

卒業論文

第一原理計算による LPSO 相型 Mg 合金の生成機構の 解明

関西学院大学理工学部
情報科学科西谷研究室
8626 坂本 雄一

2012 年 3 月
指導教員 西谷 滋人 教授

概 要

本研究では、LPSO 型 Mg 合金の生成機構の解明のため、動的モンテカルロ法によるシナリオの生成、第一原理計算によるシナリオの検証を行った。

Mg 合金は、その軽量性から電子情報機器の筐体や自動車部品への適用が進められてきた。このような流れの中で最近、超ジュラルミンより優れた機械的性質を持つ LPSO 型 Mg 合金が見出された。しかし、LPSO 型 Mg 合金は原子レベルでの生成機構の解明が進んでいないのが現状である。そこで本研究では、LPSO 型 Mg 合金の原子レベルでの生成機構の解明を目的とした。

LPSO 型 Mg 合金には、18R 構造で積層欠陥部に溶質原子が濃化しているといった特徴がある。しかし、18R 構造が先に構成されるのか、それとも溶質原子が先に拡散するのかはまだ解明されていない。そこで、2つの違った条件の動的モンテカルロ法によるシミュレーションを行い、積層欠陥支配と溶質原子支配のシナリオを生成した。

いくつかの計算モデルの第一原理計算によって、それぞれのシナリオの検証を行った。計算したモデルは、様々な積層周期の Mg のモデル、Y、Zn のペアが2つ含まれた 2H 型 Mg 合金のモデル、Y と Zn を2つずつ配置した 18R 構造 Mg 合金のモデルである。計算した結果、純粋な Mg は 2H 構造が安定であること、溶質原子は6周期ごとに配置すると安定であること等が判明した。しかし溶質原子の配置は、6周期以外でもエネルギー値にあまり大差がなく、この結果から溶質原子支配のシナリオが正しいとは判定できなかった。

目次

第1章	序論	2
1.1	マグネシウム	2
1.1.1	特徴	2
1.1.2	特性	2
1.2	LPSO相	3
1.2.1	結晶構造	3
1.2.2	結晶の塑性変形	3
1.2.3	積層欠陥	4
1.2.4	LPSO相の構造的特徴	5
1.3	LPSO型Mg合金	8
第2章	仮説	9
2.1	動的モンテカルロ法	9
2.1.1	モンテカルロ法	9
2.1.2	シミュレーションモデル	9
2.1.3	シミュレーションの流れ	9
2.1.4	シミュレーションの視覚化	9
2.1.5	シミュレーションに使用したシステム	11
2.2	シナリオ	12
2.2.1	積層欠陥支配のシナリオ	12
2.2.2	溶質原子支配のシナリオ	13
第3章	計算手法	14
3.1	第一原理計算	14
3.2	VASP	14
3.2.1	擬ポテンシャル法	15
3.2.2	波動関数	15
3.2.3	平面波基底法	15
3.2.4	PAW(Projector Augmented Wave)法	15
3.3	MedeA	16
第4章	計算モデルと計算結果	17
4.1	様々な積層周期のMgのモデル	17
4.2	Y, Znのペアが2つ含まれた2H型Mg合金のモデル	18
4.3	YとZnを2つずつ配置した18R構造Mg合金のモデル	21
第5章	総括	25

第1章 序論

1.1 マグネシウム

1.1.1 特徴

Mg は、実用金属の中でも最も軽量であり、Si, Al, Fe に次いで 4 番目に豊富な金属である。特に海水中にも苦汁の主成分として多量に含まれており、日本国内においても十分に自給できる唯一の金属といえる。また生態適合性が高く、リサイクル性にも優れている。これらのことから Mg はグリーンイノベーションを引き起こす 21 世紀のキラーマテリアルと考えられており、世界各国が戦略材料に位置づけて研究開発を進めている [2]。

1.1.2 特性

物理的特性

表 1.1 に金属材料の特性比較を示す。Mg は、比重が 1.74 と鉄の 1/4.5、アルミニウム (Al) の約 2/3 と構造用金属材料の中で最も軽量であり、融点は 649 °C と Al とほぼ同程度である。

機械的特性

純 Mg は引張強さ 98Mpa、伸び 5%、硬さ 30 程度であるが、実際には Al や亜鉛 (Zn)、マンガン (Mn)、その他の元素などの添加により Mg 合金として機械的性質を改善して使用することが普通であり、最近では各種希土類 (RE) を添加し大幅に性能の向上を図っている。

表 1.1: 金属材料の特性比較 [3].

金属名	密度 (Mg/m ³)	融点 (°C)	引張り強さ (Mpa)	伸び (%)	硬さ (HB)
マグネシウム	1.74	649	98	5	30
アルミニウム	2.70	660	90	35	23
鉄	7.87	1536	265	45	67
亜鉛	7.13	419	157	45	35

化学的・電気的性質

Mg は反応性に優れた金属のため、一般に、腐食し易い金属とみられているが、大気中では鉄より優れ、大部分のアルカリおよび多くの有機化合物に耐えることができる。しかし、塩素イオン、酸、塩類の存在する雰囲気では耐食性は良くない。このため、Mg 合金の高純度化により耐食性の向上を実現している。

1.2 LPSO相

LPSO相はMg合金($\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$)で見出された。その後、Mg-Zn-Y系に限らず、様々な合金系(MgTMRE, TM=Zn, Cu, Ni, Co, RE=Y, Sm, Dy, Ho, Er, Gd, Tb)でLPSO相が形成されることが徐々にわかってきた。また、Mg-Al-Gd系の合金でもLPSO相の形成が報告されている[3]。

以下では、結晶構造、塑性変形、積層欠陥について述べ、LPSO相の構造の特徴を説明する。

1.2.1 結晶構造

結晶は多様な結晶構造を持つ。単体のMgの場合、六方最密充填構造(hexagonal close-packed structure, hcp構造)の層が2つ重なることで1周期とする2Hの積層欠陥構造でエネルギー的に安定となる。最密充填構造には六方最密充填構造の他に面心立方格子構造(face-centered-cubic, fcc構造)がある。これらの構造は結晶構造のうちどれだけの割合を原子が占めているかを表す値である空間充填率が等しい。hcp構造、fcc構造の違いは最密面の積み方、つまり積層順序に違いがある。図1.1にhcp構造、fcc構造のモデルを示す。

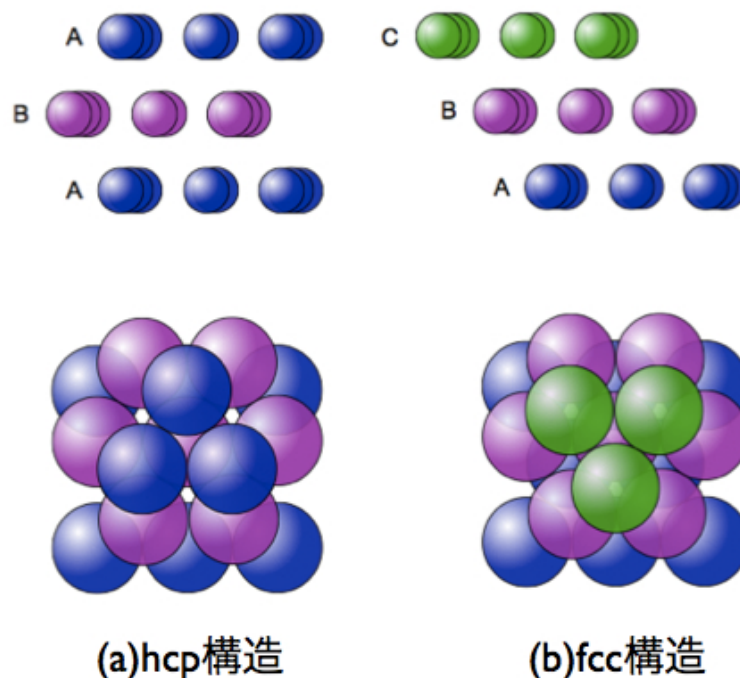


図 1.1: hcp 構造と fcc 構造.

1.2.2 結晶の塑性変形

結晶の塑性変形の多くは、ある結晶面において特定の方向に、とある量だけずべることで起こる。この原子がずべる面は、すべり面と呼ばれ、すべり面は最密面であることが多い。その理由として、最密面は原子間の距離が短く、互いに強く結合しているため、変形しにくいことが挙げられる。結晶面の上下が一斉にずべるには、非常に大きな応力が必要とされるため、実際の塑性変形は、すべり面上を原子が局所的にずれることで起こる。このとき原子がずれた領

域とまだずれていない領域の境界線が、転位として存在する。転位の変位はバーガース・ベクトルで定義されており、バーガース・ベクトルがすべり面上において隣接原子間を結ぶベクトルと一致する転位を完全転位と呼ぶ。またバーガース・ベクトルが隣接原子間を結ぶベクトルと一致しない転位を部分転位 (partial dislocation) と呼ぶ [4]。

図 1.2 に最密面とバーガース・ベクトルを示した。B から B となるベクトルは完全転位のバーガース・ベクトル、B から C、または C から B となるベクトルは部分転位のバーガース・ベクトルである。部分転位が起こった場合、その部分は局所的に積層順序が乱れる。例えば、完全結晶では積層順序が ABABAB... となる結晶系において、部分転位により塑性変形すると、積層順序が ABACAB... のようになる。このような局所的に積層順序が乱れた部分は、積層欠陥と呼ばれる。

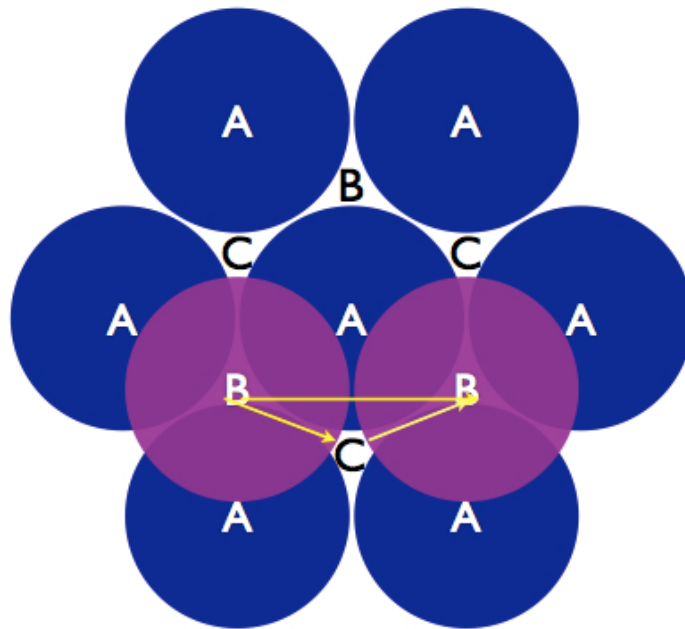


図 1.2: hcp 構造と fcc 構造.

