第一原理計算の固溶体合金への展開

1. はじめに

金属中に溶質原子が存在すると,溶質原子の元素種と濃度 に応じて金属結合が変化するため,固溶体合金の物理的およ び機械的性質も変化することになる.合金化により変化する 物理的性質としては例えば,融点,格子定数あるいは密度, 導電率,弾性率,比熱,結晶構造などがある.機械的性質と しては降伏強度,引張強度,伸び,クリープなどが考えられ る.そのため,固溶体の金属結合状態を予測することができ れば,多くの構造材料の合金設計が可能になる.物理的性質 については第一原理計算から直接予測することができる材料 定数もあるが,機械的性質を予測するには多くのモデル式を 必要とする.

筆者らはこれまでに、アルミニウム⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾、マグネシウ ム⁽⁷⁾、チタン⁽⁸⁾⁽⁹⁾、ニッケル⁽¹⁰⁾合金の固溶体について第一 原理計算を行ってきた.これらには置換型固溶体に限らず侵 入型固溶体⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾も含まれる.本稿ではアルミニウム合金に ついてミスフィットひずみによる固溶強化の予測⁽⁵⁾、チタン 合金について溶解熱を用いて β 相の安定性を予測した最近 の事例⁽⁸⁾を紹介する.

2. 固溶体合金の第一原理計算

溶質原子として添加される元素から見れば,純金属におけ る金属結合の電子状態は合金化後の電子状態と異なる.それ ゆえ,経験的手法によって固溶体の結合状態を予測すること は困難であり,第一原理計算を使う必要がある.金属結合状 態の変化以外に固溶体を扱う際に注意する点は格子ひずみの 影響である.Hume-Rothery 則に見られるように固溶体形 成の可否は原子サイズに依存しているが,このことは固溶体 の自由エネルギーにおいて格子ひずみによる弾性エネルギー の寄与が非常に大きいことを示している.格子ひずみを考慮 するには格子定数と原子位置を最適化する構造緩和が必要で ある. 固溶体の第一原理計算は不規則合金が扱える KKR(Korringa-Kohn-Rostoker)法⁽¹¹⁾と規則合金しか扱えないスーパ ーセル法に大別できる.ただし KKR 法では構造緩和を扱う のが難しく,スーパーセル法でも適切な大きさのセルを用意 すれば固溶体の様々な物性値を再現できることが分かってい る.また全電子手法では構造緩和を扱うのが難しく,擬ポテ ンシャル法では構造緩和を容易に行うことができる.そのた め,固溶体合金の第一原理計算には第一原理擬ポテンシャル 法+スーパーセル法+構造緩和という組み合わせが用いられ ることが多く,本稿の結果も第一原理擬ポテンシャル法の CASTEP コードを用いたものである.

図1にfcc構造のA-B固溶体合金で用いられるスーパー セルの一例として,置換型 $A_{31}B_1$,置換型 $A_{26}B_1$,侵入型 $A_{32}B_1$ のスーパーセルを示す.置換型 $A_{31}B_1$ については立方 晶の単位胞を拡張したスーパーセルであり,置換型 $A_{26}B_1$ については三方晶の primitive な単位胞を拡張したスーパー セルである.また侵入型 $A_{32}B_1$ については八面体位置のみ を示したが四面体位置についても同様に計算を行えば良い. 表1にfcc, bcc, hcp構造の置換型固溶体でよく用いられる スーパーセルをまとめた.表1のスーパーセルは希薄合金 を想定して,溶質原子が等方的に孤立した状態になるように 構築した例である.濃度と配置の自由度を考えれば単純なケース から扱うのが自然なので,表1で示したようなスーパー セルを用いることが多い.ただし,例えば54原子のスーパー セルについて $A_{53}B_0$ から順に $A_{53}B_1$, $A_{52}B_2$ さらには A_2B_{52} ,



図1 fcc 構造 A-B 固溶体合金の(a)置換型 A₃₁B₁,(b) 置換型 A₂₆B₁,(c)侵入型 A₃₂B₁のスーパーセル. A 原子を白色球, B 原子を灰色球で表す.

