

卒業論文

AI粒界エネルギーへの添加元素の影響

関西学院大学工学部

情報科学科 西谷研究室

27018552 百合慶将

2022年3月

概要

ジュラルミンは GP ゾーンが Al 中にでき、それが硬度上昇の要因となる。GP ゾーンは硬度に関係があるが、脆さとは関係がないとされ、脆さの要因となっているのは粒界偏析と考えられている [1]。添加元素が粒界にある場合と粒内にある場合でエネルギーが異なり、このことが粒界偏析のしやすさに関係がある。エネルギーの差がプラスの値の時偏析が起こりにくく、マイナスの値の時は偏析が起こりやすい。本研究では、Al 完全結晶モデルに Mg 原子を置換したモデルで Einstein モデルに基づいた自由エネルギーの導出計算から完全結晶 Mg 固溶エネルギーを求め、そのエネルギーを基準とする。Al 粒界で Mg を置換したモデルでも同様の計算を行い、粒界 Mg 固溶エネルギーを求める。これら二つのエネルギー差を粒界の各 site で比較する。このエネルギー差が有限温度の第一原理計算 [2] によりどのようなようになるかを解明することを本研究の目的とした。

その結果は添加元素が粒界にあるときのエネルギーは完全結晶 Mg 固溶エネルギーと差があった。粒内にあるときのエネルギー差はあまりなかった。粒界であってもエネルギーが上昇する site が存在したが、粒内よりも明らかにエネルギーが低い site が粒界にあることから Mg は粒界に偏析することが期待される。粒内ではエネルギーが低下していないので偏析が起こらないと考えられる。

目次

| | |
|-----------------------------------|----|
| 第1章 序論 | 3 |
| 第2章 手法 | 4 |
| 2.1 第一原理計算 | 4 |
| 2.2 VASP | 4 |
| 2.3 外部緩和での最安定配置計算 | 4 |
| 2.4 周期的境界条件 | 5 |
| 2.5 Einstein 計算 | 5 |
| 2.6 粒界, 粒内の固溶エネルギー計算式 | 6 |
| 第3章 計算結果 | 8 |
| 3.1 Al 完全結晶の Mg 固溶エネルギー | 8 |
| 3.2 粒界モデル Al ₃₃ 15 の作成 | 9 |
| 3.3 粒界の Mg 固溶エネルギー | 11 |
| 第4章 考察 | 15 |

目次

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | 周期的境界条件のモデル図. | 5 |
| 2.2 | Einstein model の原理を説明する模式図. | 6 |
| 3.1 | 完全結晶の原子 1 つ Mg に置換し, 体積を変化させ緩和したエネルギー変化. | 8 |
| 3.2 | 緩和前の mirror 操作及び不要原子を消したモデル. | 10 |
| 3.3 | 図 3.2 のモデルの x, y を変化させて緩和したエネルギー変化. | 10 |
| 3.4 | 最安定の x, y で外部緩和を行った時の最安定な原子配置. | 11 |
| 3.5 | 図 3.4 で site 0 を Mg に置換した図. | 11 |
| 3.6 | 0 番目を置き換えたモデルの x, y を変化させて緩和したエネルギー変化. | 12 |
| 3.7 | deviation を -0.2 から 0.2 で計算したものと, -0.8 から 0.8 で行なったグラフ. | 12 |
| 4.1 | 各 site ごとのエネルギー差. | 16 |

第1章 序論

ジュラルミンは GP ゾーンが Al 中にできる。それが硬度上昇の要因となる。GP ゾーンは硬度に関係があるが、脆さとは関係がないとされている。脆さの要因となっているのは粒界偏析と考えられている [1]。偏析とは溶質が偏って分離し、その周りに析出物ができることである。この現象は粒内、粒界どちらでも起こるとされるが、傾向として粒界で起こりやすいと考えられている。添加元素が粒界にある場合と粒内にある場合でエネルギーが異なり、このことが粒界偏析のしやすさに関係がある。固溶エネルギーは化学結合と原子半径で決定されるため、熱膨張が起こるとエネルギーが変化する。原子半径は Al が 0.14nm, Mg が 0.16nm であることから完全結晶では体積が膨張し、エネルギーが変化すると考えられる。粒界では該当する site に対する隣接原子との距離から考えると、周りの原子との距離が遠いところでは膨張が起こらずエネルギーが低下し、距離が近いところでは膨張し、エネルギーが上昇すると考えられる。一方で、化学結合から考えると、Al-Mg 間の結合が助長される場合には、距離に関係なくエネルギーは低下する。本研究では、Al の完全結晶モデルに Mg 原子を置換し求めた Mg 固溶エネルギーを基準とすることで、粒界モデルで置換した各 site での Mg 固溶エネルギーとの差を比較する。このエネルギー差が有限温度の第一原理計算 [2] によりどのようなようになるかを解明することを本研究の目的とした。