1.2.3 積層欠陥

結晶はそれぞれ周期的な積層順序で構成されるが、周期的に積まれた層に何らかの原因によりずれが生じ、積層構造が変化することがある。このときのずれのことを積層欠陥 (Stacking fault) と呼ぶ。金属結晶内部には多数の積層欠陥が存在し機械的性質を左右している。

Mg の場合は基本的に h (hexagonal) サイトで構成された 2H 構造で安定となるが、何らかの原因でその中に c (cubic) サイトが生じ、積層欠陥となる。図 1.3 では、(a) に 2H の完全結晶、(b) に積層欠陥を含む結晶のモデルを示す。(b) の積層欠陥部の上下にある黒い丸で表した原子は c サイトとなっている。本研究における LPSO 相型 Mg 合金については、本来 2H 構造で安定であるはずの Mg に c サイトが含まれて安定となっている。そのため、積層欠陥は LPSO 相型 Mg 合金の機械的性質に影響を与えていると考えられる。

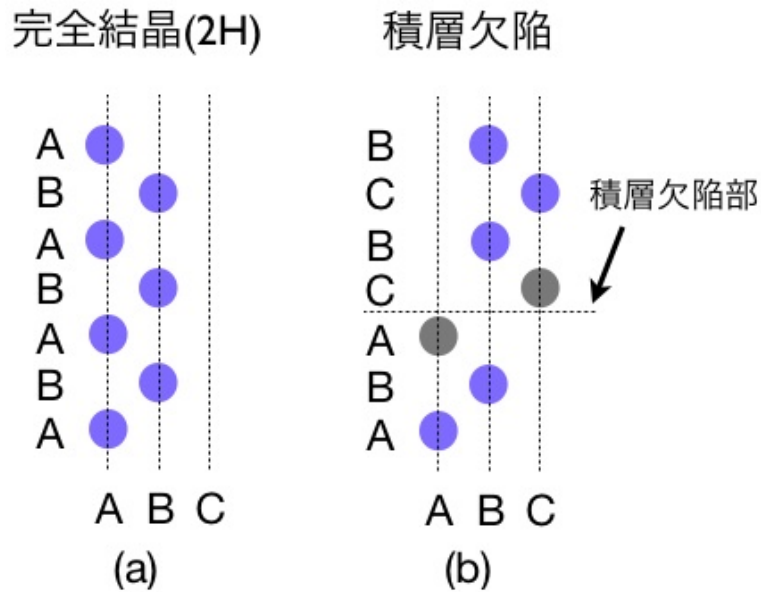
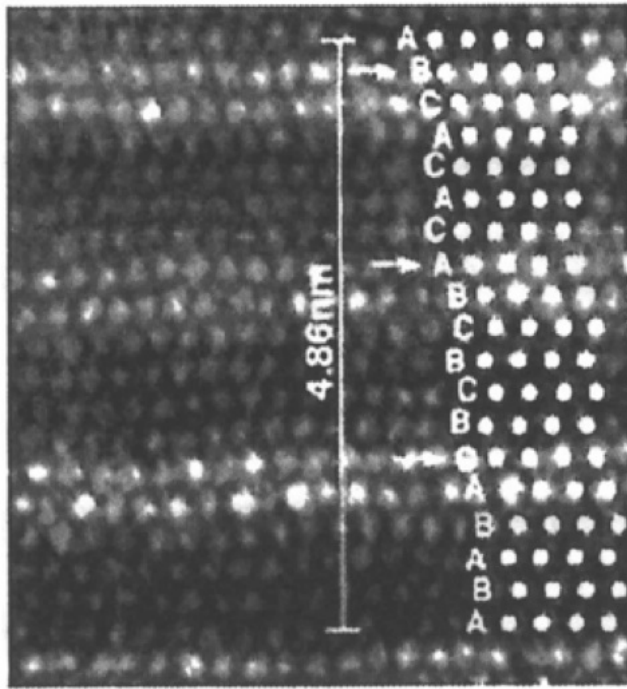


図 1.3: Mg の (a) 完全結晶 (2H) のモデル (b) 積層欠陥が含まれた結晶のモデル.

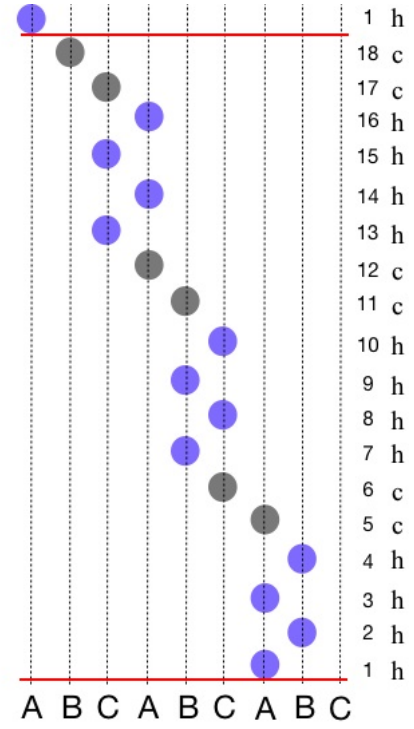
1.2.4 LPSO 相の構造的特徴

図 1.4 では, (a) に Mg 合金 ($\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$) における LPSO 相の HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, 走査透過電子顕微鏡法) 像, (b) 18R 構造のモデルを示した. (a) の HAADF-STEM 像の明るいコントラストで映っている層は (b) のモデルに示したように c サイトになっている. この図から, ABABACBCBCBACACACB の 18 層が 1 周期となっており, h サイトと c サイトが規則的に積層されていることが確認できる. この c サイトの層は積層欠陥部である. また, HAADF-STEM 像の特徴として重い原子が明るいコントラストで現れるという特徴がある. このことから, 図 1.4(a) では, 積層欠陥部に重い溶質原子が濃化していることがわかる.

最近では, 図 1.5, 図 1.6 に示すような 10H, 14H, 24R などの多形が存在することもわかってきた.

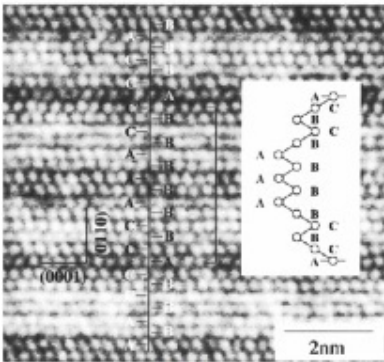


(a)

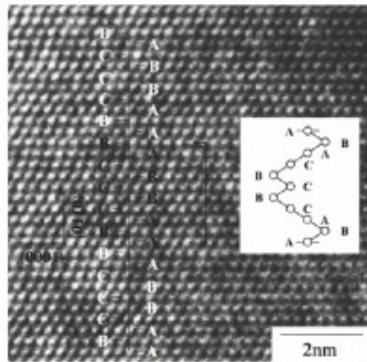


(b)

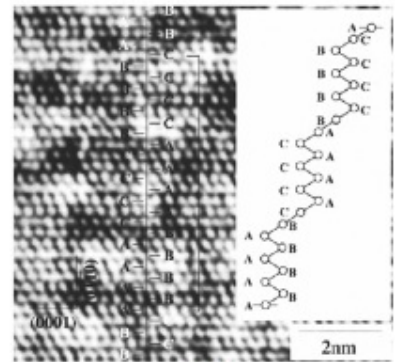
図 1.4: (a) $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ 合金における LPSO 相の HAADF-STEM 像 [5], (b)18R 構造のモデル.



(a)



(b)



(c)

図 1.5: LPSO 相の多形. (a)10H, (b)14H, (c)24R[6].