* 大阪府立大学大学院工学研究科;1)講師,2)教授(〒599-8531 堺市中区学園町1-1) Application of First-principles Calculations for Solid-solution Alloys; Tokuteru Uesugi, Kenji Higashi(Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai) Keywords: *first principles, solid solution, misfit strain, solid solution strengthening, β-stability, enthalpy of solution* 2014年5月23日受理[doi:10.2320/materia.53.410]

fcc	合金名	A_7B_1	$A_{26}B_1 \\$	$A_{31}B_1 \\$	$A_{63}B_1 \\$	$A_{107}B_1 \\$
	原子数/セル 濃度(at%) 単位胞 単位胞の拡張	$8 \\ 12.50 \\ primitive \\ 2 \times 2 \times 2$	27 3.70 primitive $3 \times 3 \times 3$	32 3.13 cubic $2 \times 2 \times 2$	$\begin{array}{c} 64 \\ 1.56 \\ \text{primitive} \\ 4 \times 4 \times 4 \end{array}$	$108 \\ 0.93 \\ cubic \\ 3 \times 3 \times 3$
bcc	合金名	A_7B_1	$A_{15}B_1 \\$	$A_{26}B_1 \\$	$A_{53}B_1 \\$	$A_{63}B_1$
	原子数/セル 濃度(at%) 単位胞 単位胞の拡張	$8 \\ 12.50 \\ primitive \\ 2 \times 2 \times 2$	$16 \\ 6.25 \\ cubic \\ 2 \times 2 \times 2$	$\begin{array}{c} 27\\ 3.70\\ \text{primitive}\\ 3\times3\times3 \end{array}$	54 1.85 cubic $3 \times 3 \times 3$	$64 \\ 1.56 \\ \text{primitive} \\ 4 \times 4 \times 4$
hcp	合金名	A_7B_1	$A_{35}B_1$	$A_{63}B_1$	$A_{95}B_1$	$A_{149}B_1 \\$
	原子数/セル 濃度(at%) 単位胞 単位胞の拡張	$8 \\ 12.50 \\ primitive \\ 2 \times 2 \times 1$	$36 \\ 2.78 \\ primitive \\ 3 \times 3 \times 2$	$\begin{array}{c} 64 \\ 1.56 \\ \text{primitive} \\ 4 \times 4 \times 2 \end{array}$	96 1.04 primitive $4 \times 4 \times 3$	$150 \\ 0.67 \\ primitive \\ 5 \times 5 \times 3$

表1 fcc, bcc, hcp 構造の置換型固溶体でよく用いられ るスーパーセル.

 A_1B_{53} , A_0B_{54} まで計算を行うという報告もある⁽¹²⁾.ただし、この場合では溶質原子の配置の組み合わせについて考えなくてはならない.最近ではクラスター展開法を積極的に取り入れて溶質原子の配列を網羅的に第一原理計算する試みもなされている⁽¹³⁾.

スーパーセルを構築した後に第一原理計算によって構造緩 和を行えば固溶体合金の原子位置や全エネルギーといった情 報を得ることができる.第一原理計算に関する詳細は例えば 筆者らの解説記事など⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾を参考にしていただきたい.原 子位置と全エネルギーは第一原理計算から得られる情報とし ては基礎的なものであるが,これらを解析することでミスフ ィットひずみや溶解熱を算出することができ,最終的には固 溶強化や相安定性を評価することができる.固溶体の第一原 理計算の最近の発展として特筆すべきはフォノン計算を行う ことで有限温度の自由エネルギーが算出可能になったことで あるが⁽¹⁶⁾,本稿ではあくまで絶対零度での計算結果を紹介 するに留めておく.

