

卒業論文

アルミニウム粒界エネルギーへの亜鉛添加の影響

関西学院大学理工学部

情報科学科 西谷研究室

学籍番号 27019563 名前 齋藤優大

2023年3月

概要

アルミニウム (Al) 合金は時効硬化型の合金であり、添加元素が粒界にあるか、粒内にあるかが析出や脆化に影響していることが知られている。時効硬化は焼き入れなどを行なって、熱がある状態から冷やされることによって時間と共に過飽和な溶質分子が金属間化合物として析出することで金属の硬度が上昇する現象であり、Al 粒界の有限温度の自由エネルギーを求めることで析出するかどうかを予想することができる。

Al 粒界の有限温度のエネルギーを求める第一原理計算手法が開発され、百合は昨年、Al に Mg を添加して得られるアルミニウム合金において、粒界でどのように振る舞うかを調べるために、有限温度第一原理計算を行った [3] [4]。そこで、Al に Zn を添加したアルミニウム合金の自由エネルギーの有限温度第一原理計算をすることで、添加元素が Mg である時と比べつつ粒界でどのように振る舞うかを調べることを本研究の目的とした。

本研究では第一原理計算に基づいた計算化学ソフトウェアの VASP を用い、Al (100) 対称傾角粒界モデルに対して relax 計算、einstein 計算を行い、温度が 0k と 500k の時の単位格子の合計の自由エネルギー (total energy) を求めた。また、析出が起こりやすいとされているのは原子が周りの原子と比べて自由エネルギーが極端に低い部分であり、粒内で添加元素を置換した site を基準として粒界で置換した site との total energy の差を添加元素とその周りの原子との自由エネルギーの差と考えた。

結果は 1 site 置換では Mg と Zn は原子位置 (site) がそれぞれ 5 site , 0 site で析出が起こると期待される。また、2site 置換の方が 1site 置換より total energy が大きく低下している数が多く、2site 置換の方が析出は起こりやすいと期待された。温度が 0k の時と 500k の時では 500k の方が total energy は低い値になっていたが、基準の site との差はあまり感じられなかった。

目次

第1章	序論	3
第2章	手法	4
2.1	計算モデル	4
2.2	VASP	5
2.2.1	POSCAR	6
2.2.2	POTCAR	6
2.2.3	INCAR	7
2.2.4	KPOINTS	9
2.3	relax 計算	9
2.4	Einstein 計算	10
2.5	計算結果の比較方法	12
第3章	結果と考察	13
3.1	1層の 1site 置換の計算	13
3.2	2層の 1site 置換の計算 (1)	14
3.3	2層の 2site 置換の計算	15
3.4	2層の 1site 置換の計算 (2)	17
第4章	まとめ	19

目次

2.1	Al $\langle 100 \rangle$ 対称傾角粒界モデル.	4
2.2	粒内と粒界.	5
2.3	POSCAR ファイルの中身.	6
2.4	INCAR ファイルの中身.	7
2.5	KPOINTS ファイルの中身.	9
2.6	Einstein model のイメージ図.	10
3.1	1layer での比較.	14
3.2	2 layer での比較.	14
3.3	添加元素が Zn の時の 20 21 site を基準とした total energy の差.	16
3.4	添加元素が Mg の時の 20 21 site を基準とした total energy の差.	16
3.5	添加元素が Zn の時の 21 site を基準とした total energy の差.	18
3.6	添加元素が Mg の時の 21 site を基準とした total energy の差.	18

第1章 序論

鉄や銅は紀元前から使われているが、アルミニウム (Al) は工業生産が 1886 年に始まったにも関わらず軽いなどの優れた特徴から注目されている [1]. Al に他の元素を添加したものがアルミニウム合金と呼ばれ、強度を高めるなどの性質が変化することが分かっている.

アルミニウム合金は時効硬化型の合金であり、添加元素が粒界にあるか、粒内にあるかが析出や脆化に影響していることが知られている. 時効硬化は焼き入れなどを行なって、熱がある状態から冷やされることによって時間と共に過飽和な溶質分子が金属間化合物として析出することで金属の硬度が上昇する現象であり、Al 粒界の有限温度の自由エネルギーを求めることで析出するかどうかを予想することができる.

アルミニウム合金の主な例として Al に銅 (Cu) マグネシウム (Mg) とマンガン (Mn) を添加元素としているジュラルミン、ジュラルミンの Mg の含有量を増加した超ジュラルミン、Al に亜鉛 (Zn) と Mg と Cu を添加元素としている超々ジュラルミンがあり、粒界の脆化現象が問題となっている [2]. Al 粒界の有限温度のエネルギーを求める第一原理計算手法が開発された [3]. 百合は昨年、Al に Mg を添加して得られるアルミニウム合金において、粒界でどのように振る舞うかを調べるために、有限温度第一原理計算を行った [4].

そこで、アルミニウム合金の主な例の中でも一番高強度である超々ジュラルミンに着目し、Al に Zn を添加したアルミニウム合金の自由エネルギーの有限温度第一原理計算をすることで、添加元素が Mg である時と比べつつ粒界でどのように振る舞うかを調べることを本研究の目的とした.

