

TSUBAME 共同利用 平成 24 年度 産業利用 成果報告書

利用課題名 鋼材強化に資する微細析出物成長制御のための計算機シミュレーション
英文: Computational simulation to control fine precipitate growth for strengthening of steel

澤田 英明
Hideaki Sawada

新日鐵住金株式会社 先端技術研究所
Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation
URL <http://www.nssmc.com>

析出物は組織制御と強度に対する寄与によって鋼材強化に重要な役割を果たす。その析出物の析出や成長を決める重要な因子となる析出物と鉄母相の界面エネルギーの計算を計画している。析出物と鉄母相の部分整合界面を扱うためには 1000 個以上の原子を扱う必要があるが、計算量が計算規模に対して線形に増加するオーダーN法を用いることと、TSUBAME 利用によって、これまでに原子数 1500 個程度の計算を十分な精度で実施することに成功してきた。今回、析出物 NbC と鉄母相の複数種の部分整合界面について計算を実施したこと、析出物に起因する歪エネルギーを算出したことによって、析出物が鉄母相と整合した状態から部分整合の状態に遷移する大きさを見積った。

The precipitates in steel play an important role to strengthen steel. We plan to calculate the interface energy between precipitate and iron, which is the important factor of controlling growth of the precipitate. The interface energy for the system with 1500 atoms was performed by using the order-N method of the first-principles calculation on the TSUBAME supercomputer. We perform test calculations for larger system and confirm the high parallelization efficiency for more than 1000 cores.

Keywords: first-principles calculation, order-N method, interface energy, precipitate, iron

背景と目的

鋼中析出物は母相の鉄と整合した整合析出物として析出し、大きくなるにつれて母相中に蓄積する歪を解消するため、部分整合析出物に遷移する。しかし、析出物の析出や成長に対して重要な因子となる析出物と母相の界面性状や界面エネルギーを求めることは、整合界面に対しては可能でも、部分整合界面に対しては非常に大規模な計算を必要とするため不可能であった。第一原理計算の大規模化可能なオーダーN法を用い、TSUBAME 利用による大規模計算によって、その解決を試みた。平成 21 年 10 月から平成 23 年 9 月までのトライアルユースで、Fe と NbC の部分整合界面の界面性状と界面エネルギーを求めることに成功していたが、更に複数種の部分整合界面の計算を実施することと、析出物起因の歪エネルギーを計算することによって、析出物が整合状態から部分整合状態に遷移する大きさを見積ることを目的とした。

概要

鋼中に生成する析出物は数多くあるが、鋼強度や組織形成過程において重要な役割を果たす析出物の 1 つとして NaCl 型析出物がある。NaCl 型析出物は bcc-Fe 母相と (100)NbC// (100)Fe、[010]NbC//[011]Fe、[001]NbC//[0-11]Fe の Baker-Nutting の関係といわれる結晶方位関係を持つことが知られており、2nm 以下の極微小析出物は鉄母相と整合していると考えられている。しかし、析出物が大きくなるにつれて、母相中に蓄積された歪を解消するために、整合析出物から部分整合析出物に遷移する。整合界面と部分整合界面での界面エネルギーは、析出物の析出や成長に対して重要な因子である。そこで、大規模計算が可能な第一原理計算のオーダーN法 (プログラム名: OpenMX、北陸先端科学技術大学院大学尾崎准教授開発) を用い、複数種の bcc-Fe と NbC の部分整合界面に対して界面エ

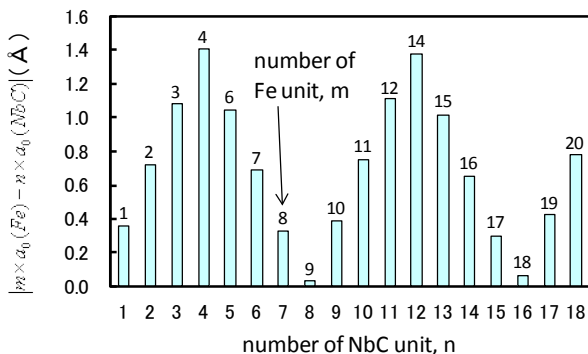
エネルギーの計算を行った。更に、鋼中に析出物が存在することによって鉄母相中に引き起こされる歪エネルギーを算出し、析出物が整合状態から部分整合状態に遷移する大きさを見積もった。