第2章 手法

2.1 第一原理計算

第一原理計算は電子構造をシュレディンガー方程式に従って計算し、原子の種類だけから電子構造を求め、様々な物質の特性を予想する計算である。しかし第一原理計算は高い精度が要求され、とても複雑であり、膨大な計算時間を要する。

2.2 VASP

VASP は第一原理量子力学計算を行うための計算化学ソフトウェアで、PAW 型擬ポテンシャル法と平面波基底を用いた第一原理計算パッケージである。擬ポテンシャル法は、原子核近傍の価電子を直接取り扱わず、内殻電子を除いた価電子だけを考慮する方法である。そのため、全電子を計算するフルポテンシャル法より比較的高速な計算が可能である。また、内殻電子は原子間結合距離など、多くの物性に影響を与えることが少ないため、より複雑な物質への適用が可能となる。VASP の電子状態計算は予め 10^{-4} eV で打ち切られる。そのため今回の計算では 10^{-4} の桁の数値を用いる。VASP の計算原理についての説明は、西谷研究室の VASP manual [3] に詳細が記述されている。

2.3 外部緩和での最安定配置計算

第一原理計算を行うにあたって、与えられた結晶構造が最適な構造であるとは限らないため、結晶構造または原子配置を与える必要がある。最適な構造とは、各原子に力が全くかからないという理想的な状態のことを表す。理想状態を見つけるために、第一原理計算を行うことで原子に働く力を計算する。計算結果から得られた力の向きによって原子を動かし、再度第一原理計算を行う。この過程を繰り返すことによって、エネルギー的に一番

安定な構造を見つける. このように原子, または原子の集団を移動させて, 最安定構造を見つけることを構造緩和という. 構造緩和には内部緩和, 外部緩和があり, 本研究では外部緩和を用いた. 外部緩和とはユニットセルの形を変えたときのエネルギー依存性から求める手法である.

2.4 周期的境界条件

結晶のモデルのエネルギーの計算は結晶格子が周期的に並べられている理想的な状態であると仮定して行われる. 図 2.1 で示したように, 周期的境界条件とは unit cell の端で原子がぶつかり合うと, 反対側から原子が出てくるような環境を作ることができる. 有限的に広がっている結晶を表面がなく, 計算で扱い易いような無限結晶として扱うことができる. 第一原理計算では, 周期的境界条件が必須である.

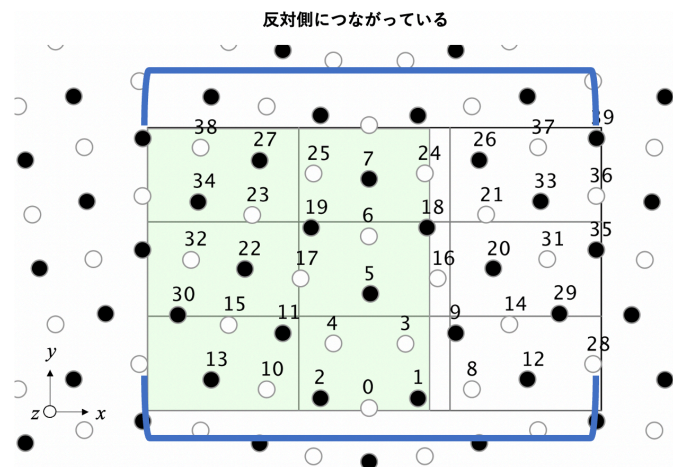


図 2.1: 周期的境界条件のモデル図.

2.5 Einstein 計算

有限温度計算に, Einstein 法を用いた. Einstein model はある 1 点に固定されたばねに接続された原子の調和振動子近似として扱われる. そのモデルを表したのが, 図 2.2 である [4].