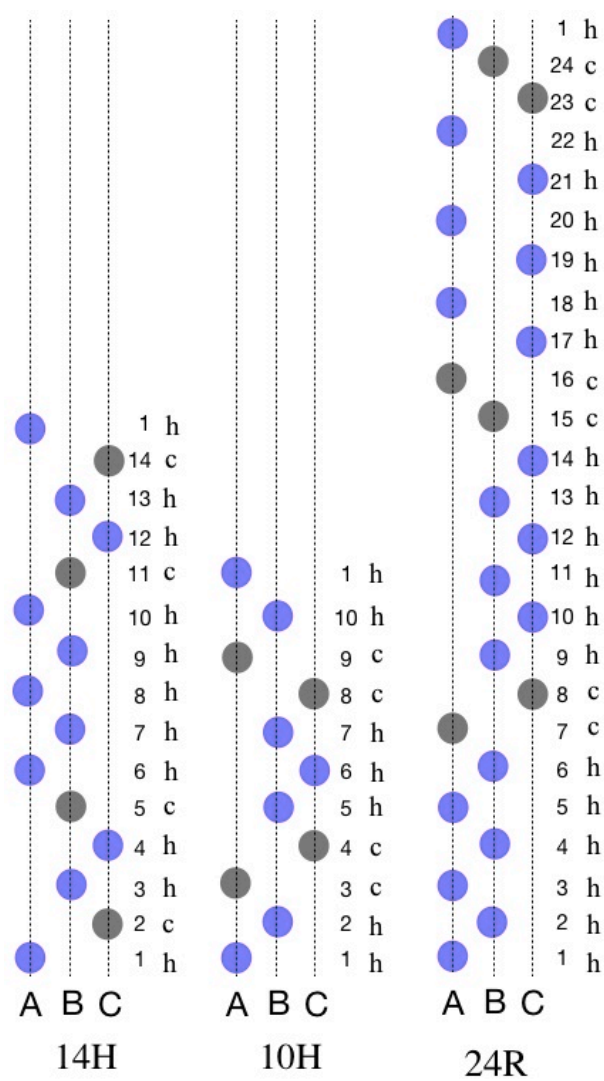


図 1.6: 10H, 14H, 24R を表したモデル.

1.3 LPSO 型 Mg 合金

上述の通り, Mg 合金 ($\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$) は LPSO 相を含む合金の一種であり, 図 1.4 に示したような 18R 型の構造になっている. LPSO 相の構造の特徴として, 積層欠陥部に溶質原子が濃化していることが挙げられる. よって, Mg-Y-Zn 系合金の場合は, Y, Zn は積層欠陥部付近に濃化しているとわかる.

また, 西谷研究室正木が, 18R 型 Mg 合金を想定したいくつかのモデルを作成し, 第一原理計算を行った結果, 以下のことが判明した. [3].

- (i) 18R 構造 Mg 合金において Y, Zn が, 図 1.7 のように配置されていると最も安定である.
- (ii) Y が Mg ないで孤立しているとき, 安定となる.
- (iii) Y, Zn がそれぞれ離れているよりも, この図のようにそれぞれの原子が第一近接に位置する方が安定である.

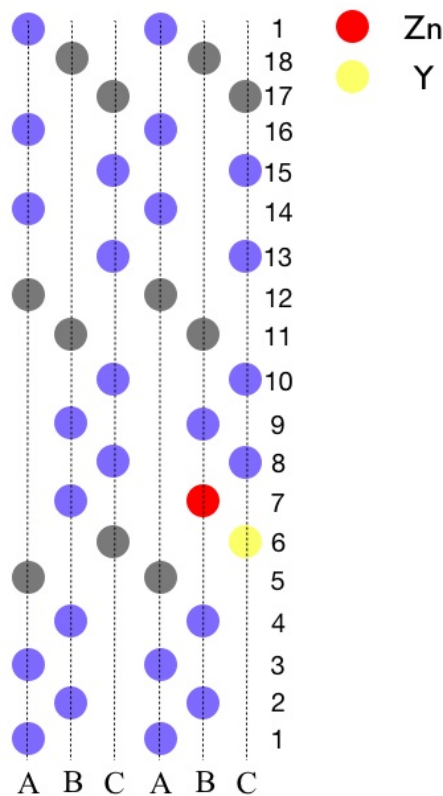


図 1.7: Y, Zn が含まれた 18R 構造 Mg 合金における最安定構造.

以上のことを総合すると $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ 合金は以下のような特徴を持つと考えられる.

- (i) 6 周期ごとに積層欠陥が入っている 18R 構造を有し, 積層欠陥部に隣接する層は c サイトである.
- (ii) c サイトには Mg より重い Y, c サイトに隣接する h サイトには Zn がそれぞれ含まれる.
- (iii) Y, Zn は第一近接に位置している.

第2章 仮説

本章では，組織生成の素過程を視覚化する動的モンテカルロ法により，LPSO 型合金の生成シナリオを組み立てる．

2.1 動的モンテカルロ法

2.1.1 モンテカルロ法

モンテカルロ法は，数値計算等を解く際に乱数を用いたシミュレーションを何度も行うことにより，近似解を求める手法である．巡回セールスマン問題を解く手法として有名な方法である．本研究では，後述する系のモデル内の原子を一定条件の下でランダムに動かすことにより，LPSO 相の生成プロセスのシミュレーションを行った．

2.1.2 シミュレーションモデル

シミュレーションには，系の断面図を表した図 2.1 のような平面のモデルを使用する．白色の点は hcp 構造の Mg，灰色の点は fcc 構造の Mg，青色の点は Y をそれぞれ表している．また，それぞれの点ごとにまたは，状態ごとに決められたエネルギーをパラメータとして与えている．エネルギーのパラメータは仮説ごとに少し違ったパラメータとなっている．このモデルにはいくつか簡略化した点がある．

まずは，Mg は通常六方格子であるが，この図では立方格子に簡略化している．その代わりに Mg 原子に fcc，hcp といったパラメータを与えた．パラメータを与えることで，構造に変化を与えずに，様々な構造を想定した．

次に，Zn を考慮しないことである．西谷研究室正木の計算より，Zn が Y の第一近接に位置していると安定である判明しているので，Y，Zn はペアで動くと考える．よって，Y の動きがわかれば Zn の動きがわかるので，溶質原子は Y の点のみを考えることにした．

このモデルを使用してシミュレーションを行う．

2.1.3 シミュレーションの流れ

シミュレーションの流れを図 2.2 に示した．このフローチャートには示していないが，初期状態，系のエネルギーの計算方法は，シナリオごとに違いがあるため，後述する．次状態の受け入れ判定は， ΔE がマイナスの場合，絶対値が小さい場合の 2 つを設定した． ΔE の絶対値が小さい場合という条件を加えたのは，局所的最適解に陥らないようにするためである．

2.1.4 シミュレーションの視覚化

視覚化の方法と，その方法を選択した理由を以下に示す．

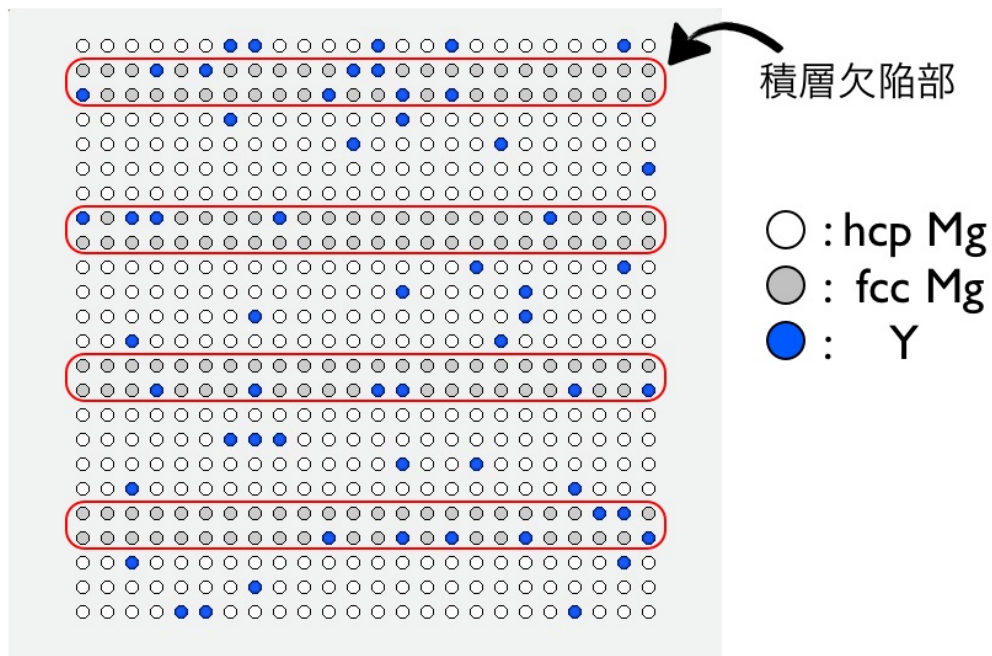


図 2.1: シミュレーションに使用するモデルの例.

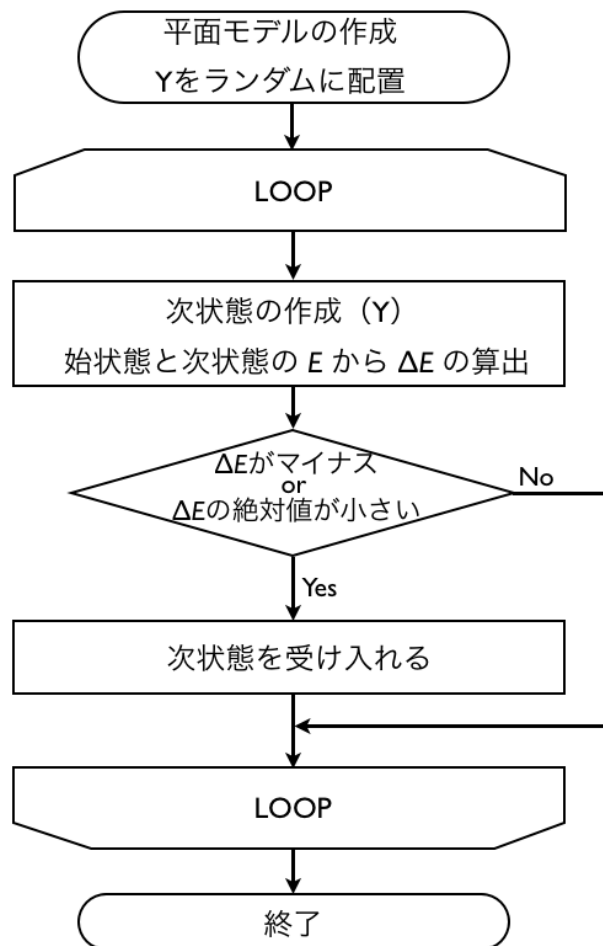


図 2.2: シミュレーションの流れ. ループ回数は任意で設定する.