結果および考察

部分整合界面は[100]と[010]方向に、それぞれ、 m 個のbcc鉄の単位格子 (Fe原子 2 個) と n 個のNbCの単位格子 (Nb_2C_2) によって構成される。上述したように、bcc鉄とNaCl型析出物の界面はBaker-Nuttingの関係が成り立ち、NbCの格子定数 $a_0(\text{NbC})$ は、立方晶系の格子定数の $1/\sqrt{2}$ である。bcc鉄とNbCの部分整合界面のミスフィットは以下の式で表わされる。

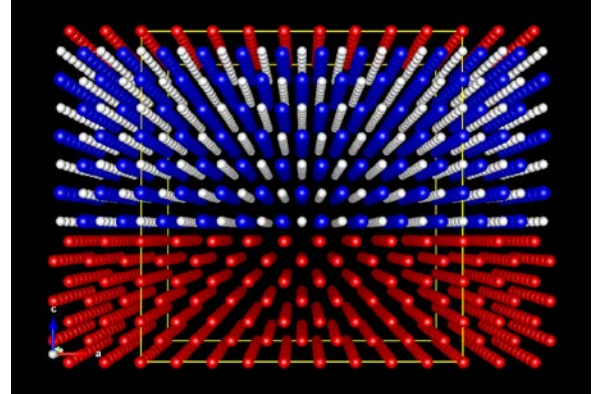
$$\varepsilon = |m \times a_0(\text{Fe}) - n \times a_0(\text{NbC})| \quad (1)$$

ここで、 $a_0(\text{Fe})$ と $a_0(\text{NbC})$ は、オーダーN法で計算されたbcc鉄とNbCの格子定数であり、ミスフィット ε は $m=9, n=8$ であるときに最小の値を取り、 0.03 \AA になる。この様子を図1に示したが、bcc鉄とNbCの単位格子の数に対して周期的にミスフィットが小さくなるのが分かる。部分整合界面の単位胞のa軸長 a_0 とb軸長 b_0 は、計算されたNbCの格子定数を用いて、 $n \times a_0(\text{NbC})$ で固定した。計算は界面と垂直な方向である[001]方向にFe層7層とNbC層7層からなる14層で実施した。

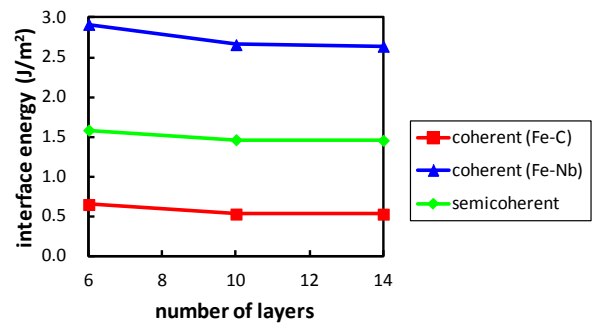


(図1) bcc鉄とNbCの部分整合界面のミスフィット
図2にはその単位胞を示した。界面エネルギーは、界面を含む系の全エネルギーと、それぞれの相の全エネルギーの和の差として定義した。NbCの全エネルギーは、計算で求められたNbCの格子定数 $a_0(\text{NbC})$ で計算した。bcc鉄の全エネルギーは、a

軸とb軸の格子定数を $a_0 = n/m \times a_0(\text{NbC})$ に固定し、c軸の格子定数 c_0 を最適化することによって求めた。界面エネルギーの層数依存性については、6層と10層の計算を行うことによって確認している(図3)。