第2章 手法

2.1 計算モデル

本研究では、図 2.1 に示した、Al $\langle 100 \rangle$ 対称傾角粒界計算に使われていた比較的小さな 40 原子のモデルを用いた [3]. 四角で囲まれた領域を単位格子として、黒丸、白丸で z 軸に 2 層を積み重ねた構造である. 粒界は、真ん中と両端に入っており、周期的境界条件を満たすように構成されている. よって、この計算モデルを 1 つの層 (layer) と考えることができる.

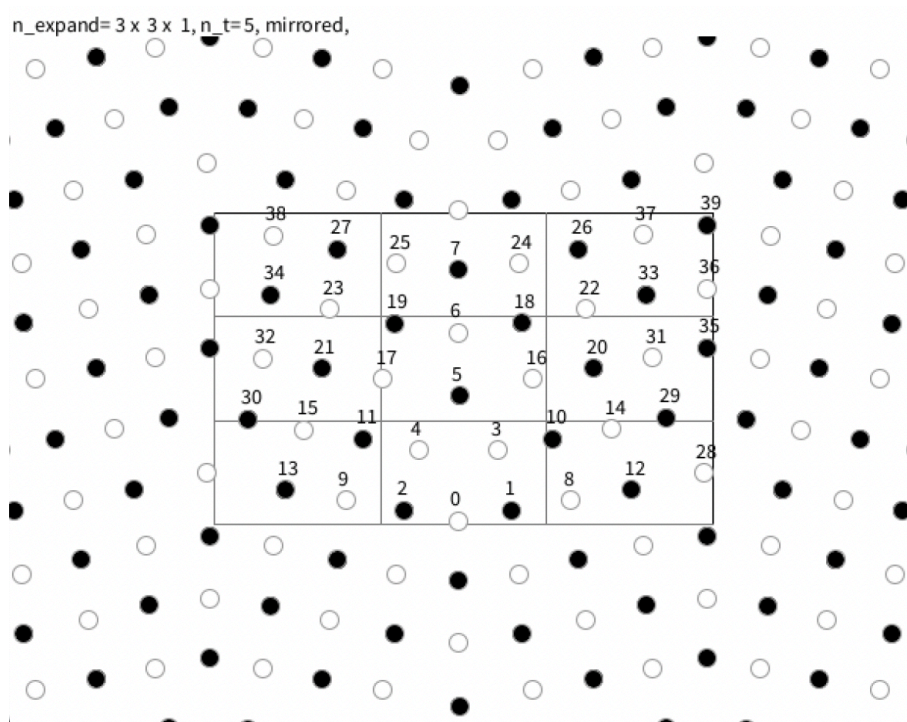


図 2.1: Al $\langle 100 \rangle$ 対称傾角粒界モデル.

また、図 2.2 のように原子が規則正しく配列している構造の部分が粒内、規則正しく配列した構造の境目が粒界と呼ばれている. Al $\langle 100 \rangle$ 対称傾角粒界には原子の周りの原子の位置 (site) が似ており、原子への力のかかり方が似ている 2 つの原子を同一の原子 (等

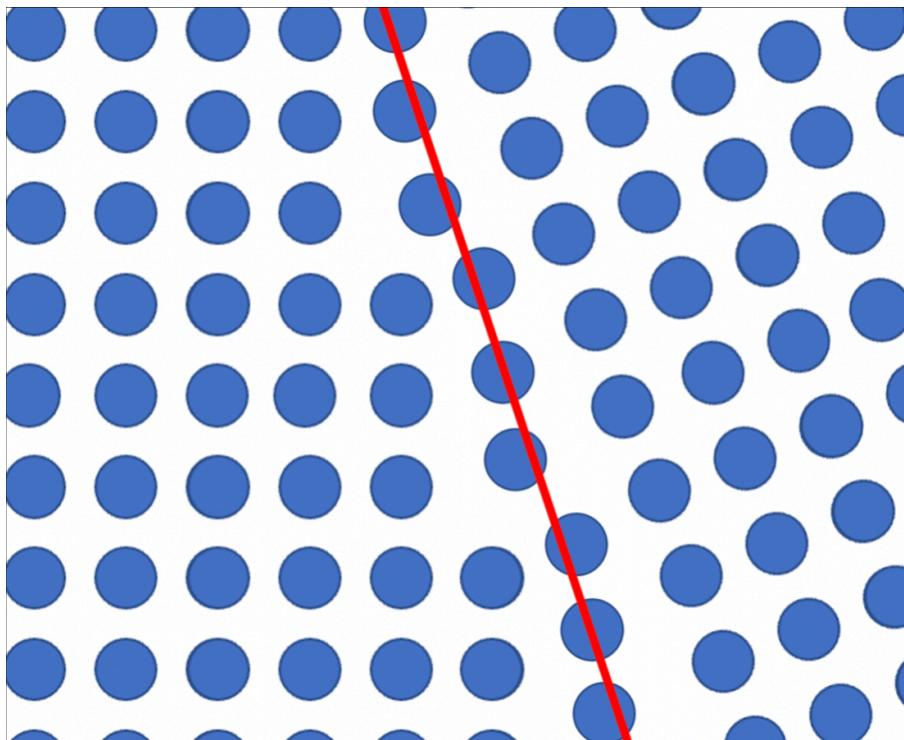


図 2.2: 粒内と粒界.