1. テキストファイルの出力

本研究では視覚化のツールの一つとして gnuplot を使用する。gnuplot ではテキストファイルの数値を読み取って視覚化を行う。そこで、まず、各試行ごとのモデルの座標をテキストファイルとして出力する。

2. gpl ファイル形式のファイルの生成

通常 gnuplot で画像の表示やファイルの書き出しをするためには、ターミナル上でコマンドを一つ一つ打ち込んでいく必要がある。そこで、gpl ファイルを生成する。gpl ファイルは、gnuplot で使用するコマンドを事前にファイル内に書き込んでおくことで、自動的に実行してくれるファイルである。そのため、コマンドを出力の手間を省くことができる。

gpl ファイルには、上記で作成したテキストファイルを読み込み、eps ファイルを出力するコマンドを入力する。gnuplot では、jpg や svg へのファイル出力を行うこともできるようである。しかし、jpg や svg ファイルへの出力がうまくいかなかったため、eps を選択した。

3. eps ファイルから tiff ファイルへの変換

本研究では最終的にアニメーションにすることを目的としている。そこで、TSBSimpleAnimator を使用するのだが、eps ファイルのままでは動画にすることができない。そのため、eps ファイルから tiff ファイルへの変換を行う。tiff ファイルを選択したのは、原因はわかっていないが jpg ファイルではアニメーションにする際にエラーが出てしまったためである。

手順はまず、すべての eps ファイルをプレビューで開く。次に、プレビューで開いたすべてのファイルをサイドバーで選択する。最後に、「コピーをフォルダに保存」を選択して適当なディレクトリーに TIFF 形式でファイルを保存する。

4. アニメーションの生成

TSBSimpleAnimator を起動する。そして、TIFF 形式の画像を保存したディレクトリーを選択し、動画を生成する。

2.1.5 シミュレーションに使用したシステム

Ruby

Ruby とはまつもとゆきひろ氏により開発されたオブジェクト指向スクリプト言語である。一般的に、Ruby は数値計算には向いていないと言われる。実際に、Ruby は C や Fortran などの他の言語に比べ、実行速度などの面で遅い。しかし、Ruby の言語は、単純な構文で書かれており、可読性に優れている。さらに、コンパイルを必要としないインタプリタ方式を採用しているため、実行の手間が少ない。本研究では、動的モンテカルロ法の実行を行うツールとして Ruby を選定した。

gnuplot

gnuplot は Thomas Willeams や Collin Kelley, その他の多くの人々によって開発されている対話方式のグラフ作成ソフトウェアである。キーボードから入力するコマンドにより、プロット方法を制御するので、GUI になれた人には難しいと感じるかもしれない。しかし、覚えるコマンドは多くなく、慣れると GUI を使ったグラフ作成ツールよりも応用範囲が広がるため、グラフをよく作成する理系学生、研究者やエンジニアにとっては役立つソフトウェアである [7]。また、グラフを作成するだけでなく、点や線を簡単に表現することができる。本研究では状態ごとのモデルの画像の出力を行うツールとして gnuplot を選定した。

TSBSimpleAnimator

複数の画像から、動画を作ることのできる Mac 用のアプリケーションである。複数の JPG や TIFF 形式のファイルが保存されたディレクトリーを選択するだけで用意に動画を作成することができる。また、作成する動画の保存形式も選択することができるので、作成した動画の共有も容易に行うことができる。本研究では出力された画像ファイルをアニメーションに書き出すツールとして TSBSimpleAnimator を採用した。

2.2 シナリオ

LPSO 型 Mg 合金の大きな特徴として、

- (i) 6〜7 周期ごとに Y, Zn が濃化している。
- (ii) 6 周期ごとに積層欠陥が生じている。
- (iii) 積層欠陥部に溶質原子が濃化している。

という点が考えられる。西谷研正木の研究によって、積層欠陥部に Y, Zn が濃化していると安定であることは示されている。しかし、

- (i) Y, Zn が 6 周期ごとに生じると安定である。
- (ii) 6 周期ごとに積層欠陥が生じていると安定である。

といった 2 点に関してはまだ判明していない。そこで以下の 2 種類の計算条件でのシナリオを考える。そして、それぞれの計算条件でのシミュレーションを行った。

2.2.1 積層欠陥支配のシナリオ

積層欠陥支配のシナリオでは、18R が安定である前提とする。そのため、初期状態は 18R 構造の Mg の中に Y が拡散した状態とする。エネルギー計算は、積層欠陥部に Y が隣接した際に低くなるように設定する。

図 2.3 では、実際に行ったシミュレーションの流れを示した。シミュレーション結果を見ると、積層欠陥部に多くの Y が濃化していることがわかる。

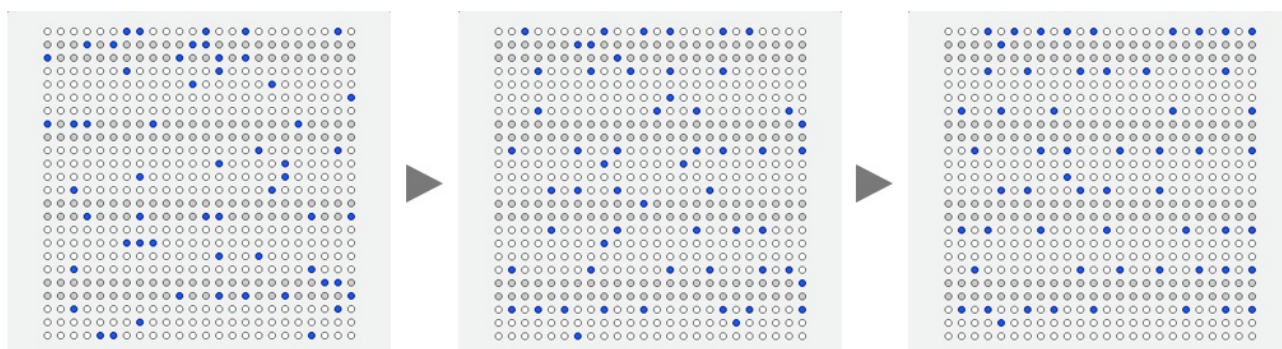


図 2.3: 積層欠陥支配のシナリオのシミュレーション結果.

2.2.2 溶質原子支配のシナリオ

溶質原子支配のシナリオでは、2H の Mg の中に Y が拡散した状態を初期状態とする．エネルギー計算は、Y が6周期ごとに並ぶと低くなるような条件とした．以上の条件で計算を行い、設定した回数のシミュレーションを行った後、Y の濃化している層に積層欠陥を入れる．

図 2.4 では、実際に行ったシミュレーションの流れを示した．初期状態の1部に積層欠陥がはいっているのは、Y を早く律速させるためである．シミュレーション結果を見ると、積層欠陥が6周期毎に現れている．

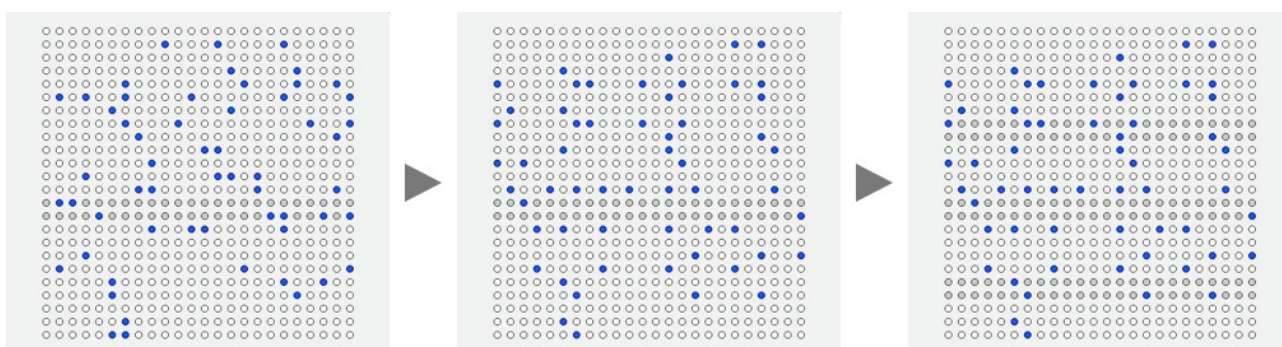


図 2.4: 溶質原子支配のシナリオのシミュレーション結果.