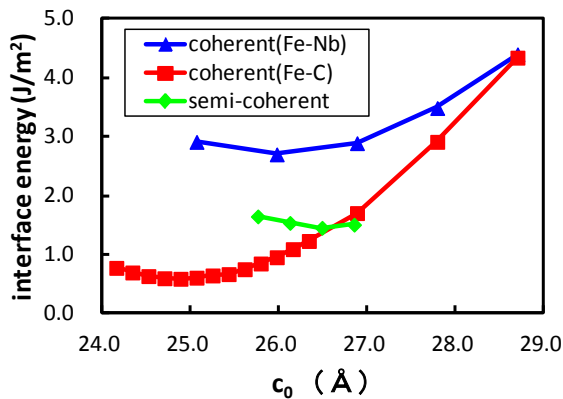
(図2) $m=9, n=8$ の場合の部分整合界面の単位胞。黄色の線が単位胞の境界。赤丸: Fe、青丸: Nb、白丸: C



(図3) 界面エネルギーの層数依存性

整合界面と部分整合界面の界面エネルギーとともに、14層での計算結果は10層での計算結果と 0.05 J/m^2 の誤差で一致しており、界面エネルギーは14層の計算で充分収束している。図4には、 $m=9, n=8$ である時の界面エネルギーのみを示した。しかし、 $m=8, n=7$ 、 $m=7, n=6$ 、 $m=6, n=5$ の計算についても、 $m=9, n=8$ で最適化されたc軸長 c_0 を用いて実施し、 $m=8, n=7$ 、 $m=7, n=6$ 、 $m=6, n=5$ に対して計算された界面エネルギーは $m=9, n=8$ の場合に近い値であることが分かっている。部分整合界面の界面エネルギーは、既に計算済みの2つの整合界面の界面エネルギーの中間値である。一方、部分整合界面の層間距離は、Nb原子がFe原子の近接位置に存在している場合の層間距離に

近い。

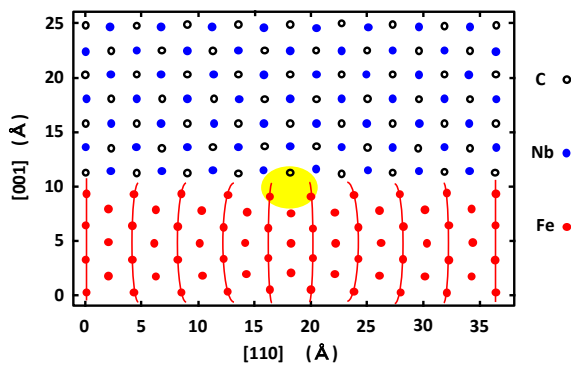


(図 4) 界面エネルギーの c 軸長依存性(層数 14 層)。

Fe-C : 整合界面で Fe と C が近接した場合、

Fe-Nb : 整合界面で Fe と Nb が近接した場合、

semi-coherent : 部分整合界面の場合

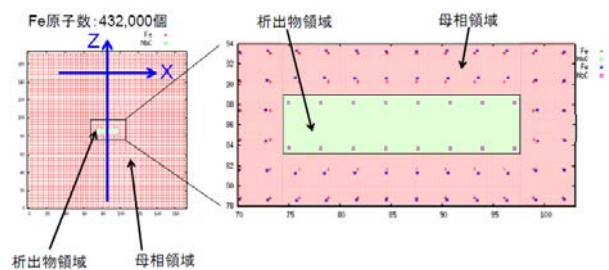


(図 5) 部分整合界面の原子構造。原子位置が分かりやすいように、一部の Fe 原子を [001] 方向に赤線でつないだ。界面に存在する転位部分を黄色で示した。

部分整合界面の界面エネルギーの計算値は、実験的に求められている値に比べて大きい。両者の差異については 2 つの原因があると考えている。一つは、析出は均一核から起こるわけではなく、欠陥を起点に起こるため、実験で求められる界面エネルギーは過小評価されている可能性があること、もう一つは、実験での界面エネルギーの見積りの際に、析出物間の相互作用が省略されている可能性があることである。析出物間の相互作用は析出物の粗大化を妨げることにつながるが、それが界面エネルギーの低下として表現される。これは、粗大化の遅延が、母相中の析出物の体積比率が大きい時のみ認識されていることで証明されている。つまり、実験によっては、