3. アルミニウム合金の固溶強化

実用アルミニウム合金において固溶強化が積極的に利用さ れているのは 3xxx 系(Al-Mn 系)と 5xxx 系(Al-Mg 系)に 限られる.それゆえ,実用アルミニウム合金において,固溶 強化を目的とした添加元素は Mn と Mg に限られることに なる. Mn と Mg が選択されているのは長い合金開発の試行 錯誤の末に最適化された結果である.しかし,元素戦略上は 試行錯誤に頼った合金探索ではなく,構造材料の原理・原則 に基づいて,従来の合金組成を再検討し,不必要な添加元素 は除き,必要な添加元素のみを必要な量だけ添加するとい う,合金組成の最適化が求められている.

原理・原則に立ち返れば,固溶強化は,結晶中の転位と溶 質原子の相互作用に起因して生じることが分かっている.ア ルミニウム合金については転位との相互作用はサイズ効果に



図2 Al-Mg, Al-Li, Al-Cu における溶質濃度と格子定 数の関係の第一原理計算結果⁽⁵⁾と報告されてい る実験結果.

起因することが知られている⁽¹⁷⁾.即ち,溶質原子と溶媒原 子のサイズ差によりできた原子レベルでのひずみ場により転 位の運動は阻害され,その結果,材料は強化される.サイズ 効果は合金化による格子定数変化もしくは溶質原子と溶媒原 子の原子間距離によって評価することができる.

計算対象の fcc アルミニウム基固溶体として27,32,64, 108原子を含むスーパーセルを用いた.表1に示したように これらのスーパーセルは3.70,3.13,1.56,0.93 at%に相当す る. このスーパーセルで55種類の二元系 Al-X 固溶体につい て構造緩和を行い,それぞれのスーパーセルに関して,格子 定数と溶質原子の最近接原子間距離を算出した.

図2にAl-Mg, Al-Li, Al-Cu 固溶体における格子定数の 第一原理計算結果と実験結果を示す⁽⁵⁾.溶質濃度と格子定数 の間には直線関係が成立している.第一原理計算結果と実験 結果では,切片に相当する純アルミニウムの格子定数は異な っているが,両者の傾きは良い一致を示すことが分かる.純 アルミニウムの格子定数が異なるのは,温度の影響と計算誤 差によるものである.当然ながら第一原理計算は絶対零度・ 基底状態の結果であるのに対して,実験結果は室温での結果 である.

溶質原子と溶媒原子のサイズの違いは格子定数を変化させ るだけでなく、溶質原子周辺の格子ひずみを引き起こす.溶 質原子と溶媒アルミニウム原子の最近接原子間距離を調べた ところ、興味深いことに、調査した全ての元素について0.93 at%から3.70 at%の濃度範囲において、最近接原子間距離は 溶質濃度に依存せず、一定の値となることが分かった.そこ で溶質原子の有効原子半径をr_x=d-d₀/2 と定義して算出し た.ここで、d は溶質原子と溶媒アルミニウム原子との最近 接原子間距離であり、d₀は純アルミニウムの最近接原子間 距離である.図3 に Al-X 固溶体における溶質原子の有効原 子半径とゴールドシュミット半径の比較を示す⁽⁵⁾.有効原子 半径はゴールドシュミット半径と近い周期性を示すが、ゴー ルドシュミット半径とは大きく異なる元素もあり、純金属の 状態から合金化によって結合状態が大きく変化していると考 えられる.