価な site) とみなすことができる site がある.

今回はこのモデルの Al の原子の site を Zn 原子に置換し, 計算を行った.

2.2 VASP

本研究の計算には第一原理計算に基づいた計算化学ソフトウェアの VASP を用いた [5]. 第一原理計算は基礎物理定数以外の実験値に依存しない量子力学に基づいた計算手法であり, シュレディンガー方程式を解くことによって電子構造を求め, 物性を予測できる [6]. また, VASP は内殻電子と原子核をひとまとめに考える擬ポテンシャル法と波動関数を平面波展開で表現する平面波基底が用いられている. 擬ポテンシャル法は内殻電子と原子核を近似することのないフルポテンシャル法と比べて計算が高速であり, 平面波基底によって精度と計算速度のバランスを決めることができる. 計算を行う際には POSCAR, POTCAR, INCAR, KPOINTS の 4 つのファイルを入力としている.

2.2.1 POSCAR

POSCAR ファイルは計算モデルを入力するためのファイルである [5]. 実際に基準とした POSCAR ファイルの 1 つの例を図 2.3 に示した. 図 2.3 のように上からタイトル, 格子定数, 基本並進ベクトル, 原子の種類と数, 原子位置を POSCAR ファイルに入力した. 基本並進ベクトルによって計算モデルの単位格子の大きさを決め, 格子定数を変えることによって全ての基本並進ベクトルにその比例値をかけて単位格子を膨張, 収縮することができる. 原子の種類と数は左から順に上からの原子位置の順番と対応している. すなわち図 2.3 の例では, 原子位置の上から 39 個は Al 原子であり, 上から 40 番目が Zn 原子の原子位置である. また, 原子位置は基本並進ベクトルを基準とした相対座標で表される. 1layer の計算では図 2.1 の POSCAR ファイルを基準として Zn の原子位置を変更し, 計算を行った.

```
n_expand= 3 x 3 x 1, n_t= 5, mirrored, ← タイトル
格子定数 → 4.041400000000000
4.1011414643000004 0.0000000000000000 0.0000000000000000 ← 基本並進ベクトル
0.0000000000000000 2.5571583294000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 1.0000000000000000
Al Zn ← 原子の種類と数
39 1
Direct ← 原子位置
0.4884849762933214 0.0091798508329930 0.0000000000000000
0.5962001051958126 0.0430266118078890 0.5000000000000000
0.3810671166679640 0.0435874609152052 0.5000000000000000
0.5686738876584911 0.2360460565817490 0.0000000000000000
0.4095951758394918 0.2372509982451732 0.0000000000000000
0.4913367729289178 0.4127328586147456 0.5000000000000000
0.4880084917208833 0.6155284545597439 0.0000000000000000
0.4884471830130224 0.8190073681357362 0.5000000000000000
0.7149242864596772 0.0755257929759523 0.0000000000000000
0.2624846891377004 0.0749291661012279 0.0000000000000000
0.6794161114832562 0.2735811414686111 0.5000000000000000
0.2980551212996687 0.2732304567696460 0.5000000000000000
0.8373061030226410 0.1106649689083596 0.5000000000000000
0.1403502124827938 0.1089771601009204 0.5000000000000000
0.7973615926603017 0.3045542966134533 0.0000000000000000
.
.
.
0.9894479505679499 0.9622825016985814 0.5000000000000000
```

図 2.3: POSCAR ファイルの中身.

2.2.2 POTCAR

POTCAR ファイルは計算に用いる各原子の擬ポテンシャル法について入力するためのファイルである [5]. 入力する際には POSCAR ファイルで入力した原子の種類から

の順番と、入力する原子の擬ポテンシャル法の上からの順番を対応させる必要がある。本研究では、擬ポテンシャル法の中でも PAW PBE 法を使用し、計算を行った。

2.2.3 INCAR

INCAR ファイルはどのような条件下で第一原理計算を行うかを決定するパラメータを入力するためのファイルである [5]。実際に使用した INCAR ファイルを図 2.4 に示した。図 2.4 のように上から PREC, ISMER, SIGMA, ISTART, LREAL, LPLANE, NCORE, LSCALU, NSIM を INCAR ファイルに入力した。

```
PREC = Accurate
ISMEAR = -5
SIGMA = 0.01
ISTART = 1

LREAL = Auto

LPLANE = .TRUE.
NCORE = 16
LSCALU = .FALSE.
NSIM = 4
```

図 2.4: INCAR ファイルの中身。

- PREC

PREC は計算の精度を設定するパラメータである [5] [7]。Low, Medium, High, Normal, Single, Accurate を入力とする。構造最適化を目的とした計算の場合、より正確なエネルギーを求める必要があるため、もっとも精度の高い Accurate と設定するのが望ましいとされる。本研究では、Accurate を使用し、計算を行った。また、Normal と Accurate は VASP 4.5 以降の ver. のみで使用できる。

- ISMER

ISMER は波動関数のぼかし法を設定するパラメータである [5]。波動関数のぼかし法と対応した整数を入力とする。より正確に全エネルギーを計算する場合、Tetrahedron with Bloch correction (-5) が望ましいとされる。本研究では -5 を使用し、計算を行った。

- SIGMA

SIGMA は、ISEMER ぼかし幅を eV で設定するパラメータである [7]. 本研究では 0.01 を使用し、計算を行った.