第3章 計算手法

本研究では、原子の種類だけから電子構造を求め様々な物性を予測することのできる第一原理計算 (First principles calculation) を用いて、シミュレーションで参考にするエネルギーの計算を行う。第一原理計算には、VASP と呼ばれる密度汎関数法を用いた平面波・擬ポテンシャル法電子構造プログラムを使用する。また、計算に用いる原子モデルの構築には、原子モデル構築ソフト MedeA を使用する。

3.1 第一原理計算

第一原理計算とは、系の原子位置を入力として、電子構造を Schrödinger 方程式にしたがって計算し、系のエネルギーポテンシャルを出力する手法である。電子形の応答は、原子形の動きより圧倒的に早いため、分離して計算することも可能である (断熱近似, adiabatic approximation)。まず Schrödinger 方程式は、

$$\mathcal{H}\psi = \mathcal{E}\psi \quad (3.1)$$

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + V\right)\psi = \mathcal{E}\psi \quad (3.2)$$

と書かれる。それぞれハミルトニアン (Hamiltonian: \mathcal{H}) と波動関数 (wave function: ψ)、エネルギー固有値 (energy Eigen value: \mathcal{E}) を表わす。ハミルトニアンは運動エネルギー (Kinetic Energy) を表わす微分作用素項 ($d^2\psi/dx^2$) と、ポテンシャルエネルギーを表わす項 ($V\psi$) とからなる。ポテンシャル (potential: V) には、入力として入れた原子座標にある原子がもつ核ポテンシャル (nuclear potential) と、周りの電子の相互作用 (交換相関相互作用, exchange-correlation interaction) が含まれている。したがって、このポテンシャルは繰り返し計算によって決定されなければならない。つまり、左辺に入力として入れるポテンシャルは周りの電子の構造に依存するため、式 (3.2) の出力である電子波動関数に依存する。通常は、この入力と出力のループを、エネルギーあるいは波動関数が収束するまで繰り返す必要がある。このループを self consistent loop と呼ぶ。第一原理計算手法につけられた沢山の名前は、この核ポテンシャル、波動関数、電子の相互作用の近似の組み合わせにつけられている [8]。

3.2 VASP

VASP は、密度汎関数法による平面波・擬ポテンシャル基底を用いた第一原理電子状態計算プログラムパッケージである。VASP の計算原理についての説明は、西谷研究室の VASP manual に詳しく記述されているため、本節では簡略化する。本計算では VASP の計算精度を検証したため、計算精度に関わる簡単な原理およびパラメータについて説明する。

3.2.1 擬ポテンシャル法

擬ポテンシャル法は全原子を計算するフルポテンシャル法とは異なり，原子における内殻電子部分を無視し，価電子部分だけで作られたポテンシャルを指し，その様子を図 3.1 に示す．普通の物性では，内殻電子の寄与はほとんど無いため，内殻を無視したポテンシャルでも十分な精度でのバンド計算が可能である．また，波動関数を記述するための基底関数に平面波を使うことができる．

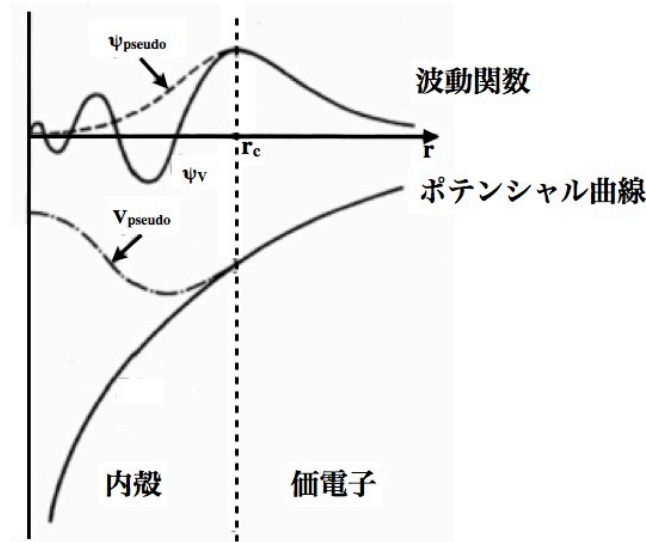


図 3.1: フルポテンシャルと擬ポテンシャルの違い． ψ は波動関数， V はポテンシャルを表す [3]．

3.2.2 波動関数

基底関数で展開した形で記述することができる．この時に用いられる基底の 1 つに平面波基底 (Plane wave basis) がある．バンド計算における表式化が比較的簡単で力やストレスの計算も他の基底（局在基底など）を使った場合より容易に実現が可能である．

3.2.3 平面波基底法

波動関数を平面波の重ねあわせとして表現し，固体のように周期性をもつ構造では計算を大幅に減らすことができる手法である．

3.2.4 PAW(Projector Augmented Wave) 法

擬ポテンシャル法として PAW 法を用いた．擬ポテンシャル法には，フルポテンシャル・PAW ポテンシャル・(ウルトラソフト型) 擬ポテンシャルの 3 つに分類される．PAW ポテンシャルは Blochl が考案した全電子計算の方法で，フルポテンシャルの精度と擬ポテンシャルの高速性の両者を兼ね備えている．

3.3 MedeA

MedeA は、データベースと第一原理計算の手法を 1 つのプラットフォームで統合した、材料設計支援のための統合ソフトウェアである。グラフィックスインタフェース、および計算プログラムは全て Windows システム上で稼働するので、構造の検索、構築、編集、計算、そして解析までの行程を 1 つのプラットフォーム上で行うことが出来る。また、VASP で計算を行うための計算ファイルを作成することが可能である [8]。

第4章 計算モデルと計算結果

本章では，仮説の検証に使用した Mg, Mg 合金の計算モデルごとに，第一原理計算による計算結果を示す．なお，本計算を行うにあたり，計算時間を短縮するため以下に示すように，その特徴を保持したより小さなモデルを構築し計算を行った．以下には，計算したモデルとその計算結果を示した．

4.1 様々な積層周期の Mg のモデル

積層欠陥支配のシナリオでは，18R 構造が安定であるという前提でシミュレーションを行った．その前提が正しいかどうかを確認するため，図 4.1 のように，様々な積層周期の Mg のモデルの計算を行った．

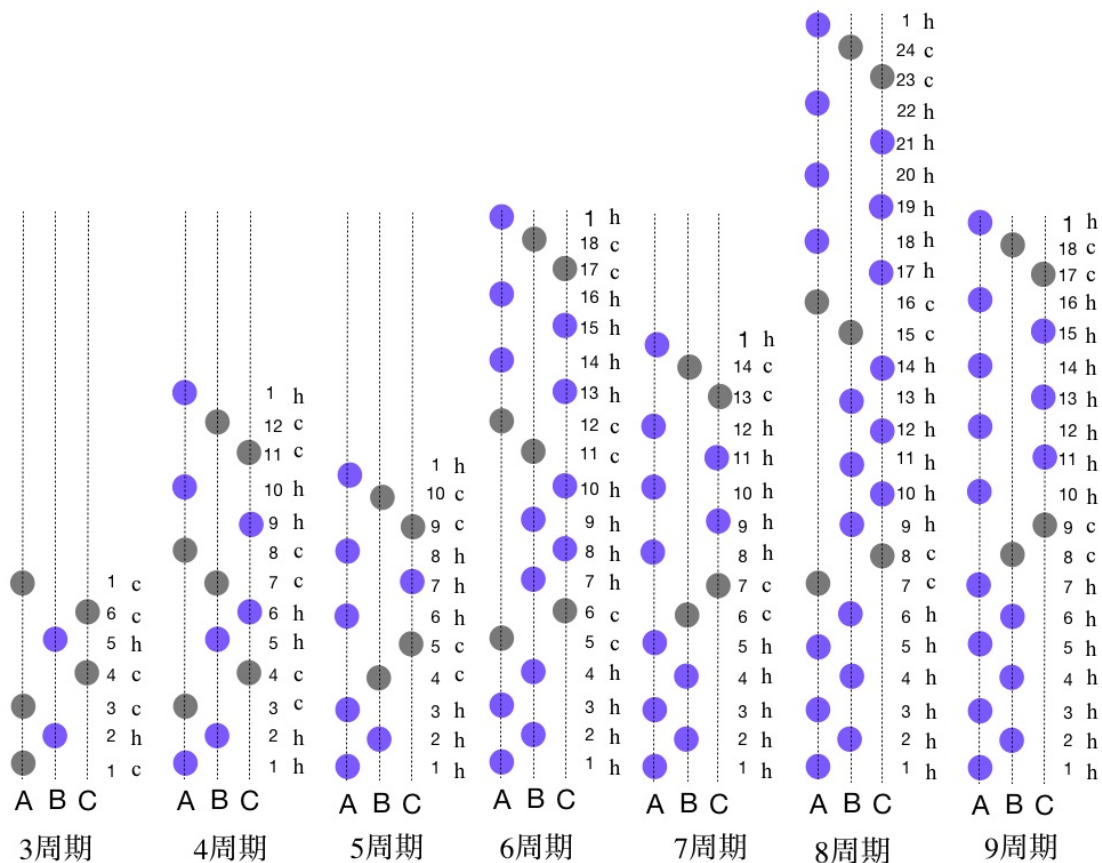


図 4.1: 3～9 周期で積層欠陥を含む Mg のモデル．6 周期は 18R，8 周期は 24R 型構造と同じである．

計算結果を表 4.1，図 4.2 に示す．図 4.2 に示されている 2H，3C の点はそれぞれ，積層周期比 0，1 を示している [3]．積層周期比は，2H，3C のどちらの構造に似ているかを表しており，

0に近い程2H構造に似ていると判断する。この図より、これらの点は線形性があり、積層周期比が小さいほど安定であることがわかる。よって、2H型構造のほうが他の積層周期の構造よりも安定であり、他の要因がない限りは18R構造に変形するとは考えられない。

