

修士論文

Al 粒界エネルギーへの Mg, Zn 添加の有限温度効果

関西学院大学大学院理工学研究科

情報科学専攻 西谷研究室

47022726 百合慶将

2024年3月

## 概要

実用材として広く使われているジュラルミンは時効硬化型アルミニウム合金であり，硬化は，熱処理によって Al 母相中での GP ゾーンの生成により進行する．しかし，同時に粒界偏析により脆化する [5]．粒界偏析は，添加元素が粒界か粒内のどちらにあるかでエネルギーの違いに支配され，エネルギーの差がプラスの時偏析が起こりにくく，マイナスの時は偏析が起こりやすい．時効温度は高温であることから，熱処理時の有限温度での自由エネルギーが問題となる．本研究では，このエネルギー差が有限温度の第一原理計算 [1] によりどのように変化するかを調べた．ジュラルミンの添加元素として重要な Mg と Zn 原子を Al 粒界に置換したモデルで Einstein 近似に基づいた自由エネルギー計算から系全体の自由エネルギーを求め，各 site でのエネルギー差を比較する．

傾角粒界に Mg を置換したときの結果は，原子が粒界にあるとき，エネルギー差があった．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，粒界に存在する転位芯 site で偏析することが期待される．これは Mg は Al に比べて原子半径が大きいことが関係していると考えられる．

一方で，Zn の結果は，粒界に原子があるとき，Mg と同様にエネルギー差があったが，置換した site に変化があった．Mg と同様に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，粒界に存在する転位芯 site で偏析することが期待される．粒内では Mg の時と違い，高温時，エネルギーが 0K と比較すると上昇している site があった．

またねじり粒界に，同様に Mg, Zn を置換した．Mg, Zn ともに，傾角粒界と違い，ねじり粒界では温度依存性が一様ではなかった．傾角粒界の時は Mg, Zn でエネルギーの正負がそれぞれの site で逆転していたが，ねじり粒界ではその傾向が見られず，エネルギーが上昇している site が多く存在した．傾角粒界では粒界で明らかにエネルギーが低い site が存在していたが，ねじり粒界では粒内で低下していたり，エネルギーがあまり低くならない傾向が見られた．

# 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>3</b>
<b>第2章 手法</b>	<b>5</b>
2.1 第一原理計算 . . . . .	5
2.2 VASP . . . . .	5
2.2.1 POSCAR . . . . .	5
2.2.2 INCAR . . . . .	6
2.2.3 POTCAR . . . . .	7
2.2.4 KPOINTS . . . . .	8
2.3 周期的境界条件 . . . . .	8
2.4 粒界 . . . . .	9
2.5 計算モデル . . . . .	10
2.5.1 tilt . . . . .	10
2.5.2 twist . . . . .	10
2.6 構造緩和 . . . . .	11
2.7 Einstein . . . . .	11
<b>第3章 傾角粒界での結果</b>	<b>16</b>
3.1 Mg . . . . .	16
3.2 Zn . . . . .	18
<b>第4章 ねじり粒界での結果</b>	<b>21</b>
4.1 Mg . . . . .	21
4.2 Zn . . . . .	22

第5章 考察	24
5.1 傾角粒界 . . . . .	24
5.2 ねじり粒界 . . . . .	25
第6章 まとめ, 今後	26

# 目 次

2.1	POSCAR ファイルの例. . . . .	6
2.2	INCAR ファイルの例. . . . .	6
2.3	POTCAR ファイルの例. . . . .	8
2.4	KPOINTS ファイルの例. . . . .	8
2.5	周期的境界条件のモデル図. . . . .	9
2.6	傾角粒界 (上) とねじり粒界 (下) の模式図. . . . .	9
2.7	Al $\langle 100 \rangle$ 傾角 $22.6^\circ$ の対称傾角粒界モデル. . . . .	10
2.8	Al $\langle 100 \rangle$ ねじり角 $36.87^\circ$ のねじり粒界モデル. . . . .	11
2.9	図 2.6 のモデルの site 0 を Mg に置換し, $x, y$ を変化させて緩和したエネルギー変化. . . . .	12
2.10	Einstein model の原理を説明する模式図. . . . .	13
2.11	最安定が取れない site の位置関係. . . . .	14
2.12	$x$ 軸 $y$ 軸 $z$ 軸方向のグラフ. . . . .	14
2.13	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. . . . .	15
3.1	Mg 添加, 0K, 500K でのそれぞれの site のエネルギー差. . . . .	17
3.2	Mg 添加, 500K でのスペクトル表示. . . . .	17
3.3	site 0, site 5, site 20 それぞれの温度依存性. . . . .	18
3.4	Zn 添加, 0K, 500K でのそれぞれの site のエネルギー差. . . . .	19
3.5	Zn 添加, 500K でのスペクトル表示. . . . .	19
3.6	site 0, site 5, site 20 それぞれの温度依存性. . . . .	20
4.1	エネルギー異なっている箇所の site の位置関係. . . . .	21
4.2	Mg 添加, 0K, 500K でのそれぞれの site のエネルギー差. . . . .	22
4.3	エネルギー異なっている箇所の site の位置関係. . . . .	23
4.4	Mg 添加, 0K, 500K でのそれぞれの site のエネルギー差. . . . .	23

