

第一原理計算の固溶体合金への展開

上 杉 徳 照^{*1)} 東 健 司^{*2)}

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、スーパーセルは無限に考えうるが、計算量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} 、

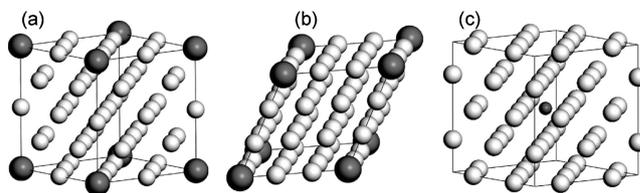


図 1 fcc 構造 A-B 固溶体合金の (a)置換型 $A_{31}B_1$ 、(b)置換型 $A_{26}B_1$ 、(c)侵入型 $A_{32}B_1$ のスーパーセル。A 原子を白色球、B 原子を灰色球で表す。

* 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]

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.

合金名	A ₇ B ₁	A ₂₆ B ₁	A ₃₁ B ₁	A ₆₃ B ₁	A ₁₀₇ B ₁
原子数/セル	8	27	32	64	108
濃度(at%)	12.50	3.70	3.13	1.56	0.93
単位胞	primitive	primitive	cubic	primitive	cubic
単位胞の拡張	2×2×2	3×3×3	2×2×2	4×4×4	3×3×3

合金名	A ₇ B ₁	A ₁₅ B ₁	A ₂₆ B ₁	A ₅₃ B ₁	A ₆₃ B ₁
原子数/セル	8	16	27	54	64
濃度(at%)	12.50	6.25	3.70	1.85	1.56
単位胞	primitive	cubic	primitive	cubic	primitive
単位胞の拡張	2×2×2	2×2×2	3×3×3	3×3×3	4×4×4

合金名	A ₇ B ₁	A ₃₅ B ₁	A ₆₃ B ₁	A ₉₅ B ₁	A ₁₄₉ B ₁
原子数/セル	8	36	64	96	150
濃度(at%)	12.50	2.78	1.56	1.04	0.67
単位胞	primitive	primitive	primitive	primitive	primitive
単位胞の拡張	2×2×1	3×3×2	4×4×2	4×4×3	5×5×3

A₁B₅₃, A₆B₅₄ 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

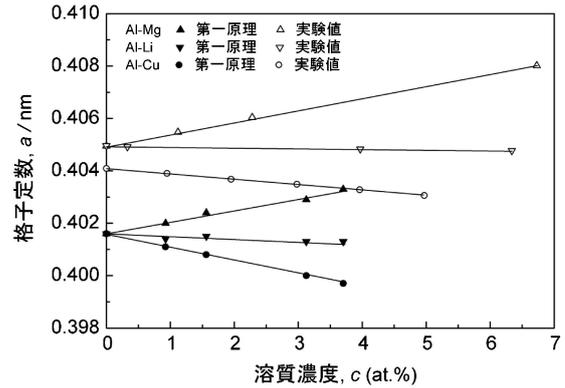


図2 Al-Mg, Al-Li, Al-Cu における溶質濃度と格子定数の関係の第一原理計算結果⁽⁵⁾と報告されている実験結果.

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 $r_x = d - d_0/2$ 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, d_0 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

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 c_0 を表している。Moの濃度が平衡濃度 c_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。 c_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 T_0 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 c_0 とすると、 c_0 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 T_0 よりも低くなり、臨界濃度 c_{cr} は平衡濃度 c_0 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_{cr} と c_0 の差はTi合金においては無視することができ、 $c_{cr}=c_0$ 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、 c_0 は c_0 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 c_0 と測定された臨界濃度 c_{cr} ⁽²²⁾⁽²³⁾の比較を示す。臨界濃度 c_{cr} 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 $c_{cr}=c_0$ 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

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: までりあ, **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: までりあ, **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).

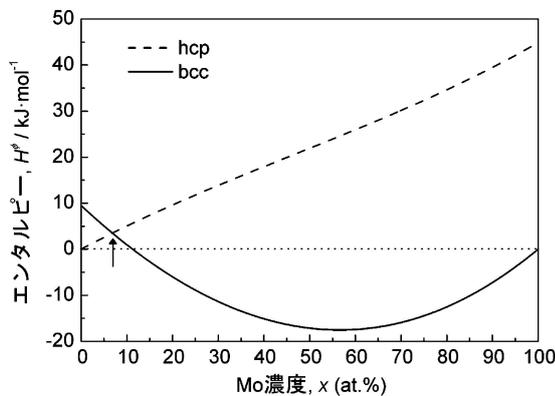


図5 α 相(hcp)と β 相(bcc)でのTi-Mo合金の合金組成に対するエンタルピー曲線の計算結果⁽⁸⁾。

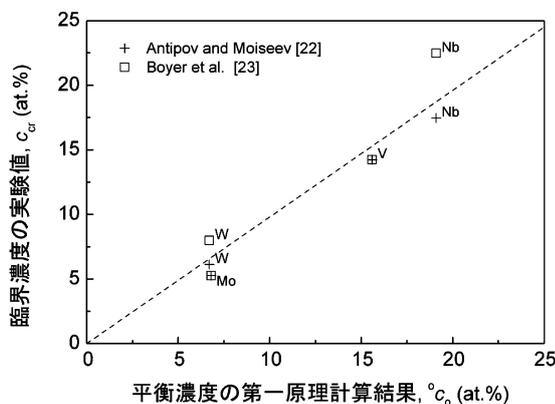


図6 第一原理計算から算出した平衡濃度 c_0 と測定された臨界濃度 c_{cr} ⁽²²⁾⁽²³⁾の比較。