母相中に多くの析出物が存在し、析出物間の相互作用を無視している可能性がある。

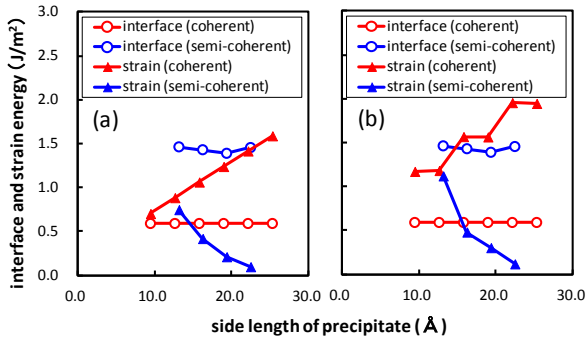
構造最適化した部分整合界面の (110) 面内の原子位置を図 5 に示す。界面付近の Fe 原子が C 原子に近接するように移動し、Fe 原子列が湾曲していることが分かる。また、界面の中央付近の Nb 原子は、Fe 原子との距離を保つように、[001] 方向に移動している。これらは、Fe 原子は界面で Nb 原子と近接するよりは、C 原子と近接する方が好ましいことと良く合っている。[110] 方向の両端付近の界面では 1 つの Fe 原子と 1 つの C 原子に近接しているのに対して、中央付近に 1 つの C 原子と 2 つの Fe 原子の組み合わせになっている位置があり、転位があることが分かる。その領域を黄色で示してある。



(図 6) 歪の見積りのために使用した古典分子動力学法で用いた計算セル

析出物の周囲の歪エネルギーを古典分子動力学法によって見積もった。計算に用いているセルは、図 6 に示すように、析出物領域と母相領域の 2 つの領域に分割しているが、両方の領域とも原子間ポテンシャルとして Embedded-atom 法による鉄のポテンシャルを用いた。仮想的な析出物領域の中では、原子位置は NbC の格子定数に合うように固定した。谷口からは、TiC 析出物が直方体をした板状であることを収差補正走査型電子顕微鏡で観察しており、その観察では、板状析出物の広い面は (001) 面であることが分かっている。計算の中では、整合析出物、部分整合析出物ともに、板状析出物の広い面の辺の長さは、bcc 鉄と NbC の間の格子のミスフィットに合うように引き伸ばされている。部分整合析出物と bcc 鉄の間のミスフィットは、(1) 式の $m=9, n=8$ 、 $m=8, n=7$ 、 $m=7, n=6$ 、 $m=6, n=5$ での値とした。広い面の辺の長さが 9 Å から 26 Å の析出物領域を仮定した。また、厚みとしては 5.36 Å と 8.94

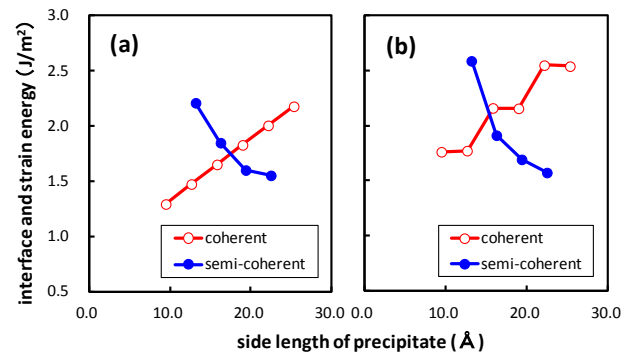
Åを選択したが、それぞれ、[001]方向のNbCの原子面が3層と5層の場合に相当し、析出物の厚み方向に4%膨張させたFeの原子面4層と7層で構成した。これは収差補正走査型電子顕微鏡での観察に基づいている。母相領域では、各原子に働く力が小さくなるようにその原子位置を最適化した。計算セルは鉄原子2個を含む単位格子を60×60×60個重ねたもの(図6)であり、析出物に起因する歪エネルギーが充分収束する大きさであることを確認している。



