

BCC-Fe の磁気モーメントに及ぼす炭素の影響の第一原理計算

元素戦略材料センター構造材料ユニット 組織設計グループ 大塚 秀幸

1. 背景・目的

鉄鋼材料においてマルテンサイトは極めて重要な役割を果たしている。高い強度・靱性を同時に達成するためには欠かせない組織である。マルテンサイトに関しては古くから膨大な研究が行われてきたが、Fe-C マルテンサイトについては、マルテンサイト中での炭素原子の位置、マルテンサイトの軸比、軸比に及ぼす合金元素の影響、マルテンサイトの磁気モーメント、マルテンサイト変態メカニズム、などが主な課題であり、これらについて長年にわたって議論されてきた。本研究では、マルテンサイト研究の重要な課題の一つである、マルテンサイトの磁気モーメントを取り上げ、第一原理計算により求めた磁気モーメントについて報告する。

2. 計算方法および結果

まず計算方法について説明する。第一原理計算には平面波基底の擬ポテンシャル法 (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いた。PAW 法によって、スピン分極を考慮した一般化密度勾配近似 (GGA-PBE) に基づいて密度汎関数計算を行った。鉄原子 54 個に炭素原子 1 個または 2 個を侵入型に含む、 $3 \times 3 \times 3$ のスーパーセル (bcc 立方晶の単位胞が $3 \times 3 \times 3 = 27$ 個から成る) と鉄 128 個に炭素原子 1 個を侵入型に含む、 $4 \times 4 \times 4$ のスーパーセル (bcc 立方晶の単位胞が $4 \times 4 \times 4 = 64$ 個から成る) を用いた。k ポイントメッシュは

それぞれ $6 \times 6 \times 6$ 、 $4 \times 4 \times 4$ でカットオフエネルギーは 400 eV とした。なお、計算に用いるスーパーセルが十分大きくないと導入する炭素原子同士の相互作用の影響が大きくなり、大きすぎると計算時間が長くなるため適当な大きさのものが必要である。本研究で用いたセルは澤田らによって原子同士の相互作用の影響が十分小さく、また計算コストも適当であることが確かめられている [1]。また炭素を挿入した場合の構造は、セルの形状と大きさが変化することが可能で、原子間距離をわずかに変化させることにより応力を緩和してほぼゼロとなる構造緩和した状態を安定状態としている。

次に計算結果について説明する。図 1 は第一原理計算の結果で、Fe-C における Fe の磁気モーメントに及ぼす炭素原子からの距離の影響を示す。炭素原子の第一近接位置では Fe の磁気モーメントは大きく低下し、その後炭素原子から離れるに従い磁気モーメントは上昇していく。ただし、炭素原子は

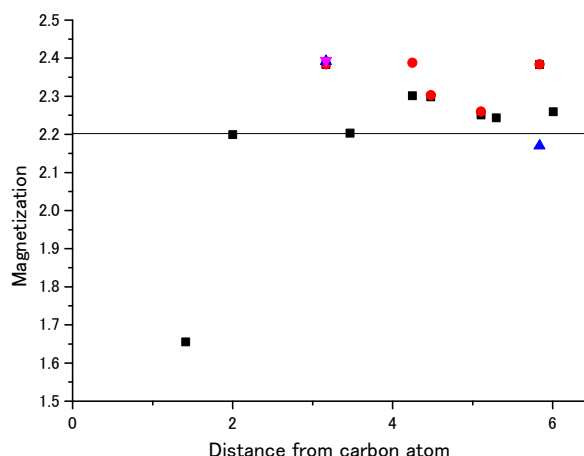


図 1 Fe-C における Fe の磁気モーメントに及ぼす炭素原子からの距離

bcc-Fe 中の 0-site に挿入した。BCC-Fe 中に侵入型原子が入るサイトは 0-site と T-site があるが、この場合 0-site の方がエネルギーが低いことをあらかじめ計算により確認してある。さらに状態密度を計算すると、Fe の d 軌道と炭素の p 軌道の混成軌道の形成が見られた。混成軌道の形成による共有結合性の増加が磁気モーメント低下の原因であると考えられる。求めた磁気モーメントの値を Mitsuoka[2]らの実測データと比較するとやや小さな値になったが、Schlosser[3]らのデータと良く一致した。計算値およびいずれの実測値も炭素量が増加するとともに磁気モーメントは増加した。また、炭素原子からの距離が同じでも結晶学的に等価でない位置が存在するため、磁気モーメントの値にばらつきが出る。

Fe の磁気モーメントと炭素量の関係について計算すると、磁気モーメントは炭素量に比例した。ただし、Fe、Fe-0.17C、Fe-0.40C、Fe-0.79C (mass%) 合金について鉄原子の平均磁気モーメントを計算した。得られたセル全体の磁気モーメントから炭素原子の磁気モーメントを差し引き、鉄原子の個数で割ることにより鉄原子の平均磁気モーメントとした。この場合、スーパーセルに炭素原子を複数入れる場合は炭素原子の位置関係により全エネルギーや磁気モーメントの値は変化するが、すべての炭素位置・配置について計算し、エネルギーが最低になる場合の磁気モーメントの値を採用した。例えばスーパーセル内に 2 個の炭素原子が存在する場合、スーパーセル中に 1 個目の炭素を入れると、周期境界条件を満たすために 4 個の炭素原子(三次元では 8 個)が並ぶ格子について計算したことと等価になる。これら 8 個の炭素原子で作る立方体の丁度真ん中に 2 個目の炭素原子が入ったときにエネルギーが最小になる。

3. 展望

第一原理計算により Fe-C 合金における Fe の磁気モーメントを計算することができた。今後は炭素以外の侵入型原子が入った場合の磁気モーメントや置換型原子が入った場合の磁気モーメント、さらには置換型と侵入型原子が混在する場合の磁気モーメントを計算し、磁気モーメント増大のための合金設計を行いたい。このような計算は、形状記憶効果と強磁性の両方を併せ持つ、強磁性形状記憶合金の開発に役立つと考えられる。

参考文献

- [1] H.Sawada, K.Kawakami and M.Sugiyama : J. Jpn. Inst. Met., 68(2004), 977.
- [2] K.Mitsuoka, H.Miyajima, H.Ino and S.Chikazumi: J. of the Phy. Soc. Japan, 53(1984), 2381.
- [3] W.F.Schlosser: Proc. AIP Conf. 24(1974), 441.