表 4.1: 様々な積層周期の Mg のモデルの 1 原子あたりのエネルギー。

積層欠陥の現れる周期	9	8	7	6	5	4	3
積層周期比	0.1820	0.2500	0.2860	0.3333	0.4000	0.5000	0.6667
エネルギー [eV/atom]	-1.5381	-1.5380	-1.5373	-1.5391	-1.537	-1.5362	-1.5325

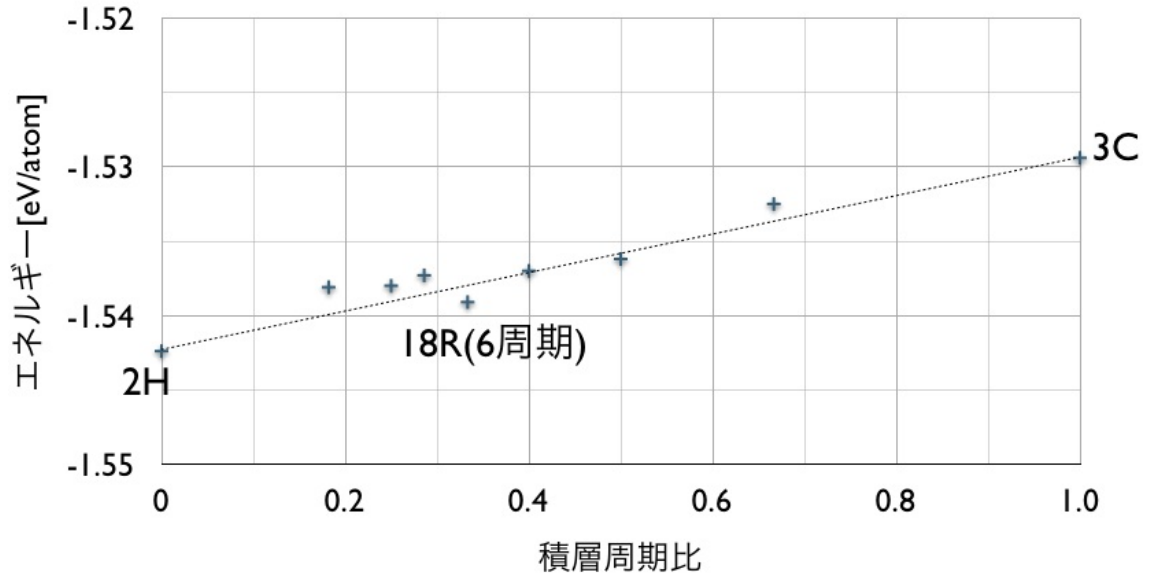


図 4.2: 様々な積層周期の Mg のモデルの 1 原子あたりのエネルギー。

4.2 Y, Zn のペアが2つ含まれた2H型Mg合金のモデル

溶質原子支配のシナリオでは、Y, Zn のペアが6周期ごとに律速することで6周期ごとに積層欠陥が生じた。そこで、Y, Zn のペアが本当に6周期ごとに律速するかを調べるために、2H構造のMgにY, Znを図4.3のように配置した。

計算結果を表4.2, 図4.4に示す。相互作用エネルギーは、

$$\Delta E = E - (nE_{\text{Mg}} + mE_{\text{Y}} + mE_{\text{Zn}}) \quad (4.1)$$

によって算出した。Eは系全体をエネルギーである。E_{Mg}, E_Y, E_{Zn}はそれぞれ、Mg, Y, Znのhcp構造の原子1つあたりのエネルギーである。n, mはそれぞれMg, 溶質原子であるY, Znの個数である。図4.4を見ると(a)の6周期の点で最も相互作用エネルギーが低くなっている。また、(b)の点の中では4周期が最も安定となっている。この場合の配置と18R構造を図4.5のように比較してみる。すると、2つのY, ZnペアのY部分が積層欠陥に含まれるような対応になる。以上のことから、溶質原子が律速することで18R構造が形成されることが考えられる。しかし、他の周期と比べても最大でも0.025eV程のエネルギー差しかないため、議論の余地がある。

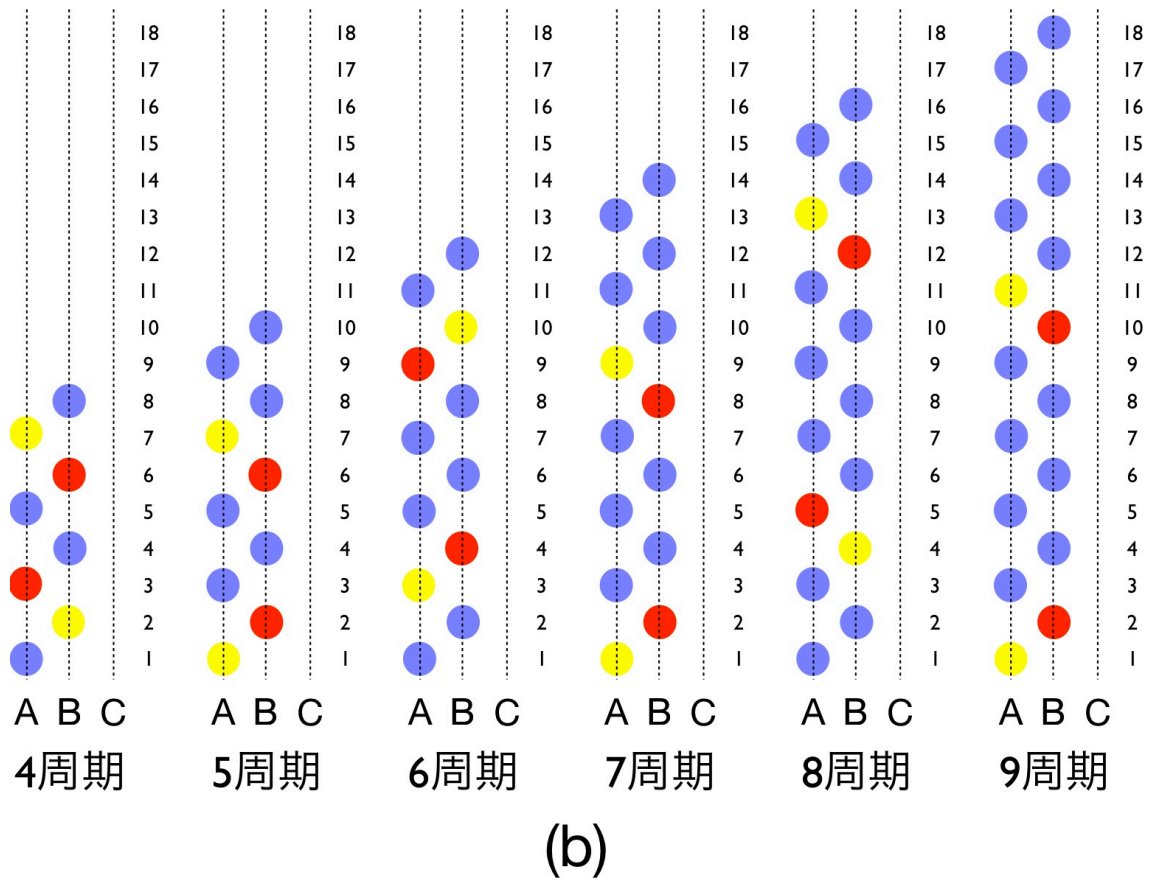
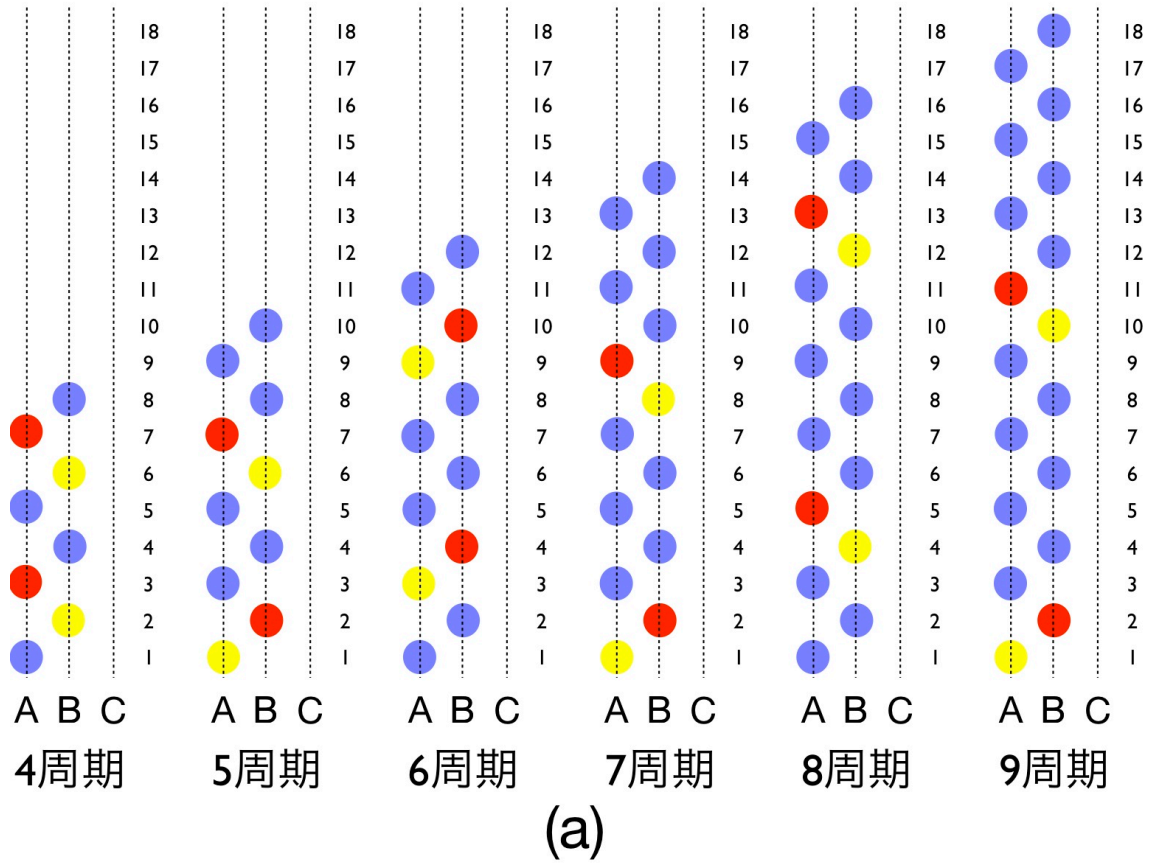


図 4.3: Y, Zn のペアが2つ含まれた 2H 型 Mg 合金モデル. 2つの Y, Zn のペアの並びが (a) は同じ, (b) は逆である.

