

(693) bcc Fe 中の遷移金属元素の電子状態と合金効果

豊橋技科大 森永正彦、湯川夏夫
兵庫教育大 足立裕彦

1. 緒言 bcc Fe 中には種々の合金元素が固溶する。bccの Fe合金の物性を理解するためにも、また新しい合金を開発するためにも、個々の合金元素が bcc Fe 中で示す挙動を知ることが重要である。本研究では、第一原理からの電子構造の計算により、遷移金属合金元素の合金効果を示すパラメーターを求めた。それらに基づき、合金の相安定性、原子間力の大きさについて検討した。

2. 方法 DV-X α クラスタ法を用いて電子構造を計算した。計算に用いたクラスタモデルを図1に示す。これは、中心のM原子と第1近接にある8個の Fe⁽¹⁾原子、および第2近接位置にある6個の Fe⁽²⁾原子からなる (MFe₁₄) クラスタである。ここでMは合金元素で、3d, 4d, 5d 金属計16種について計算した。

3. 結果 結合次数 合金元素Mを bcc Fe 中へ入れたときに起こる原子間の結合力の变化は、結合次数 (Bond Order) によって推定できる。図2(a)に、遷移金属で重要な d-d 結合の強さを示す結合次数を合金元素Mに対してプロットした。この図で例えば M-Fe⁽¹⁾ は、中心の合金元素Mと第1近接の Fe⁽¹⁾ の間の結合次数である。全体 (Total) は、M-Fe⁽¹⁾、M-Fe⁽²⁾ および Fe⁽¹⁾-Fe⁽²⁾ の結合次数の和である。周期表で、IVa, Va, VIa 族に属する元素、Ti, V, Cr (3d), Zr, Nb, Mo (4d), Hf, Ta, W (5d) において大きな結合次数を示す。これらは強化に有効な合金元素である。

原子間力 図2(b)に、結合次数の比 $(M-Fe^{(2)}) / (M-Fe^{(1)})$ とし、第2近接の相互作用の大きさを評価した。3d 金属では、Fe でこの比が特に大きく、実に6割近い大きさである。Fe 中に他の3d 金属が入ると、急速にこの比が減少する。bcc 金属において、第2近接原子間力の重要性は、Pauling 以来指摘されてきたが、Fe において特に、その諸物性を考えるうえで重要である。

Md レベル 合金元素Mのd軌道によるエネルギーレベル (Md) が、電子のエネルギーレベル構造の中に現われる。これは、電気陰性度や金属半径と相関をもつ。
合金の相安定性 図3に示すように、本計算により求められた結合次数と Md を使って、Fe-M 2 元素状態図の特徴がうまく整理できる。例えば、bcc 合金固溶体の固溶限は、結合次数と Md の両方に依存して変化する。矢印の方向に固溶限は増加している。各種金属間化合物の現われ方にも規則性がある。

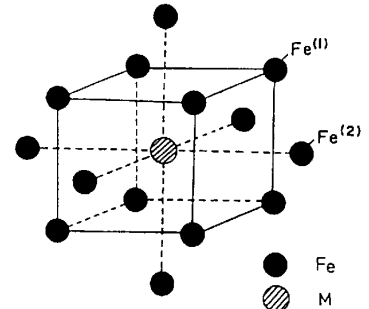


Fig.1 (MFe₁₄) cluster employed in the calculation.

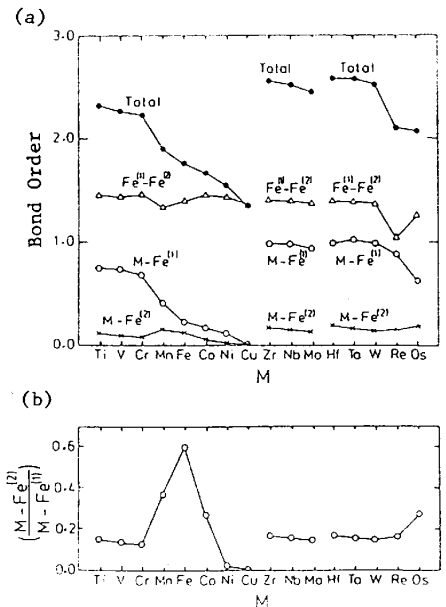


Fig.2 Change of (a) bond order and (b) ratio of bond order with M.

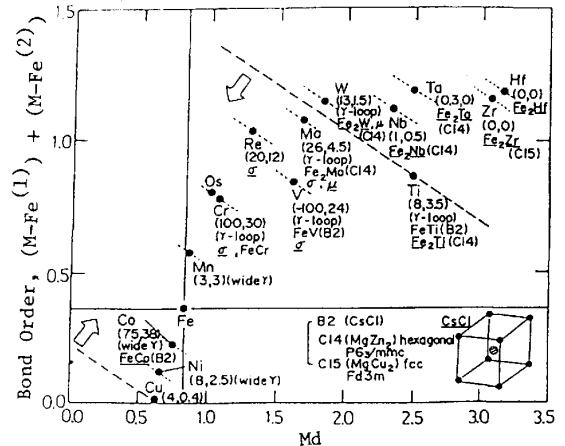


Fig.3 Representation of Fe-M binary alloys in the coordinates of bond order and Md.