- ISTART

ISTART は WAVECAR ファイルを読み込み、波動関数に使用するかを指定するパラメータである [5] [7]. 波動関数に使用するかどうかに対応した整数を入力とする. 単位格子のサイズや形状、カットオフエネルギーが前回と異なる場合、また、新しい設定により平面波のセットを再定義したい場合は、ISTART=1 が望ましいとされる. 本研究では 1 を使用し、計算を行った.

- LREAL

LREAL は積分法を決定するパラメータである [5] [7]. ".FALSE., Auto, On, .TRUE." を入力とする. 実空間か逆格子空間を使用するかでは積分の方法が異なる. 一定の大きさより大きな計算モデルのときは、実空間の方が、計算が速く、実空間を使うパラメータの中でも Auto が望ましいとされる. 本研究では一定の大きさより大きな計算モデルであったので Auto を使用し、計算を行った.

- LPLANE, NCORE, LSCALU, NSIM

これらの設定は計算を行う機械の性能によって変える必要がある [7]. Infiniband に接続できる Linux クラスタ、最新のマルチコア CPU (高速ネットワークに接続できるマルチコア CPU を持つ LINUX クラスタ) では、以下の設定が望ましいとされる.

LPLANE = .TRUE.

NCORE = number of cores per node

LSCALU = .FALSE.

NSIM = 4

本研究ではマルチコア CPU(Xeon Golden serie) を使用しているので、以下のようにパ

ラメータを設定し、計算を行った。

```
LPLANE = .TRUE.
```

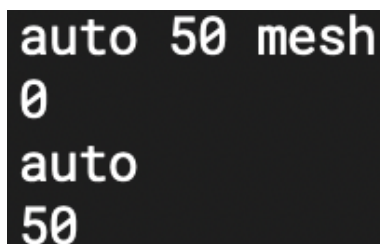
```
NCORE = 16
```

```
LSCALU = .FALSE.
```

```
NSIM = 4
```

2.2.4 KPOINTS

KPOINTS ファイルは逆格子空間における点である k 点の数を指定するファイルである [5]. 実際に計算に使用した KPOINTS ファイルを図 2.5 に示した. 1 行目はタイトルを表すものであり, k 点を決める方法を示している. 2 行目は k 点の数を表すものであり, 0 とすることで次の行で k 点の数を決める. 3 行目は k 点の分割の仕方であり, auto とすることで k 点の数を length を決めることによって適当に生成してくれる [8]. 4 行目は length であり, 50 にした. 本研究では以上のように KPOINTS ファイルを設定し, auto 50 mesh で計算を行った.



```
auto 50 mesh
0
auto
50
```

図 2.5: KPOINTS ファイルの中身.

2.3 relax 計算

Einstein 計算をする際に入力で最適な原子配置を与える必要がある [5]. 最適な原子配置とは各原子に全く力のかからない状態であり, これが最安定な原子配置である. relax 計算は原子に掛かっている力を計算し, 原子に力が掛かっている方向に沿って原子を移動させることを繰り返して最安定な原子配置を求める. VASP に必要な入力ファイルを与えて relax 計算を行った.

2.4 Einstein 計算

有限温度第一原理計算には Einstein 計算を用いた. Einstein 計算でのばねモデルは Einstein model であり, 原子同士の相互作用エネルギーの距離依存性から原子同士が原子がばねでつながれている直感的な考え方ではなく, 原子が周りの原子から力を受けることによって定まる平衡位置の場所からバネでつながれていると考えたばねモデルである [6]. よって, Einstein model の考え方から, 原子は調和振動子であると考えることができる.

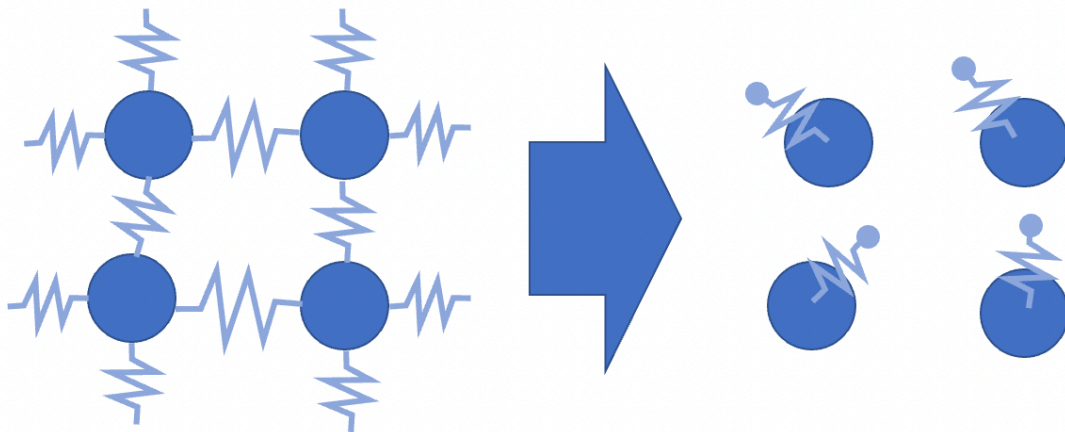


図 2.6: Einstein model のイメージ図.

