C_6 の析出に必要となる空孔とCrの拡散挙動を原子レベルで明らかにすることを目的として、 $\text{BCC-Fe/Cr}_{23}\text{C}_6$ 界面と $\text{BCC-Fe}\Sigma 3$ 粒界の近傍における空孔およびCr原子について、拡散経路解析と拡散を模擬するMD計算を行った。

実験で観察された $\text{BCC-Fe/Cr}_{23}\text{C}_6$ 界面であるN-W, K-S, Pitschの方位関係の各モデルと、MD計算によって選定されたK-Yモデルについて、界面エネルギーによる安定性評価を行った。また、同界面方位における異なる原子配置について、安定構造の探索を行った。結果、観察実験の結果に基づく界面方位について、エネルギー的に最安定となる構造が見つかり、K-Sモデルが最安定構造となった。

K-S界面と $\text{BCC-Fe}\Sigma 3$ 粒界の近傍における空孔及びCr原子について、MD計算によって存在位置ごとの欠陥生成エネルギーを求め、安定位置の評価を行った。また、NEB計算によって、隣接位置に対する移動経路の活性化エネルギーを求め、拡散経路の評価を行った。K-S界面では、空孔が界面に集まりやすく、Cr原子は界面内で安定となる位置が限定的に存在し、その位置のCr原子を起点として界面外から界面内への移動が起こりやすくなることが示唆された。 $\Sigma 3$ 粒界では、空孔が粒界に集まり、Cr原子が粒界内を限定的に拡散する可能性を指摘した。

さらにK-S界面と $\text{BCC-Fe}\Sigma 3$ 粒界の近傍における空孔およびCr原子の拡散現象について、MD計算によって空孔およびCr原子の挙動を調べた。K-S界面では、高温、高ひずみ(高応力)となることで、 BCC-Fe 中の空孔が界面に移動し、複数の空孔が互いに集まることでクラスタを形成し、さらにはクラスタが大きく成長する傾向が見られた。空孔が界面に集まる挙動については、空孔は界面において欠陥生成エネルギーが負となり安定化するという結果とも一致するものである。また、 $\Sigma 3$ 粒界においても、高温、高ひずみ(高応力)を与えることによって BCC-Fe 中の空孔拡散が促進される傾向が見られ、空孔が粒界付近に集まる挙動が確認された。

6.2 課題と展望

課題

本研究によって、クロム炭化物界面および Fe 粒界近傍の空孔が界面や粒界に集まる挙動を示唆した。しかし Cr 原子については、様々な温度条件や応力(ひずみ)条件下において、界面や粒界付近の存在安定性評価を行う必要がある。また、Cr 原子の拡散を模擬する MD 計算においては、Cr 原子の移動が空孔に比べて少ないため、Cr 原子の拡散現象を捉えるには長時間の計算を要する。そのため、長い時間スケールを扱うことのできる加速 MD 法などの適用が必要になると考えられる。

また、BCC-Fe Σ 3 粒界を MD で扱う場合に、温度を上げると解析モデル内の粒界部分が崩れ、他の粒界と合体して全体が BCC-Fe の構造になってしまう現象(粒界がなくなる)がみられた。本研究では、粒界と界面が共存する構造を解析モデルとして採用することで、粒界部分がなくなる状態でも MD 計算を行うことができたが、それでも粒界の歪みは起こっていた。MD 計算中に粒界を保つ方法についても、検討が必要である。また、界面-粒界モデルの使用は、界面の現象と粒界の現象を同時に追うことができる利点もあるが、原子数の増加により計算コストが増えるという欠点がある。

展望

クロム炭化物界面近傍における Cr 原子の拡散に関して、より長い時間スケールでの MD 計算や、様々な温度や応力の条件下での拡散経路解析を行うことにより、Cr 原子が空孔と相互作用して BCC-Fe 内を拡散する挙動について解明が進むと思われる。

また、Cr 原子と C 原子がクロム炭化物へ変態する現象に関する解析と、クロム炭化物界面上でクロム炭化物が析出することで、クロム炭化物析出成長に関する解析が、クロム炭化物の析出メカニズムを解明するための一歩となる。クロム炭化物の析出成長シミュレーションによって、高温・高応力と成長促進の関係性についての解明が進むと考えられる。