この時, 原子は三次元空間上で振動しているため, x , y , z 方向それぞれのバネ定数を求める. 手法として, deviation を設定し, その範囲で原子を移動させてエネルギー

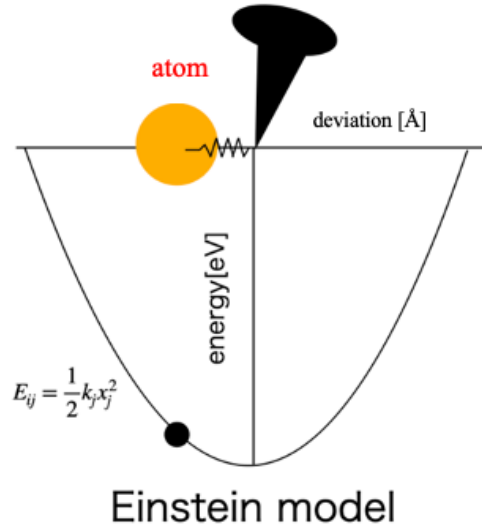


図 2.2: Einstein model の原理を説明する模式図.

変化を求める．求めたエネルギー変化をグラフにすると，放物線となる，その放物線の2次の係数がバネ定数の値として求められる．原子それぞれのサイト i での有限温度での Helmholtz 自由エネルギー F_i は，

$$F_i = E_i^0 - k_B T \ln Z_i \quad (2.1)$$

$$= E_i^0 - k_B T \sum_{j=x,y,z} \ln \left(\frac{\exp(-\hbar\omega_j/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega_j/k_B T)} \right) \quad (2.2)$$

で求められる．ここで E_i^0 は基底状態のエネルギーを， ω_j は x, y, z 方向のバネ定数から求めた振動数を表している．

2.6 粒界，粒内の固溶エネルギー計算式

完全結晶の全エネルギー $F_{\text{total}}^{\text{perfect}}$ は，

$$F_{\text{total}}^{\text{perfect}} = 31F_{\text{Al}}^{\text{perfect}} + F_{\text{Mg}}^{\text{perfect}} \quad (2.3)$$

で表される。粒界モデルの全エネルギー $F_{\text{total}}^{\text{boundary}}$ は,

$$F_{\text{total}}^{\text{boundary}} = F^{\text{boundary}} + 39F_{\text{Al}}^{\text{perfect}} + F_{\text{Mg}}^{\text{boundary}} \quad (2.4)$$

で表される。モデルから計算される粒界エネルギー F^{boundary} は 40 原子の Al を含んだ $\langle 100 \rangle$ 方向の $\Sigma 3$ 対称傾角粒界エネルギーに対する計算結果から定まる。この具体的な計算は次のとおりである。まず、32 原子の完全結晶の全エネルギー $F_{\text{perfect}}^{\text{Einstein}}(32)$ は -121.56eV である。一方、40 原子の粒界の全エネルギー $F_{\text{boundary}}^{\text{Einstein}}(40)$ は -149.90eV である [2]。これらを使って,

$$F^{\text{boundary}} = F_{\text{boundary}}^{\text{Einstein}}(40) - \frac{40}{32} \times F_{\text{perfect}}^{\text{Einstein}}(32) \quad (2.5)$$

$$= -149.90 - \frac{40}{32} \times (-121.56) \quad (2.6)$$

$$= +2.05\text{eV} \quad (2.7)$$

として粒界自由エネルギー F^{boundary} が求められる。ただし、このモデルでは粒界を 2 枚入れている。これらは第一原理計算が要求する周期的境界条件を満たすためのものである。

第3章 計算結果

3.1 Al 完全結晶の Mg 固溶エネルギー

VASP を用いた第一原理計算の所要時間は計算モデルである原子数に大きく影響される。本研究に置いて、結晶の中でも比較的、第一原理計算での計算が容易で、欠陥などのない理想的な結晶である原子数 32 の単結晶で計算時間も少ない結晶での体積変化を行った。原子数 32 の Al₂₂₂ のモデルを POSCAR として使用し、その中の一つを Mg に置換し、POSCAR の体積を 0.95 から 1.03 の範囲で変化させる。Al₂₂₂ で 1 つ Al から Mg に置換し、体積を変化させて緩和したエネルギー変化をグラフ化し、最安定を求める。

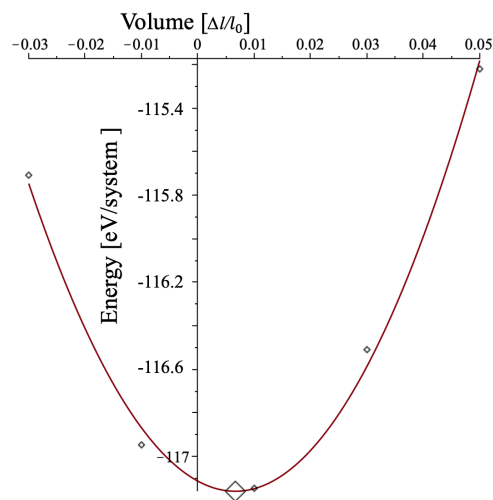


図 3.1: 完全結晶の原子 1 つ Mg に置換し、体積を変化させ緩和したエネルギー変化。

図 3.1 では横軸に体積、縦軸にエネルギーとした。この時、 $\text{volume} = 1.0066$ で最安定となっている。最安定値でもう一度外部緩和の計算を行い、そこから得られた POSCAR を POSCAR full relaxed とする。この POSCAR full relaxed を用いて Einstein 計算を行う。