Einstein 計算での単位格子の合計の自由エネルギー (total energy) の求め方を示す [6]. n 個の原子が 1 次元に振動する固体を, 調和振動子とみなし, それぞれがとるエネルギー準位の集合と考えて系全体のエネルギーは \hbar はプランク定数を h として $\hbar = h/2\pi$ とし, K をばね定数, m を粒子の質量とした場合に, 古典的に得られる角振動数 $\omega = \sqrt{K/m}$ を用いて書くと

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.1)$$

であり, N 個の原子が 3 次元に振動する固体を, 自由度が $3N$ の調和振動子とみなし, それぞれがとるエネルギー準位の集合と考えて系全体のエネルギーは

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.2)$$

で求まる。振動子間の相互作用はないとしているので、系全体のエネルギーは各振動子のエネルギーの単純な和になっている。正準分配関数も状態和を各振動子ごとに独立にとれるので、系全体の状態和は規格化定数 Z 、ある特定のエネルギー E_i 、温度 T 、ボルツマン定数 k_B で表される正準分配関数

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

より

$$Z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

$$= \left[\sum_{n_1=0}^{\infty} \exp\left(-\left(n_i + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right]^{3N} \quad (2.5)$$

となる。ここで等比級数の無限和の公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (2.6)$$

を使えば、

$$Z = \left(\frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \right)^{3N} \quad (2.7)$$

と計算できる。内部エネルギー E 、温度 T 、エントロピー S で定義される Helmholtz 自由エネルギーが

$$F = E - TS \quad (2.8)$$

であり、場合の数 (状態数) W とボルツマン定数 k_B で表せるエントロピーが

$$S = k_B \ln W \quad (2.9)$$

であることから

$$F = E^0 - 3k_B T N \ln \left(\frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega_j}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}\right)} \right) \quad (2.10)$$

で求めることができる. VASP に relax 計算で得られた最安定な原子配置と必要な入力ファイルを与えて Einstein 計算を行った. また, 温度は 0.01k を 0k と考え, 0k と 500k の際の total energy を求めた.

2.5 計算結果の比較方法

粒内で添加元素を置換した site 同士の total energy の差はあまりなく, 粒界で置換した site は他の site と比べて total energy の差が大きいのので粒内で添加元素を置換した site を基準として粒界で置換した site との total energy の差を比較していく [4]. また, 析出が起りやすいとされているのは原子が周りの原子と比べて自由エネルギーが極端に低い部分であり, 本研究で行った置換原子の数は少なく, 求めた total energy の差は 1,2 原子の自由エネルギーの差であるから, 求めた total energy の差が添加元素とその周りの原子との自由エネルギーの差と考える.

第3章 結果と考察

3.1 1層の1site置換の計算

最初に Zn 原子に置換して計算を行う site として 0, 5, および 21 site を選択した. これは, 5 site が最も周りの原子と距離が大きく (looser site), 一方 0 site は距離が小さい (tighter site) ため, 置換した際の total energy の差が最も顕著に出やすい. また, 21 site は粒内 (grain) に対応し, 粒界置換したときと比較するためである. 以上の site で Al 原子を Zn 原子に1つ置換した計算モデルをそれぞれ作成し, relax 計算を行い, Einstein 計算を行った. 計算結果は以下の表 3.1 のようになった. 粒内置換に対応する 21 site の total energy を基準に取り, 他の site との total energy の差を表したグラフを図 3.1 に示した.

計算結果から, 添加元素が Zn の時は 0 site では基準の site と比べて total energy が低下し, 5 site では基準の site に近づいていることがわかる. 一方, 百合が求めた添加元素が Mg の時には 5 site では基準の site と比べて total energy が低下し, 0 site では上昇しており, 周りの原子との距離の大小によって Zn と Mg では反対のような結果が見られた. また, 添加元素が Mg の方が置換する site によって total energy の変化が大きいこと, 添加元素が Zn の時も Mg の時も 500k の時の方が total energy が低いことがわかった.

表 3.1: 1層の1site置換の計算の結果.

1layer				
元素	site	00(tighter)	05(looser)	21(grain)
Zn	total energy (0k)	-142.35	-142.12	-142.15
	total energy (500k)	-145.68	-145.52	-145.52
Mg[9]	total energy (0k)	-141.92	-142.73	-142.29
	total energy (500k)	-145.23	-145.98	-145.57