表 4.2: Y, Zn のペアが2つ含まれた 2H 型 Mg の合金モデルの相互作用エネルギー.

Y, Zn のペアの現れる周期		4	5	6	7	8	9
相互作用エネルギー [eV]	(a)	1.4026	1.3883	1.3808	1.3841	1.3949	1.4059
相互作用エネルギー [eV]	(b)	1.3850	1.3876	1.3859	1.3866	1.3926	1.4032

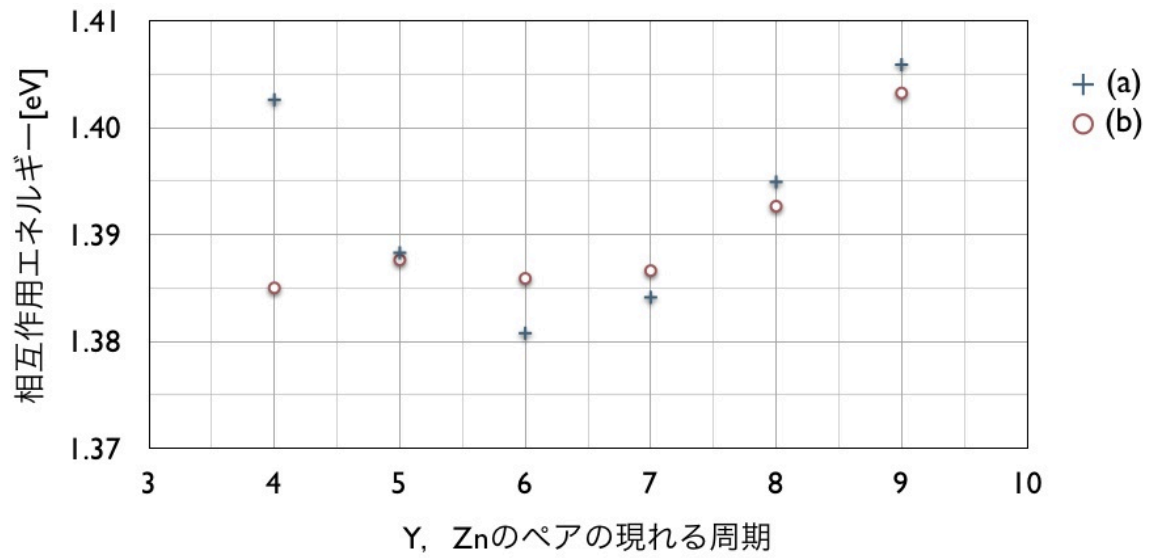


図 4.4: Y, Zn のペアが2つ含まれた 2H 型 Mg の合金モデルの相互作用エネルギー.

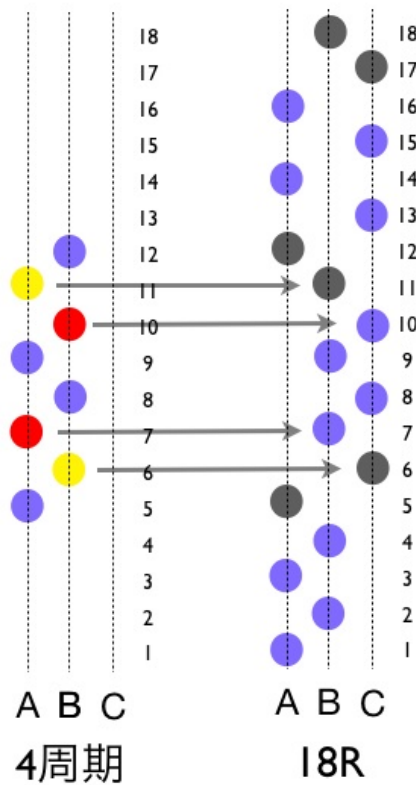
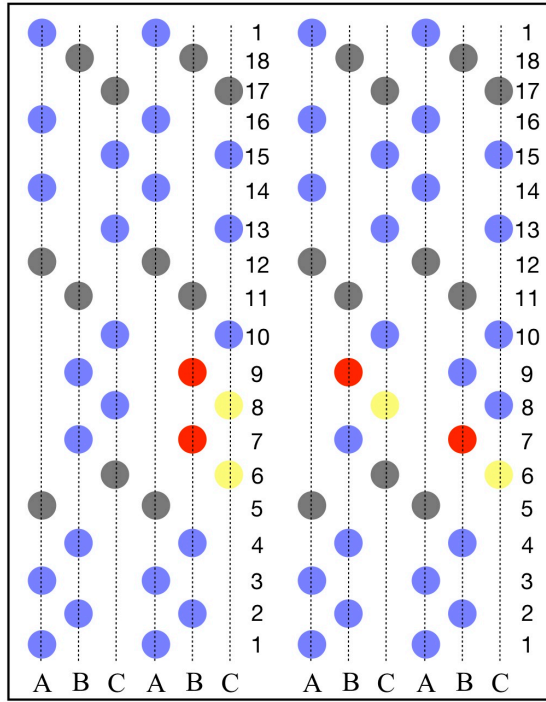


図 4.5: 図 4.4(b) の 4 周期のモデルと 18R 構造の比較.

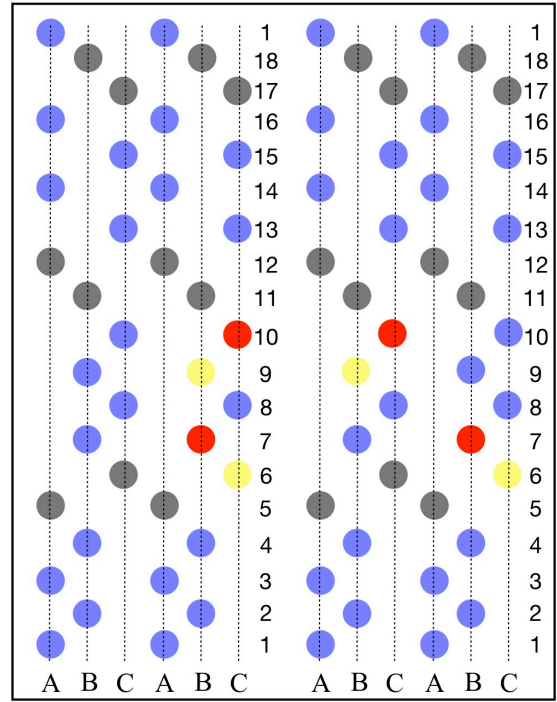
4.3 Y と Zn を 2 つずつ配置した 18R 構造 Mg 合金のモデル

両方のシナリオの終状態では、多くの Y が積層欠陥部に位置している。そこで、18R 構造内において溶質原子である Y, Zn が複数ある場合にどのように位置すれば安定であるか確かめるため、図 4.6 を用意した。Y, Zn は隣り合って配置されることで安定となるので、Y, Zn のペアを 2 つ配置させる。一方のペアを最安定である 6, 7 層目に配置し、もう一方のペアを (a) ~ (d) のモデルのように 0 ~ 3 層離して配置する。また、(a) ~ (d) すべてにおいて、それぞれのペアの配置が第 1 近接、第 2 近接となるように考える。

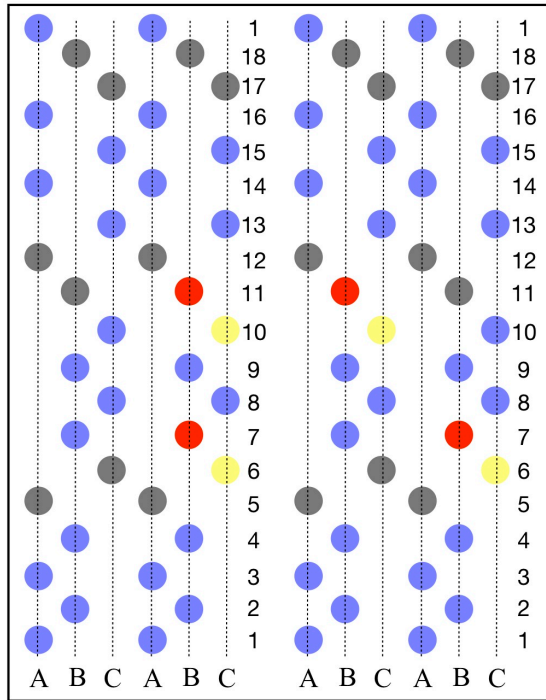
計算結果を表 4.3, 図 4.7 に示す。また、表 4.4, 図 4.8 は 6, 7 層目には含まれない、Y, Zn のペアの配置をが逆にしたモデルの計算結果を示す。これらの図からまず、2 つの Y, Zn のペアの並びが同じになっているとき、それぞれが第一近接に配置されている方が安定という結果を得た。次に、2 つの Y, Zn のペアの並びが逆になっている場合は、3 つの計算では第 2 近接に配置されている方が安定という結果を得た。