溶質原子と溶媒アルミニウム原子の原子間距離からミスフ

ィットひずみ ε を定義することができ, $\varepsilon = (d - d_0)/d_0$ の関係から算出した. Cottrell⁽¹⁸⁾および Labush⁽¹⁹⁾が提案する以下の理論式に第一原理計算により算出されたミスフィットひずみを代入することで,固溶強化による降伏強度の増分,すなわち固溶強化量を算出することができる⁽⁵⁾.

$$\Delta \sigma = M \left(\frac{3}{8}\right)^{2/3} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)^{4/3} \left(\frac{w}{b}\right)^{1/3} \mu |\varepsilon|^{4/3} c^{2/3} \tag{1}$$

ただし、Mはテイラー因子、 μ 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、wは転位との相互作用範 囲、 ε はミスフィットひずみである。図4に第一原理計算で 得たミスフィットひずみを代入して得られた Al-Cu, Al-Mg, Al-Ga, Al-Znの固溶強化量の理論値を示す⁽⁵⁾.図には固溶 強化量の実験結果も示しているが、理論値と実験結果は良く 一致している.

固溶強化は固溶している溶質原子のみ貢献するので,固溶 強化に有効な添加元素を議論するには固溶量も検討する必要 がある.固溶量を最大固溶限の濃度と仮定した時に,55種 類の添加元素の中でアルミニウムに対して最も固溶強化量が 高い添加元素は Mg と Mn であることが分かった⁽⁵⁾.残念 なことに Mg と Mn は実用アルミニウム合金の主要添加元 素であり,平衡プロセスを用いる限りは新たな合金成分を見 出すことはできなかったことになる.しかしながら,最近で



図3 Al-X 固溶体における溶質原子の有効原子半径と ゴールドシュミット半径の比較⁽⁵⁾.



図4 Al-X 固溶体における固溶強化量と溶質濃度の関係の計算結果⁽⁵⁾.比較として報告されている実験結果も示す。

は非平衡プロセスにより過飽和で高強度なアルミニウム固溶 体合金を作製することができる.例えば置換型のFe や侵入 型のCはミスフィットひずみが非常に大きく⁽⁵⁾⁽⁶⁾,固溶強 化能の高い溶質原子であるが,最大固溶限は非常に小さいの で平衡プロセスにおいては固溶強化には有効な添加元素では ない.しかし,第一原理計算が予測するように気相急冷法や 電析法によって過飽和固溶体を作製できれば僅か1at%程度 のFe やCを添加した合金であっても超々ジュラルミンを凌 駕するような引張強度や硬さを示すことが報告されてい る⁽⁶⁾⁽²⁰⁾.

4. チタン合金の *β* 相安定性

チタン合金は hcp の α 相と bcc の β 相のどちらか,ある いは両方を含む合金であるが、 β 型チタン合金は β 安定化元 素としてレアメタルを多量に含んでいる.高価なレアメタル 元素を多種・多量に使用する手法は元素戦略上すでに限界が 来ており、ユビキタス元素型チタン合金の設計には、 α 相と β 相の安定性に及ぼす全ての合金元素の役割を理解する必要 がある.著者らは最近、第一原理計算から算出された溶解熱 と準正則溶体近似を用いることで、 α 相と β 相間の安定性に 対する Mo, Nb, V, W の影響について予測できることを報告 している⁽⁸⁾.

溶解熱算出のための固溶体合金には hcp-Ti₃₅X1, hcp-X₃₅Ti₁, bcc-Ti₂₆X₁, bcc-X₂₆Ti₁(ただし X は合金元素の Mo, Nb, V, W)の4 種類を用いた. これらの固溶体合金は表 1 で 示したようにそれぞれ36個と27個の原子を含んだスーパー セルを用いている. 結晶構造 $\phi(\phi$ は hcp もしくは bcc)での 母相 Ti に対する溶質元素 X の溶解熱を $\Delta H_{X(Ti)}^{\sigma}$ と表す. 同 様に $\Delta H_{Ti(X)}^{\sigma}$ は結晶構造 ϕ での母相 X に対する溶質 Ti の 溶解熱である. 溶解熱は純金属の状態にあった溶質原子が 1 個の母相原子と交換される時に生じるエンタルピーの変化量 であり,溶質原子モル当たりのエネルギーで表される. スー パーセル法では, $\Delta H_{X(Ti)}^{\sigma}$ と $\Delta H_{Ti(X)}^{\sigma}$ は以下の式から算出す ることができる.