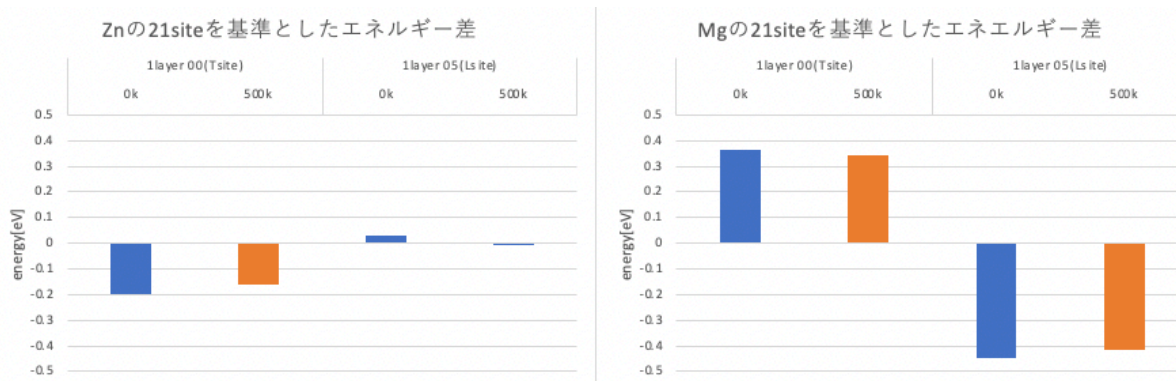


図 3.1: 1layer での比較.

3.2 2層の1site置換の計算(1)

最初に計算した時の計算モデルは 1layer で行ったが、実際の合金は 1layer ではなく、いくつもの layer が重なっている。そこで 2layer の計算モデルを作成し、relax 計算を行い、Einstein 計算を行った。計算結果は表 3.2 のようになった。粒内置換に対応する 21 site の total energy を基準に取り、他の site との total energy の差を表したものを図 3.2 に示した。

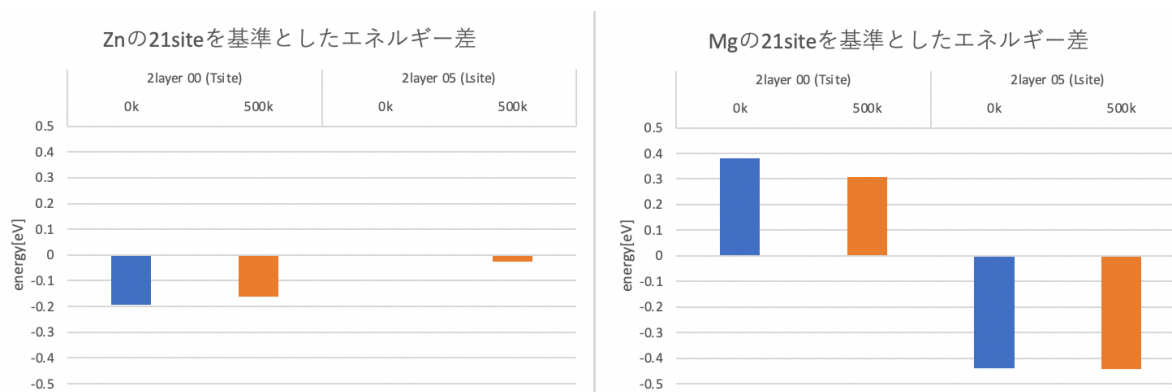


図 3.2: 2 layer での比較.

表 3.2: 2層の1site置換の計算の結果(1).

2layer		00(tighter)	05(looser)	21(grain)
元素	site			
Zn	total energy (0k)	-286.95	-286.76	-286.76
	total energy (500k)	-293.44	-293.34	-293.28
Mg[9]	total energy (0k)	-286.39	-287.21	-286.77
	total energy (500k)	-292.99	-293.74	-293.30

表 3.3: 2 層の 2 site 置換の計算の結果.

2layer					
元素	site	00(Tsite) 01	00(Tsite) 03	00(Tsite) 07	00(Tsite) 21
Zn	total energy (0k)	-284.47	-284.57	-284.39	-284.41
	total energy (500k)	-290.99	-291.07	-290.90	-290.91
Mg[9]	total energy (0k)	-284.09	-284.09	-284.16	-284.19
	total energy (500k)	-290.68	-290.63	-290.80	-290.80
site		05(Lsite) 03	05(Lsite) 06	05(Lsite) 16	05(Lsite) 21
Zn	total energy (0k)	-284.16	-284.14	-284.24	-284.20
	total energy (500k)	-290.83	-290.59	-290.74	-290.73
Mg[9]	total energy (0k)	-285.19	-285.07	-285.02	-285.00
	total energy (500k)	-291.61	-291.60	-291.50	-291.50
site					20 21
Zn	total energy (0k)				-284.21
	total energy (500k)				-290.73
Mg[9]	total energy (0k)				-284.52
	total energy (500k)				-291.09

計算結果から、原子の数が増えているので total energy は増えているが、基準の site と比べて total energy の差はほとんど一緒であることから、1 原子あたりの自由エネルギーは 1 layer の時とほとんど変わらないことがわかる。よって layer はこれ以上増やす必要はないと考えた。

3.3 2 層の 2site 置換の計算

これまでの計算モデルは置換する site は 1 site だけであったが、実際は 1 つ以上の原子が置換されることもある。そこで 2 つの原子を置換した計算モデルを作成し、relax 計算を行い、Einstein 計算を行った。置換する 2 つの原子の site は以前計算した site の周辺を選んだ。また、2 つの site の組み合わせの中で等価である組み合わせは数字の小さい方の組み合わせを選んだ。計算結果は以下の表 3.3 のようになった。今回は 21 site と等価な site である 20 site を 21 site と共に基準にとる site として選んだ。20 21site の total energy を基準に取り、他の site との total energy の差を表したグラフを図 3.3 と図 3.4 に示した。

計算結果から、1layer の計算の時と同じ特徴を持つグラフが見られた。また、添加元素



図 3.3: 添加元素が Zn の時の 20 21 site を基準とした total energy の差.