(図7) 析出物に起因する界面エネルギーと歪エネルギー。板状析出物の広い面の辺の長さに対してプロットした。析出物厚みは(a)5.36Åと(b)8.94Å。

歪エネルギーを析出物領域に歪を与えた時と与えない時のポテンシャルエネルギーの差として見積った。歪エネルギーの計算結果は、析出物領域を球換算した時の径に比例しているが、これは連続体モデルと一致している。図7は、歪エネルギーと界面エネルギーを、析出物の広い面の辺の長さに対してプロットしたものである。図の横軸は析出物の広い面の辺の長さであり、縦軸は析出物の広い面の面積当たりの界面エネルギーと歪エネルギーである。また、(a)と(b)は、それぞれ、析出物厚みが5.36Åと8.94Åの場合に相当している。整合析出物の界面エネルギーは、析出物サイズに対して変化しないが、部分整合析出物の場合には、析出物のサイズの変化とともに、部分整合析出物とbcc鉄の間のミスフィットが(1)式の $m=9, n=8$ 、 $m=8, n=7$ 、 $m=7, n=6$ 、 $m=6, n=5$ のように変化するため、同じにはならない。一方、歪エネルギーの傾向は、整合析出物と部分整合析出物で全く異なる。整合析出物の場合には、析出物サイズが大きくなるにつれて歪エネルギーも大きくなるのに対して、部分整合

析出物の場合には、図に示した析出物サイズの領域では析出物サイズが大きくなるにつれてミスフィットが小さくなっていくため(図1参照)、歪エネルギーも小さくなる。



(図8) 析出物に起因する界面エネルギーと歪エネルギーの和。板状析出物の広い面の辺の長さに対してプロットした。析出物厚みは(a)5.36Åと(b)8.94Å。

図8は、整合析出物と部分整合析出物に対して、図7の歪エネルギーと界面エネルギーの和を取ったものである。この図から、小さい析出物に対しては、整合析出物の歪エネルギーと界面エネルギーの和は、部分整合析出物のそれに比べて低く、整合析出物が安定に存在するが、析出物があるしきい値を超えて大きくなると、部分整合析出物に対する界面エネルギーと歪エネルギーの和が、整合析出物の値に比べて低くなり、整合析出物から部分整合析出物へと遷移することが分かる。そのしきい値が、析出物厚み5.36Åでは18Åであり、8.94Åでは16Åである。整合析出物から部分整合析出物へ遷移する析出物サイズが、厚い析出物の方が小さいことは、厚い析出物の方が析出物の広い面に面する母相領域においても、大きな歪を生じることと関係している。

まとめ、今後の課題

bcc鉄とNbCの界面における界面エネルギーと歪エネルギーを計算した。第一原理電子状態計算のオーダーN法を用いることによって、1463原子を含む部分整合界面の界面エネルギーを計算した。更に、古典分子動力学法を用いることによって析出物周囲の歪を見積った。部分整合界面の界面エネルギーと歪エネルギーを整合析出物の値と比較することによ

って、析出物が整合析出物から部分整合析出物に遷移する大きさを求めることに成功した。析出物が整合析出物から部分整合析出物に遷移する時の板状析出物の広い面の辺の長さは、析出物厚みが 5.36 \AA では 18 \AA 、析出物厚みが 8.94 \AA では 16 \AA であることが分かった。

今後、析出物や母相の違いによるエネルギーの変化を明らかにすること、更に、この析出物と母相の界面での水素捕捉能について調べることを計画している。