$$\Delta H^{\phi}_{X(Ti)} = E^{\phi} [Ti_{n-1}X_1] - (n-1)\mu^{\phi}_{Ti} - \mu^{\phi}_X$$
(2)

 $\Delta H_{\text{fi}(X)}^{\varphi} = E^{\phi}[X_{n-1}\text{Ti}_1] - (n-1)\mu_X^{\varphi} - \mu_{\text{fi}}^{\varphi}$ (3) ここで $E^{\phi}[\text{Ti}_{n-1}X_1] \ge E^{\phi}[X_{n-1}\text{Ti}_1]$ はいずれも n-1原子の 母相と 1 原子の溶質を含んだスーパーセルの全エネルギー である. $\mu_{\text{Ti}}^{\varphi} \ge \mu_X^{\varphi}$ はそれぞれ純 Ti と X の 1 原子あたりの全 エネルギーである.

準正則溶体近似に基づいた次式によって、溶解熱から溶質 濃度 x での混合熱 $\Delta H^{\phi}_{mix}(x)$ に変換することができる.

 $\Delta H_{\text{mix}}^{q}(x) = \Delta H_{X(\text{Ti})}^{q}x(1-x)^{2} + \Delta H_{\text{Ti}(x)}^{q}x^{2}(1-x) \qquad (4)$ また,結晶構造 ϕ で合金組成 $\text{Ti}_{1-x}X_{x}$ の固溶体合金のエン タルピーは混合熱を用いると以下の式で表される.

$$H^{\phi}(x) = H^{\phi}_{\mathrm{Ti}}(1-x) + H^{\phi}_{\mathrm{X}}x + \Delta H^{\phi}_{\mathrm{mix}}$$
(5)

なお H_{fi}^{q} と H_{X}^{g} は結晶構造 ϕ の純元素 Ti と X のエンタル ピーである.

図5はα相とβ相でのTi-Mo合金の合金組成に対するエ

ンタルピー曲線の計算結果である⁽⁸⁾. 矢印で示したエンタル ピー曲線の交点は 0 K での平衡濃度 $\circ_0 \circ_\delta$ 表している. Mo の濃度が平衡濃度 \circ_0 以上の時, α 相よりも β 相のほうがエ ネルギー的に安定である. \circ_0 の値は Mo では6.8 at%である が Nb, V, W では19.1, 15.6, 6.7 at%であった.

マルテンサイト変態の熱力学はα相とβ相の Gibbs 自由 エネルギーが等しくなる平衡温度 T₀の考え方で良く理解さ れている. 室温で両者の自由エネルギーが等しくなる濃度を 平衡濃度 co とすると、 °co は 0 K での平衡濃度であり、図 5 で示すように第一原理計算を用いて算出することができる. マルテンサイト変態開始温度 M_sは平衡温度 T₀よりも低く なり、臨界濃度 ccr は平衡濃度 co よりも低濃度になるが、Ti 合金においてはマルテンサイト変態の駆動力はかなり小さ い⁽²¹⁾. したがって, $c_{\rm cr} \ge c_0$ の差は Ti 合金においては無視 することができ、 $c_{\rm cr} = c_0$ と考えて良い⁽²¹⁾. また T_0 は溶質濃 度が増加するにつれて単調に減少するので、c₀は ∞c₀にほぼ 比例することになる.図6に第一原理計算から算出した平衡 濃度 °c₀ と測定された臨界濃度 c_{cr}⁽²²⁾⁽²³⁾ の比較を示す.臨界 濃度 ccr の実験結果は研究者によってばらつきが見られる が,近似的には c_{cr}=°c₀ と扱ってよいと考えられる. それゆ え平衡濃度の第一原理計算結果を用いれば、合金組成がβ 相の安定性に与える影響を定量的に予測することができ、合



図5 α相(hcp)とβ相(bcc)でのTi-Mo合金の合金組 成に対するエンタルピー曲線の計算結果⁽⁸⁾.