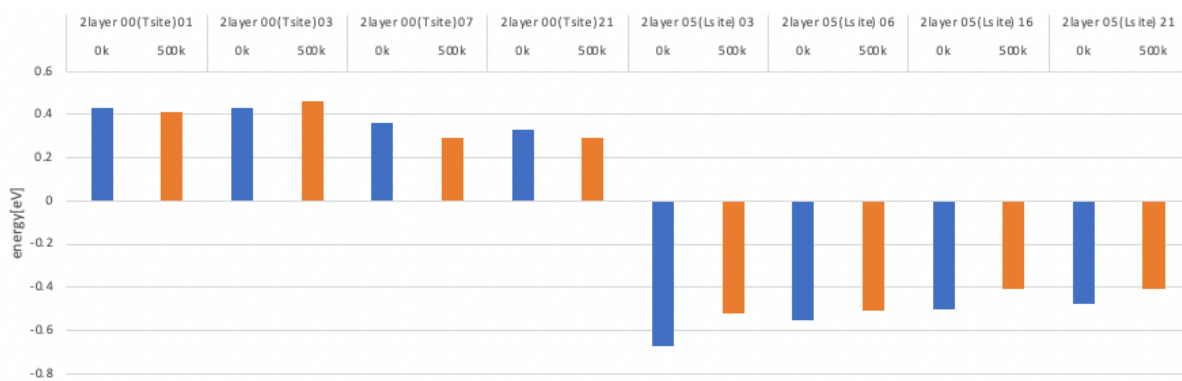


図 3.4: 添加元素が Mg の時の 20 21 site を基準とした total energy の差.

表 3.4: 2 層の 1 site 置換の計算の結果 (2).

2layer					
元素	site	01	03	06	07
Zn	total energy (0k)	-286.83	-286.88	-286.70	-286.73
	total energy (500k)	-293.36	-293.38	-293.15	-293.24
Mg[9]	total energy (0k)	-286.68	-286.64	-286.93	-286.77
	total energy (500k)	-293.21	-293.16	-293.44	-293.37
	site	16	18	24	
Zn	total energy (0k)	-286.79	-286.79	-286.76	
	total energy (500k)	-293.29	-293.34	-293.24	
Mg[9]	total energy (0k)	-286.79	-286.79	-286.76	
	total energy (500k)	-293.29	-293.34	-293.31	

が Mg の時も Zn の時も 1 site 置換の場合より基準の site と比べて total energy が低下している site の組み合わせが見られた. total energy に注目すると 1 site 置換をした際の total energy の方が 2 site 置換をした際の total energy より低いことが分かる.

3.4 2層の1site置換の計算 (2)

2 site 置換の際の total energy に対して 1 site 置換の total energy の結果がどう影響するかを考えたが, 求めていない total energy があった. そこでその計算を行っていない site の 1 site 置換した計算モデルを作成し, relax 計算を行い, Einstein 計算を行った. 計算結果は以下の表 3.4 のようになった. 粒内置換に対応する 21 site の total energy を基準に取り, 他の site との total energy の差を表したものを図 3.5 と図 3.6 に示した.

計算結果から, 2 site 置換の際の total energy に対して 1 site 置換の total energy の結果がどう影響するかをまとめると以下の通りである.

- Zn は相互作用が大きく見られた.
- Mg は相互作用が小さく見られた.
 - 組み合わせに 0 site が含まれるとエネルギーが上がる.
 - 組み合わせに 5 site が含まれるとエネルギーが下がる.

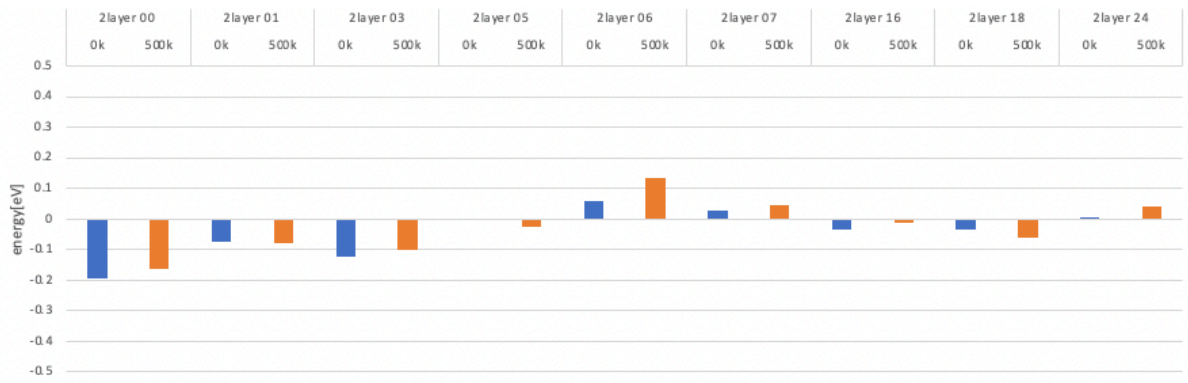


図 3.5: 添加元素が Zn の時の 21 ite を基準とした total energy の差.