# 第1章 序論

実用材として広く使われているジュラルミンは時効硬化型アルミニウム合金であり、熱処理によって Al 母相中での GP ゾーンの生成により硬化が進行するが、同時に粒界偏析により脆化する [5]. 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. 粒界偏析は、添加元素が粒界か粒内のどちらにあるかに起因するエネルギーの違いに支配され、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. 今回、時効温度は高温であることから、熱処理時の自由エネルギーが問題となる. 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 , Zn が 0.13nm であることから、Mg を置換した粒界では該当する 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、Zn を置換した粒界では、周りの原子との距離が遠いところではエネルギーが上昇し、距離が近いところでは、エネルギーが低下すると考えられる. これらのエネルギーが有限温度の第一原理計算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.

第一原理計算とは絶対零度 (0K) を意味する基底状態での計算であり、実際の実験は有限温度で行われるため、結果の比較が困難であった. そこで、西谷らは、欠陥エネルギーの有限温度第一原理計算手法を提案し、Al の対称傾角粒界エネルギーに適用した [1]. その手法を利用し、以前、著者は卒業論文で、1 層 40 原子の Al 傾角粒界のモデルを用い、Mg 添加による自由エネルギー変化を、有限温度の第一原理計算により求めた [2]. また、昨年齋藤が Al に Zn 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]. しかし、2 層 80 原子でのモデルでは Mg 添加の計算が行われておらず、Zn の計算は詳細な計算がなされていない. また、西谷の手法を応用し、Al  $\langle 100 \rangle$  ねじり粒界を対象に適用し、その計算の妥当性

を昨年、堀川が検証した [4]。このねじり粒界モデルを用いた、Mg, Zn 添加の計算はされていない。

# 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。

### 2.2.1 POSCAR

POSCAR ファイルは、格子定数や原子数、および各原子の相対座標を入力して、原子モデルを構築するために使用するファイルである。

図2.1は、POSCAR ファイルの例である。1行目はタイトルである。2行目は、格子定数の倍率である。この倍率を1.1や1.2に変更することで、基本並進ベクトルはすべて1.1倍、1.2倍され、格子を膨張させることができる。Alの格子定数は4.0414であるが、この例の場合、計算のため1.04倍してある。3行目、4行目、5行目は基本並進ベクトルで、それぞれ、セルのベクトル  $x$ 、セルのベクトル  $y$ 、セルベクトル  $z$  を示している。5行



```

yurimore@asura0 ~/a/e/c/t/a/m/v104 (main)> head -15 POSCAR_orig
n_expand= 3 x 3 x 1, n_t= 5, mirrored,
4.203056
 4.1067000074999997  0.0000000000000000  0.0000000000000000
 0.0000000000000000  2.5717382620000002  0.0000000000000000
 0.0000000000000000  0.0000000000000000  2.0000000000000000
Al  Mg
79  1
Direct
0.6000818909533052  0.0424925464278942  0.2543464460759211
0.3770426003380862  0.0424512752232005  0.2543773424000904
0.5691033536165619  0.2412191988615291  0.0000000000000000
0.4083738733812439  0.2414146377687487  0.0000000000000000
0.4892273598813688  0.4137022838249180  0.2525536136128110
0.4884349638534360  0.6140091066625928  0.0000000000000000
0.4885726105264396  0.8171988950822069  0.2518047176041307

```

図 2.1: POSCAR ファイルの例.

目, 6 行目は原子の名前とそれぞれの原子数を表している. 2 元系の計算を行う際, 1 つ目の原子数の後にスペースを入力し, 続けて 2 つ目の原子数を入力する. この際, 原子数を表す各原子の順序は後述の POTCAR ファイルに明記された各原子のポテンシャルの順序と対応させなければならない. 今回は Al と Mg 原子を使用し, 全 80 原子中, Al が 79 原子, Mg が 1 原子なのでこのように示されている. 7 行目の Direct 以下はそれぞれの原子の相対座標を表している [6].

## 2.2.2 INCAR

INCAR ファイルに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が明記されている. VASP の電子状態計算は予め  $10^{-4}$  [eV] で打ち切られる. 今回の計算では  $10^{-4}$  の桁の数値を用いる.

```

yurimore@asura0 ~/a/e/c/t/a/m/v/vasp_dir (main)> cat INCAR_fix
PREC = Accurate
ISMEAR = -5
SIGMA = 0.01
ISTART = 1

LREAL = Auto
LPLANE = .TRUE.
NCORE = 16
LSCALU = .FALSE.
NSIM = 4
LSCALAPACK = .FALSE

```

図 2.2: INCAR ファイルの例.

図 2.2 は, INCAR ファイルの例である. 実際に計算に使用したいいくつかのパラメータ

について解説を加える [6].

- PREC

計算の精度をつかさどるパラメータである.Low, Medium, High, Normal, Accurate などがあり, Normal と Accurate は VASP4.5 以降の ver. のみで使用できる. なお, 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. 本研究では, Accurate を使用した.