Al₂₂₂ の体積を 0.98 から 1.04 の範囲で 0.02 ずつ、deviation を -0.2 から 0.2 の範囲

で 0.01 ずつ変更し, Einstein 計算を行い, 粒界 Mg 固溶エネルギーを求めた. 粒界 Mg 固溶エネルギーの計算の具体例を示す. 今回は体積が 0.98 で, 温度が 500K と考える. 完全結晶での全エネルギー $F_{\text{total}}^{\text{perfect}}$ は以下のように表される.

$$F_{\text{total}}^{\text{perfect}} = 31F_{\text{Al}}^{\text{perfect}} + F_{\text{Mg}}^{\text{perfect}} \quad (3.1)$$

この時の完全結晶の全エネルギー $F_{\text{total}}^{\text{perfect}}$ は -118.3060eV, 完全結晶の 1 原子あたりの Al エネルギー $F_{\text{Al}}^{\text{perfect}}$ は -3.7566eV と計算された. 値を代入すると,

$$-118.3059946 = 31 \times (-3.756615984) + F_{\text{Mg}}^{\text{perfect}} \quad (3.2)$$

$$F_{\text{Mg}}^{\text{perfect}} = -1.8508991\text{eV} \quad (3.3)$$

となる. よって完全結晶 Mg 固溶エネルギー $F_{\text{Mg}}^{\text{perfect}}$ は -1.8509eV となる. 体積が 0.98, 1.00, 1.02, 1.04 での結果を表 3.1 で示した.

表 3.1: 完全結晶の全エネルギー, Al エネルギー, Mg 固溶エネルギー.

| volume [$\Delta l/l_0$] | $F_{\text{total}}^{\text{perfect}}$ [eV] | $F_{\text{Al}}^{\text{perfect}}$ [eV] | $F_{\text{Mg}}^{\text{perfect}}$ [eV] |
|---------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 0.98 | -118.3060 | -3.7566 | -1.8509 |
| 1.00 | -119.1457 | -3.7883 | -1.7078 |
| 1.02 | -119.2339 | -3.7921 | -1.6773 |
| 1.04 | -118.5617 | -3.7741 | -1.5639 |

3.2 粒界モデル Al_3315 の作成

本研究では粒界でのエネルギーを求める際, 粒界モデルを作成する必要がある. 結晶は unit cell で構成される. これを x 軸方向に 3 倍, y 軸方向に 3 倍, z 軸方向に 1 倍拡張し, rotate (回転操作) する. 次に boundary の場所を見つけ, 座標を取り出し, cut (削除操作) する. 得られたモデルを mirror (鏡映操作) し, 削除すべき原子を選びリストアップして実行する. unit cell の数が多い程計算精度が増すが, その分計算に時間が掛かりすぎてしまう. 今回は最初 52 個の原子が表示されるが, 計算時間を削減するために 40 個まで削除する.

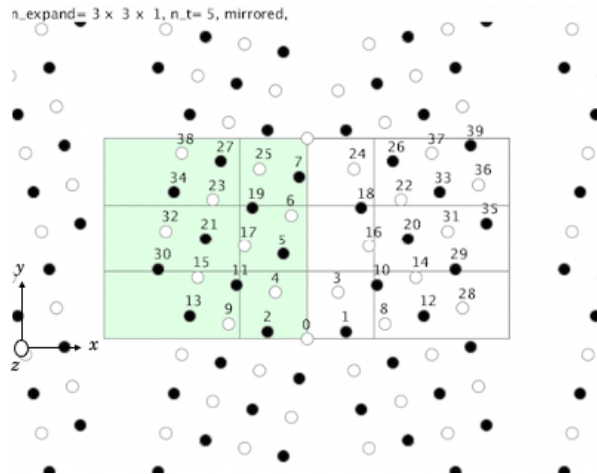


図 3.2: 緩和前の mirror 操作及び不要原子を消したモデル.