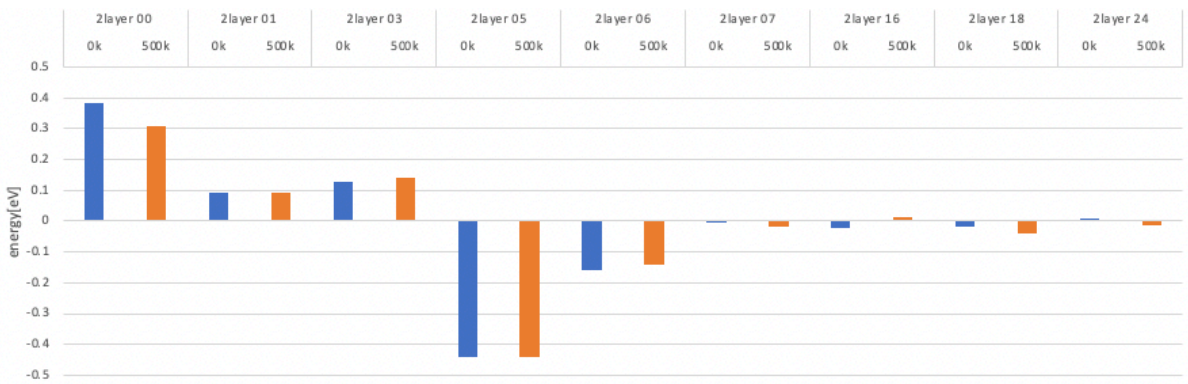


図 3.6: 添加元素が Mg の時の 21 site を基準とした total energy の差.

第4章 まとめ

1 site 置換では結果より添加元素が Mg の時は基準の site と比べて total energy が大きく低下している 5 site, Zn の時は 0 site で析出が起これると期待される [4]. また, 2 site 置換の方が 1 site 置換より total energy が大きく低下している数が多く, 2 site 置換の方が析出は起これやすいと期待される. 温度が 0k の時と 500k の時では 500k の方が total energy は低い値になっていたが, 基準の site との差はあまり感じられなかった.

添加元素が Mg の時に total energy が上昇するのは原子間距離が比較的小さな site を置換した時に見られ, 自由エネルギーが低下するのは原子間距離が比較的大きな site に見られた. 添加元素が Zn の時に total energy が低下するのは原子間距離が比較的大きな site を置換した時に見られ, 自由エネルギーが基準の site の total energy に近づくのは原子間距離が比較的大きな site に見られた. このように添加元素が Zn と Mg の時で反対のような結果が得られたのは原子半径が Al(0.14nm) と比べて Zn(0.13nm) は小さく, Mg(0.16nm) は大きいためと考えられる [10] [11] [12].

2site 置換の際に 1site 置換よりも基準の site と比べて total energy が少しではあるが低下している site の組み合わせがあったことから, 複数の site 置換を行うことで基準の site より total energy がもっと大きく低下する可能性が見られた.

謝辞

卒業研究を進めるにあたり、終始熱心なご指導を頂いた指導教員である西谷滋人教授には深く御礼申し上げます。また、貴重なデータを提供していただいた百合慶将氏、本研究の進行に伴い、様々な助力や助言、知識の供給を頂きました西谷研究室の同輩や、先輩方に深く感謝いたします。本当にありがとうございました。

参考文献

- [1] 一般社団法人 日本アルミニウム協会, "アルミニウムとは", <https://www.aluminum.or.jp/basic/aluminumtoha/pdf/AboutAluminum.pdf> (accessed on 8 Feb 2023).
- [2] Wikipedia, "ジュラルミン", <https://ja.wikipedia.org/wiki/ジュラルミン> (accessed on 8 Feb 2023).
- [3] S. R. Nishitani, "Finite-temperature first-principles calculations of Al $\langle 100 \rangle$ symmetric tilt grain-boundary energy", *Phil. Mag.*, 101, (2021), pp.622-642.
- [4] 百合慶将, 卒業論文, Al 粒界エネルギーへの添加元素の影響, (2022).
- [5] S. R. Nishitani, "はじめての VASP 原理から使用法, 適用例まで", (2011).
- [6] 西谷滋人著, 「固体物理の基礎」 - 材料がわかる量子力学と熱統計力学, (森北出版, 2006).
- [7] Vaspwiki, "The VASP Manual", https://www.vasp.at/wiki/index.php/The_VASP_Manual (accessed on 8 Feb 2023).
- [8] S. R. Nishitani, "第一原理計算の注意点", (2019).
- [9] 百合, 計算データを使用 (私信).
- [10] Wikipedia, "アルミニウム", <https://ja.wikipedia.org/wiki/アルミニウム> (accessed on 8 Feb 2023).
- [11] Wikipedia, "亜鉛", <https://ja.wikipedia.org/wiki/亜鉛> (accessed on 20 Jan 2023).
- [12] Wikipedia, "マグネシウム", <https://ja.wikipedia.org/wiki/マグネシウム> (accessed on 8 Feb 2023).