参考文献

- [1] 倉田征児, 植田茂紀, 野田俊治, 山本隆一, 角屋好邦, 中野隆, 田中良典, 馬越龍太郎, “700°C級 A-USC 蒸気タービン用低熱膨張 Ni 基超合金 LTES70R”, *電気製鋼*, Vol. 79, No. 3, pp. 239–244, 2008.
- [2] J. Hald, L. Korcakova, “Precipitate Stability in Creep Resistant Ferritic Steels-Experimental Investigation and Modeling”, *ISIJ International*, Vol. 43, No. 3, pp. 420-427, 2003.
- [3] B. Sonderegger, S. Mitsche, H. Cerjak, “Microstructural analysis on a creep resistant martensitic 9-12% Cr steel using the EBSD method”, *Mater. Sci. Eng.* Vol. 481-482, pp. 466-470, 2008.
- [4] H. G. Armaki, R. Chen, K. Maruyama, “Creep Behavior and Degradation of Subgrain Structures Pinned by Nanoscale Precipitates in Strength-Enhanced 5 to 12 Pct Cr Ferritic Steels”, *Metall. Mater. Trans*, Vol. 42A, 3084, 2011.
- [5] S. Yamada, M. Yaguchi, T. Ogata, “Microstructural change of a 9Cr steel longitudinal welded tube under internal pressure creep loading”, *Mater. Sci. and Eng.: A*, Vol. 560, pp. 450-457, 2012.
- [6] A. Kipelova, A. Belyakov and R. Kaibyshev, “The crystallography of $M_{23}C_6$ carbides in a martensitic 9% Cr steel after tempering, aging and creep”, *Philosophical Magazine*, **93**, 2259, 2013.
- [7] 熊谷知久, 中村馨, 山田進, 大沼敏治, “ α 鉄中における $Cr_{23}C_6(110)$ フェASET 成長の古典分子動力学計算”, 第 18 回分子動力学シンポジウム講演論文集, O05, 2013.
- [8] E Wimmer, “Computational materials design and processing: perspectives for atomistic approaches”, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 37, No. 1, pp. 72–82, 1996.
- [9] A. Nakano, R. K. Kalia, K. Nomura, A. Sharma, P. Vashishta, F. Shimojo, A. C.T. van Duin, W. A. Goddard, R. Biswas, D. Srivastava, “A divide-and-conquer/cellular-decomposition framework for million-to-billion atom simulations of chemical reactions”, *Comp. Mater. Sci.*, Vol. 38, No. 4, pp. 642–652, 2007.
- [10] J. E. Jones, “On the determination of molecular fields”, *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol. 106, No. 738, pp. 463–477, 1924.

- [11] Murray S Daw and Mi I Baskes, “Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals”, *Physical Review B*, Vol. 29, No. 12, p. 6443, 1984.
- [12] MW Finnis and JE Sinclair. A simple empirical n-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, Vol. 50, No. 1, pp. 45–55, 1984.
- [13] AP Sutton and J Chen. Long-range finnis–sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 61, No. 3, pp. 139–146, 1990.
- [14] MI Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, Vol. 46, No. 5, p. 2727, 1992.
- [15] J. Tersoff, New empirical approach for the structure and energy of covalent systems, *Phys. Rev. B* **37**, 6991, 1988.
- [16] T. Kumagai, K. Nakamura, S. Yamada and T. Ohnuma, “Simple bond-order-type interatomic potential for an intermixed Fe-Cr-C system of metallic and covalent bondings in heat-resistant ferritic steels”, *J. Appl. Phys.*, **116**, 244311, 2014.
- [17] M. R. Hestenes and E. Stiefel, “Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 49, no. 6, 1952.
- [18] S. Plimpton, “Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics”, *J. Comp. Phys.*, **117**, 1, 1995.
- [19] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, P. Gumbsch, “Structural Relaxation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 170201, 2006.
- [20] 中村馨, 緒方隆志, “クリープボイド発生観察によるボイド発生モデルの開発”, 電力中央研究所報告, Q08008, 2008.
- [21] 熊谷知久, “古典分子動力学法による BCC-Fe 粒界/析出物界面における空孔成長の解析”, 第 19 回分子動力学シンポジウム講演論文集, P28, 2014.

謝辞

本研究は、電力中央研究所の熊谷知久様との共同研究として行われました。熊谷様には、MD ポテンシャルや解析モデル作成プログラムを提供していただき、研究内容の相談や論文上のご指摘など、研究を進めるにあたって大変お世話になりました。感謝しております。

指導教員である泉聡志教授には、研究テーマの設定や研究手法の助言、発表でのアドバイスなど多くのことをご指導いただきました。ありがとうございます。

酒井信介教授には、発表の機会の研究内容に対する鋭い指摘やアドバイスをいただきました。高本さんには、LAMMPS やサーバーの使い方など計算機周辺の面でとくにお世話になりました。波田野助教には、発表の機会などで助言を頂きました。研究手法について、原先生に相談にのって頂いたことも大きな力となりました。皆さま、ありがとうございます。

心地の良い研究室生活を送ることができたのも、先生方をはじめとして研究室のスタッフの皆様や先輩方、同期、後輩たちの皆さんのおかげです。感謝しております。また、身の回りの生活面や健康を支えてくれた家族に深く感謝します。