図6 第一原理計算から算出した平衡濃度 °c₀ と測定さ れた臨界濃度 c_{cr}⁽²²⁾⁽²³⁾の比較.

金設計に役立てることができる.今後は臨界濃度が知られて いない他の合金元素についても第一原理計算による予測が期 待できる.

5. おわりに

第一原理計算を固溶体合金に展開することで構造材料の合 金設計が可能となりつつあり、アルミニウム合金の固溶強化 とチタン合金のβ相安定性について具体例を紹介した.紹 介事例において、用いている核となる第一原理計算結果は原 子位置と全エネルギーのみであり、第一原理計算から得られ る情報としては基礎的な部類である.そのため、第一原理計 算によって得られた情報をどのように解釈・活用するかが重 要であると言える.この点に関しては原子スケールでの材料 強度学や熱力学との融合が重要になってくるが、未だこのよ うな取り組みは黎明期にあり、今後は合金設計に向けてます ます適用例が増えることが期待される.

文 献

- (1) 東 健司: 軽金属, 60(2010), 458-466.
- (2) 東 健司: 軽金属, 60(2010), 411-418.
- (3) T. Uesugi, Y. Takigawa and K. Higashi: Mater. Trans., 46 (2005), 1117–1121.
- (4) T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Trans., 53(2012), 1699– 1705.
- (5) T. Uesugi and K. Higashi: Comput. Mater. Sci., 67 (2013), 1– 10.
- (6) I. Matsui, S. Ono, Y. Hanaoka, T. Uesugi, Y. Takigawa and K. Higashi: Philos. Mag. Lett., 94(2013), 63–71.
- (7) T. Uesugi, M. Kohyama, M. Kohzu and K. Higashi: Mater. Trans., 42(2001), 1167–1171.
- (8) T. Uesugi, S. Miyamae and K. Higashi: Mater. Trans., 54 (2013), 484–492.
- (9)上杉徳照,宮前 将,東 健司:溶融塩,55(2012),108-114.
- (10) I. Matsui, T. Uesugi, Y. Takigawa and K. Higashi: Acta Mater., 61 (2013), 3360–3369.
- (11) 安里光裕, 星野敏春:まてりあ, 37(1998), 564-568.
- (12) L. F. Zhu, M. Friák, A. Dick, B. Grabowski, T. Hickel, F. Liot, D. Holec, A. Schlieter, U. Kühn, J. Eckert, Z. Ebrahimi, H. Emmerich and J. Neugebauer: Acta Mater., **60**(2012), 1594– 1602.
- (13)田中 功,世古敦人,弓削是貴,小山幸典,大場史康,松永 克志:まてりあ,48(2009),299-302.
- (14) 上杉徳照, 東 健司: 軽金属, 54(2004), 82-89.
- (15) 上杉徳照, 東 健司:金属, 80(2010), 4-10.
- (16) C. Ravi, C. Wolverton and V. Ozoliņš: Europhys. Lett., 73 (2006), 719.
- (17) H. Z. Borchers and P. Dropmann: Z. Metallk., 63 (1972), 137– 140.
- (18) A. H. Cottrell: Report of a Conference on Strength of Solids, Phys. Soc., London, (1948), 30–38.
- (19) R. Labush: Phys. Status Solidi, 41 (1970), 659–669.
- (20) T. Mukai, S. Suresh, K. Kita, H. Sasaki, N. Kobayashi, K. Higashi and A. Inoue: Acta Mater., 51 (2003), 4197–4208.
- (21) L. Kaufman and M. Cohen: Prog. Metal Phys., 7(1958), 165– 246.
- (22) A. I. Antipov and V. N. Moiseev: Met. Sci. Heat Treat., 39 (1997), 499–503.
- (23) R. Boyer, G. Welsch and E. W. Collings: Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM International, Ohio, (1994).