図 3.2 は mirror(鏡映操作) を行い, 52 個の原子から 40 個まで削除した緩和計算前に対応するモデルである. 周期的境界条件から真ん中及び, 左右に粒界が存在している. 白丸, 黒丸は z 軸方向に 0.5 前後している. しかし両端にある粒界の部分に空白がある. 外部の x 軸を変化させると空白が埋まりエネルギーが安定化する. POSCAR の x 軸を 0.79 から 0.83, y 軸を 0.98 から 1.02 の範囲で変化させる.

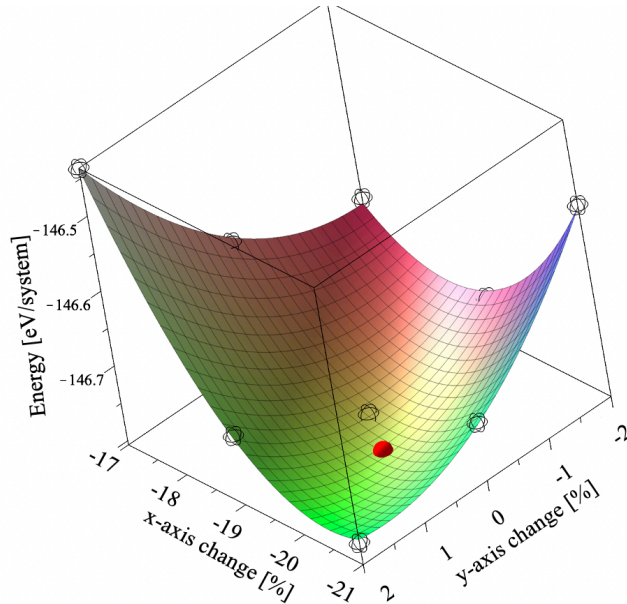


図 3.3: 図 3.2 のモデルの x , y を変化させて緩和したエネルギー変化.

図 3.3 の x 軸は, 図 3.2 の横軸, y 軸は縦軸に対応している. z 軸はエネルギーである. グラフから最安定の x , y , 今回は $(-19.5685, 0.3217)$ で再度外部緩和を行った. 得られた最安定な原子配置を図 4.4 で示した.

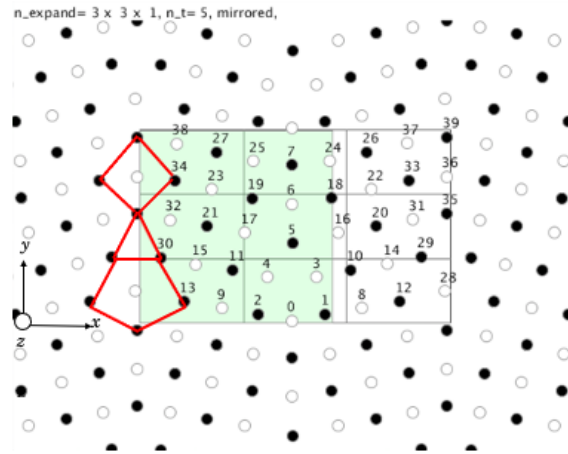


図 3.4: 最安定の x, y で外部緩和を行った時の最安定な原子配置.

粒界近傍は空白部分が埋まり、粒界を形成している。粒界はこの方位に特徴的な五員環 (pentagonalbipyramid) と、四員環，三員環で構成されている。

3.3 粒界の Mg 固溶エネルギー

得られた粒界のモデルの原子1つを Al から Mg に置換する。周期的境界条件より、独立している原子のみを置き換え、計算すればよいので、図 4.4 の 0, 2, 4, 5, 9, 11, 15, 19, 21, 23, 25, 27 と表記されている原子を Al から Mg に置き換える。具体例として図 3.4 で site 0 を Mg に置換した原子配置を示した。

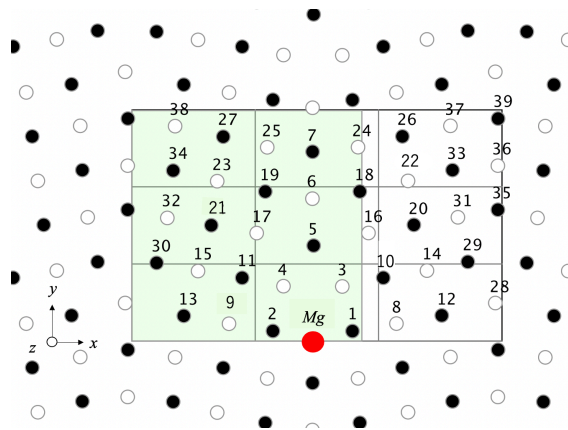


図 3.5: 図 3.4 で site 0 を Mg に置換した図.