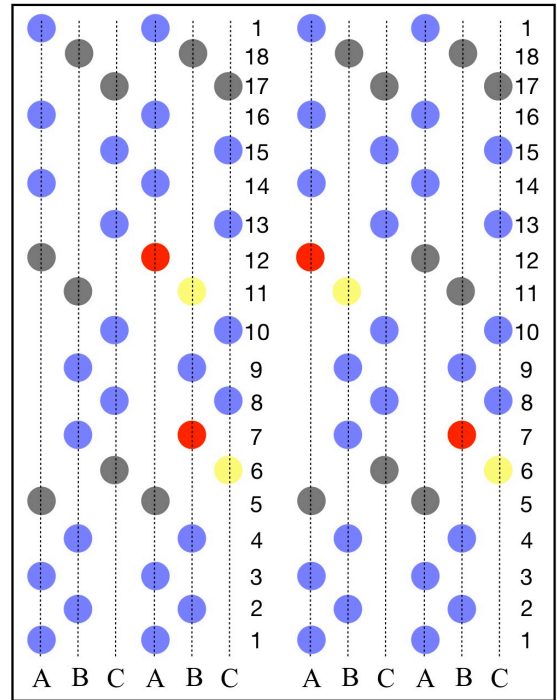
(a)



(b)



(c)



(d)

図 4.6: Y, Zn のペアが2つ含まれた 18R 構造 Mg 合金モデル. Y は黄色, Zn は赤で示している.

表 4.3: Y と Zn を 2 つずつ配置した 18R 型 Mg 合金のモデルのエネルギー.

モデル		a	b	c	d
Y, Zn の配置している相		6-8,7-9	6-9,7-10	6-10,7-11	6-11,7-12
エネルギー [eV]	near	-120.5179	-120.4716	-120.5534	-120.5164
エネルギー [eV]	far	-120.0738	-120.4269	-120.4580	-120.5291

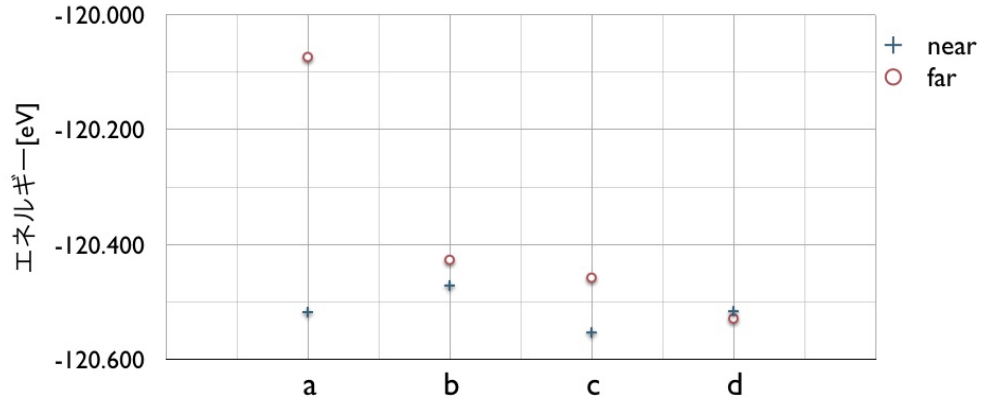


図 4.7: Y と Zn を 2 つずつ配置した 18R 型 Mg 合金のモデルのエネルギー.

表 4.4: Y と Zn を 2 つずつ配置した 18R 型 Mg 合金のモデルのエネルギー.

モデル		a	b	c	d
Y, Zn の配置している相		6-9,7-8	6-10,7-9	6-11,7-10	6-12,7-11
エネルギー [eV]	near	-120.4384	-120.5401	-120.4985	-120.4485
エネルギー [eV]	far	-120.5226	-120.3284	-120.5151	-120.5094

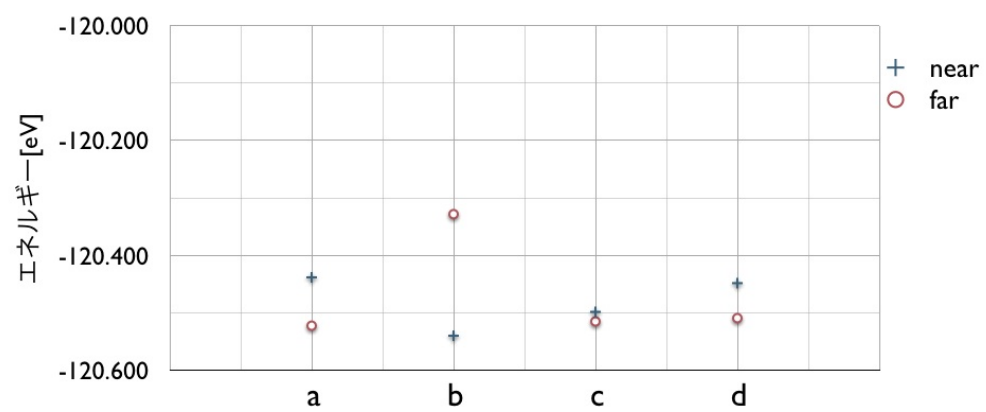


図 4.8: Y と Zn を 2 つずつ配置した 18R 型 Mg 合金のモデルのエネルギー.

第5章 総括

LPSO 型 Mg 合金は優れた機械的性質を持つ合金として注目を集めているが、原子レベルでの生成機構は解明されていないのが現状である。そこで本研究では、LPSO 型 Mg 合金の原子レベルでの生成機構の解明を目的とした。

LPSO 型 Mg 合金の構造の特徴として、積層欠陥の含まれた 18R 構造であること、6~7 周期ごとに溶質原子が積層欠陥部に濃化して安定になっていること等が挙げられる。しかし、6 周期ごとに積層欠陥が生じた後に溶質原子が積層欠陥部に濃化するのか、それとも 6~7 周期ごとに溶質原子が配置された後に積層欠陥が生じるのかは判明していない。そこで、2つの計算条件を用意し、単純化したモデルの始状態と次状態のエネルギー差を用いて、動的モンテカルロシミュレーションを行った。6 周期ごとに積層欠陥が生じている状態を初期状態としてシミュレーションでは、積層欠陥支配のシナリオを生成した。溶質原子が 6 周期ごとに配置されるとエネルギーが低くなる条件に設定したシミュレーションでは、溶質原子支配のシナリオを生成した。

生成したシナリオを検証するために、第一原理計算を行った。まず、様々な積層周期の Mg のモデルの計算からは、Mg は 2H 構造に近づく程安定になることが判明した。この結果からは、積層欠陥支配のシナリオが正しくないと考えられる。次に、Y, Zn のペアが 2 つ含まれた 2H 型 Mg 合金のモデルの計算を行った。この計算から、18R の積層周期と同じ周期である、6 周期のモデルが安定という結果を得ることができた。しかし、他の周期とのエネルギー差は最大でも 0.025eV 程しかなく、この結果から溶質原子支配のシナリオが正しいと判断するのは難しい。最後に Y と Zn を 2 つずつ配置した 18R 構造 Mg 合金のモデルの計算を行った。ただ、このモデルの計算結果からは 18R 内の溶質原子がどのように配置されて安定になるのかの判断ができなかった。

以上から、本研究では LPSO 型 Mg 合金の原子レベルでの生成機構の解明ができなかった。しかし、エネルギー差がないとはいえ、6 周期ごとに溶質原子が濃化すると安定であると判明した。今後、実際の系の大きさに近づけたモデルに変更する、計算条件を変えるといったような手法を採用することで、検証の余地があると考えられる。

参考文献

- [1] 河村能人, 軽金属, 第 54 巻, 第 11 号, (2004), 503-504.
- [2] 河村能人, 「新規な塑性加工メカニズムによる超高強度マグネシウム合金の開発」, http://www.amada-f.or.jp/r_report/report22.html, (2012/2/28 アクセス).
- [3] 正木佳宏, 「第一原理計算による Mg 合金の長周期積層構造と半導体材料における積層欠陥エネルギー」, 関西学院大学, 修士論文, (2012).
- [4] 鈴木秀次, 「転位論入門」, 株式会社アグネ, (1967).
- [5] 河村能人, 「高強度かつ優れた耐熱性を有する KUMADAI マグネシウム合金の開発」, <http://www.kumamoto-u.ac.jp/seeds/seeds/25000240/index.html>, (2012/1/18 アクセス).
- [6] M.Matsuda, S.Ii, Y.Kawamura, Y.Ikuhara, M.Nishida, Materials Science and Engineering, A 393, (2005), 269-274.
- [7] 山本昌志, 「gnuplot の精義」, 株式会社カットシステム, (2009).
- [8] 西谷滋人, 西谷研究室 2011 年度在籍生, 「はじめての VASP 原理から使用方, 適用例まで」, <http://ist.ksc.kwansei.ac.jp/~nishitani/>, (2011).

謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始多大なる有益なご指導およびご丁寧な助言を賜り，また関西学院大学理工学部情報科学科西谷滋人教授に深く感謝するとともに心より御礼申し上げます．