置き換えたものの外部緩和させ、最安定の x, y を求め、再度外部緩和を行う。今回、置き換えた site ごとに最安定の値が異なるため置き換えた site それぞれの場合で外部緩和を

行う必要がある。例として5番目を置き換えたものを外部緩和し、最安定を求めたグラフを掲載する。POSCAR の x 軸を 0.96 から 1.04, y 軸を 0.98 から 1.04 の範囲で変化させる。

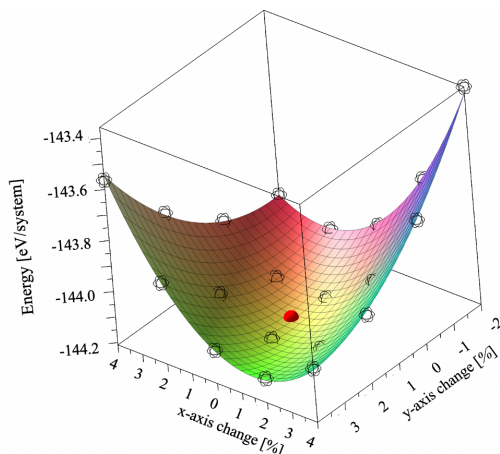


図 3.6: 0 番目を置き換えたモデルの x, y を変化させて緩和したエネルギー変化。

図 3.4 の x 軸は、図 3.2 の横軸, y 軸は縦軸に対応している。 z 軸はエネルギーである。グラフから最安定の x, y , 今回は (0.46, 0.88) で再度外部緩和を行った。緩和することで得られた POSCAR を Einstein 計算で利用する。

Al3315 の体積を 0.98 から 1.04 の範囲で 0.02 ずつ, deviation を -0.2 から 0.2 の範囲で 0.01 ずつ変更し, 各 site で Einstein 計算を行い, エネルギーを求めた。しかし, 体積が 1.04 のとき最安定が取れていない site が存在する。この時の計算結果を調べると, 上に凸となるグラフとなり, バネ定数 k の値が負となっていることがわかった。このままでは Einstein 計算することができないため, その時は deviation を -0.8 から 0.8 の範囲で 0.02 ずつ変更し, バネ定数を求め, エネルギーを求めた。最安定が取れる時はバネ定数 k が正の値をとるため, 下に凸となるグラフになる。

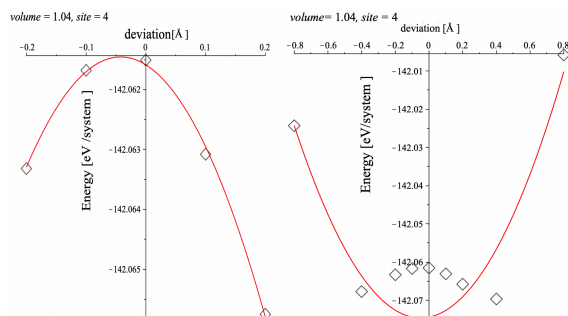


図 3.7: deviation を -0.2 から 0.2 で計算したものと, -0.8 から 0.8 で行なったグラフ。

図 3.7 で左のグラフが deviation を -0.2 から 0.2 で計算したもので、右のグラフが -0.8 から 0.8 で行なったグラフである。グラフの形が、上に凸から下に凸に変化することがわかる。この時、バネ定数 k の値がプラスになり、Einstein 計算が可能となる。得られた最安定の体積とエネルギーから粒界 Mg 固溶エネルギーを計算する。粒界 Mg 固溶エネルギーの計算の具体例を示す。今回は site 0 の場合を考える。粒界での自由エネルギーは以下のように表される。

$$F_{\text{total}}^{\text{boundary}} = F^{\text{boundary}} + 39F_{\text{Al}}^{\text{perfect}} + F_{\text{Mg}}^{\text{boundary}} \quad (3.4)$$

粒界での全エネルギー $F_{\text{total}}^{\text{boundary}}$ は 計算結果より -147.3067eV である。粒界自由エネルギー F^{boundary} は 2.05eV である。完全結晶での 1 原子あたりの Al エネルギー $F_{\text{Al}}^{\text{perfect}}$ は site 0 の最安定体積が 1.0123 であることから、その体積でのエネルギーを代入する。今回は -3.7988eV である。代入すると、

$$-147.3067 = 2.05 + 39 \times (-3.7988) + F_{\text{Mg}}^{\text{boundary}} \quad (3.5)$$

$$F_{\text{Mg}}^{\text{boundary}} = -1.2046\text{eV} \quad (3.6)$$

となり、粒界 Mg 固溶エネルギー $F_{\text{Mg}}^{\text{boundary}}$ が -1.2046eV となる。独立している site ごとの最安定体積での粒界での全エネルギー $F_{\text{total}}^{\text{boundary}}$ 、完全結晶での 1 原子あたりの Al エネルギー $F_{\text{Al}}^{\text{perfect}}$ 、粒界 Mg 固溶エネルギー $F_{\text{Mg}}^{\text{boundary}}$ を表 3.2 にまとめた。

表 3.2: 各 site での最安定体積の全エネルギー, 完全結晶 Al エネルギー, 粒界 Mg 固溶エネルギー.

| site | volume [$\Delta l/l_0$] | $F_{\text{total}}^{\text{boundary}}$ [eV] | $F_{\text{Al}}^{\text{perfect}}$ [eV] | $F_{\text{Mg}}^{\text{boundary}}$ [eV] |
|------|---------------------------|---|---------------------------------------|--|
| 0 | 1.0123 | -147.3067 | -3.7988 | -1.2046 |
| 2 | 1.0133 | -147.3350 | -3.7988 | -1.4526 |
| 4 | 1.0130 | -147.3921 | -3.7988 | -1.5094 |
| 5 | 1.0123 | -147.0852 | -3.7936 | -1.9419 |
| 9 | 1.0130 | -147.4266 | -3.7936 | -1.5263 |
| 11 | 1.0133 | -147.3987 | -3.7936 | -1.4985 |
| 15 | 1.0133 | -147.3983 | -3.7936 | -1.4982 |
| 17 | 1.0127 | -147.4807 | -3.7936 | -1.5804 |
| 19 | 1.0159 | -147.4844 | -3.7934 | -1.5934 |
| 21 | 1.0133 | -147.4276 | -3.7936 | -1.5274 |
| 23 | 1.0127 | -147.4306 | -3.7936 | -1.5303 |
| 25 | 1.0130 | -147.3924 | -3.7936 | -1.4921 |
| 27 | 1.0127 | -147.4103 | -3.7936 | -1.5101 |

第4章 考察

得られた表 3.2 の結果から Al の完全結晶で Mg を置換した時のエネルギーと比較を行った。具体例として、site 0 の時の算出方法を示す。表 3.2 より site 0 での粒界 Mg 固溶エネルギー $F_{\text{Mg}}^{\text{boundary}}$ は -1.2046eV である。完全結晶内での全エネルギー $F_{\text{total}}^{\text{perfect}}$ は

$$F_{\text{total}}^{\text{perfect}} = 31F_{\text{Al}}^{\text{perfect}} + F_{\text{Mg}}^{\text{perfect}} \quad (4.1)$$

の式で表され、今回は体積が 1.0123、温度が 500K である時のエネルギーを代入する。完全結晶の全エネルギー $F_{\text{total}}^{\text{perfect}}$ は -119.2892eV 、完全結晶での 1 原子あたりの Al エネルギー $F_{\text{Al}}^{\text{perfect}}$ は -3.7936eV となった。これを代入すると

$$-119.2892 = 31 \times (-3.7936) + F_{\text{Mg}}^{\text{perfect}} \quad (4.2)$$

$$F_{\text{Mg}}^{\text{perfect}} = -1.6881\text{eV} \quad (4.3)$$

となり、完全結晶 Mg 固溶エネルギー $F_{\text{Mg}}^{\text{perfect}}$ は -1.6881eV となった。最後求めたい粒界モデル Mg 固溶エネルギーと完全結晶 Mg 固溶エネルギーの差 $F_{\text{Mg}}^{\text{boundary}} - F_{\text{Mg}}^{\text{perfect}}$ を計算する。

$$F_{\text{Mg}}^{\text{boundary}} - F_{\text{Mg}}^{\text{perfect}} = -1.2046 - (-1.6881) \quad (4.4)$$

$$= 0.48\text{eV} \quad (4.5)$$

その結果は 0.48eV となった。これを全ての site で行なったものを表 4.1 に記した。

各 site でのエネルギー差を粒界モデル上に表記したものが図 4.1 である。図 4.1 内の黒文字が site、その上の赤文字がエネルギー差を示している。エネルギーの差がプラスの値の時偏析が起こりにくく、マイナスの値の時は偏析が起こりやすく特徴がある。site 0 は $+0.48\text{eV}$ エネルギーが上昇した。それに対して site 5 は -0.25eV エネルギーが低下し

表 4.1: 粒界モデル Mg 固溶エネルギー, 完全結晶 Mg 固溶エネルギー, 2つのエネルギー差.

| site | $F_{\text{Mg}}^{\text{boundary}}$ [eV] | $F_{\text{Mg}}^{\text{perfect}}$ [eV] | $F_{\text{Mg}}^{\text{boundary}} - F_{\text{Mg}}^{\text{perfect}}$ [eV] |
|------|--|---------------------------------------|---|
| 0 | -1.2046 | -1.6881 | 0.48 |
| 2 | -1.4528 | -1.6870 | 0.23 |
| 4 | -1.5094 | -1.6873 | 0.18 |
| 5 | -1.9419 | -1.6881 | -0.25 |
| 9 | -1.5263 | -1.6873 | 0.16 |
| 11 | -1.4985 | -1.6870 | 0.19 |
| 15 | -1.4982 | -1.6870 | 0.19 |
| 17 | -1.5804 | -1.6876 | 0.11 |
| 19 | -1.5934 | -1.6838 | 0.09 |
| 21 | -1.5274 | -1.6870 | 0.16 |
| 23 | -1.5303 | -1.6876 | 0.16 |
| 25 | -1.4921 | -1.6873 | 0.20 |
| 27 | -1.5101 | -1.6876 | 0.18 |

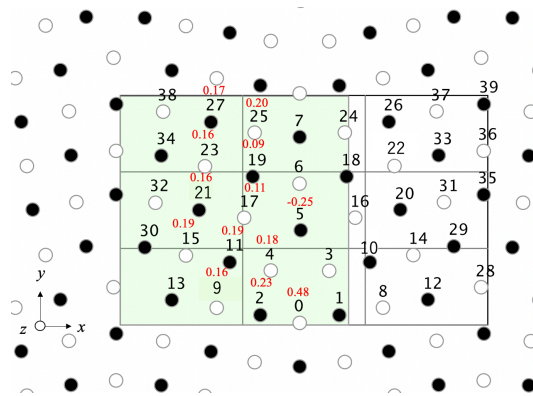


図 4.1: 各 site ごとのエネルギー差.

た. その他の site ではエネルギー差がほぼなく, 特に添加元素が粒内にある時は完全結晶 Mg 固溶エネルギーとの差があまりなかった. site 0 のようにエネルギーが粒界でも上昇する site が粒界には存在するが, 粒内よりも明らかにエネルギーが低い site 5 があることから Mg は粒界に偏析することが期待される. 粒内ではエネルギーが低下していないので偏析が起これないと考えられる.

原子同士の隙間があまりない site (タイトな site) に入るとエネルギーは上昇し, 原子同士の隙間がある site (ルーズな site) ではエネルギーが低下する. これは Mg の原子半径が Al の原子半径よりも大きいことが関係している. 原子同士の隙間があまりない site 0 で置換すると原子同士の隙間がさらになくなるため, エネルギーが上昇する. 原子同士の

隙間がある site 5 では Mg を置換することにより以前より安定性が増すためエネルギーが低下する。得られた結果は期待されたものと一致した。完全結晶の時での体積膨張は、Al 完全結晶で Mg を置換すると、原子半径から考えると最安定体積が 1.05 ほどとなり、膨張することが期待された。しかし、今回は最安定体積が 1.0066 であることから期待された値より膨張しないことがわかった。これは Al と Mg の化学結合の結合の強さが、原子半径の大きさと比べて無視できないことを示唆している。

謝辞

本研究を行うにあたって、終始多大なる御指導、御鞭撻をいただいた西谷滋人教授に対し、深く御礼申し上げます。また、本研究の進行に伴い、様々な助力、知識の供給を頂きました西谷研究室の同輩、並びに先輩方にご協力頂き、本研究を成就させることが出来ましたことを心から感謝の意を示します。本当にありがとうございました。

参考文献

- [1] 松田健二, “Al-Mg-Si 合金の時効析出過程に関する最新の研究動向”, まてりあ, 60, (2021), 404-410.
- [2] S. R. Nishitani, “Finite-temperature first-principles calculations of Al $\langle 100 \rangle$ symmetric tilt grain-boundary energy”, *Phil. Mag.*, 101, (2021), 622-642.
- [3] S. R. Nishitani, “はじめての VASP 原理から使用法, 適用例まで”, (2011).
- [4] 森川 耀, “Ti bcc-hcp 相変態 有限温度第一原理計算”, 卒業論文, (関西学院大学, 2021).