- ISMEAR

波動関数の表現法を設定するパラメータである. より正確に全エネルギーを計算する場合, Tetrahedron with Bloch correction (-5) を推奨する. 本研究では-5を使用した.

- ISTART

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. 1 の場合, WAVECAR ファイルを読み込む. 0 の場合 WAVECAR ファイルを読み込まない. 常に初期化された EDIFF を使用となる. 本研究では 1 を使用した.

### 2.2.3 POTCAR

POTCAR ファイルは計算に用いる各原子の擬ポテンシャルを示したファイルである [6]. POTCAR ファイルは Cut-off energy のデフォルトの値も含んでいるため, 基本的には INCAR ファイルで ENCUT を指定する必要はない. INCAR ファイルの ENCUT を指定した場合は, POTCAR ファイルにその値が上書きされる.

図 2.3 は, POTCAR ファイルの例である. 1 行目はタイトルで, ポテンシャルの種類, 原子の種類, ポテンシャル更新日が記されている [7]. 本研究では, PAW\_PBE (Projector Augmented Wave Perdew-Burke-Ernzerhof) 法を使用した. 2 行目は計算に用いる価電子数を示している. 4 行目では原子の種類とその原子の電子を確認できる. 例では Al で, s 電子が 2, p 電子 1 であることがわかる. 2 元系以上の計算を行う場合は, 終端直後に別の原

```

yurimore@asura0 ~/a/e/c/t/a/m/v/vasp_dir (main)> head -10 POTCAR
PAW_PBE Al 04Jan2001
3.0000000000000000
parameters from PSCTR are:
VRHFIN =Al: s2p1
LEXCH = PE
EATOM = 53.5387 eV, 3.9350 Ry

TITEL = PAW_PBE Al 04Jan2001
LULTRA = F use ultrasoft PP ?
IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no

```

図 2.3: POTCAR ファイルの例.

子のポテンシャルを記述する. 注意点として, ポテンシャルを記述する順番は, POSCAR ファイルに対応させなければならない.

## 2.2.4 KPOINTS

逆格子空間における点のことを  $k$  点と呼ぶ. KPOINTS ファイルはその  $k$  点のメッシュの細かさ, また  $k$  点の数を指定するファイルである [6]. 図 2.4 は KPOINTS ファイルの例である. 本研究では, auto 50 mesh を使用した.

```

yurimore@asura0 ~/a/e/c/t/a/m/v/vasp_dir (main)> cat KPOINTS
auto 50 mesh
0
auto
50

```

図 2.4: KPOINTS ファイルの例.

## 2.3 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 2.5 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.

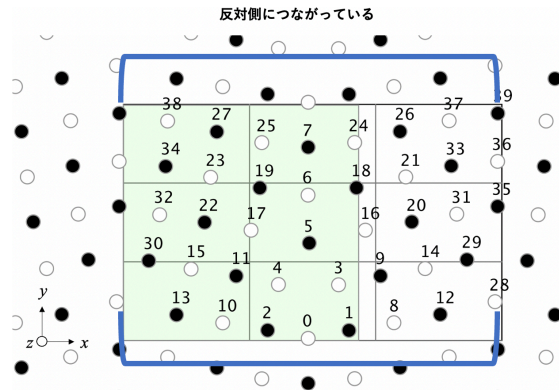


図 2.5: 周期的境界条件のモデル図.

## 2.4 粒界

材料科学において、粒界は多結晶体における2つの結晶粒の界面である。粒界は結晶構造における2次元的な欠陥であり、材料の電気伝導率や熱伝導率を低下させる傾向がある [8]。図 2.6 は、傾角粒界 (tilt) とねじり粒界 (twist) を模式的に示したものである [9]。

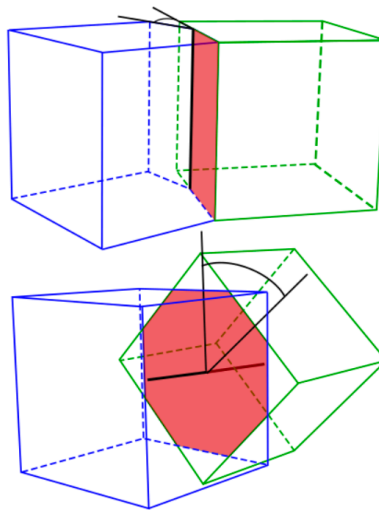


図 2.6: 傾角粒界 (上) とねじり粒界 (下) の模式図.

## 2.5 計算モデル

### 2.5.1 tilt

Al  $\langle 100 \rangle$  傾角  $22.6^\circ$  の対称傾角粒界モデルを用いて計算を行った。図 2.6 は、1 層 40 原子のモデルであるが、今回は 2 層重ねた 80 原子を用いた。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 2 の 0, 1, 3, 5, 6, 7, 9, 11, 15, 19, 21, 23, 25, 27 と表記されている原子を Al から Mg, Zn に置き換え、計算を行った。

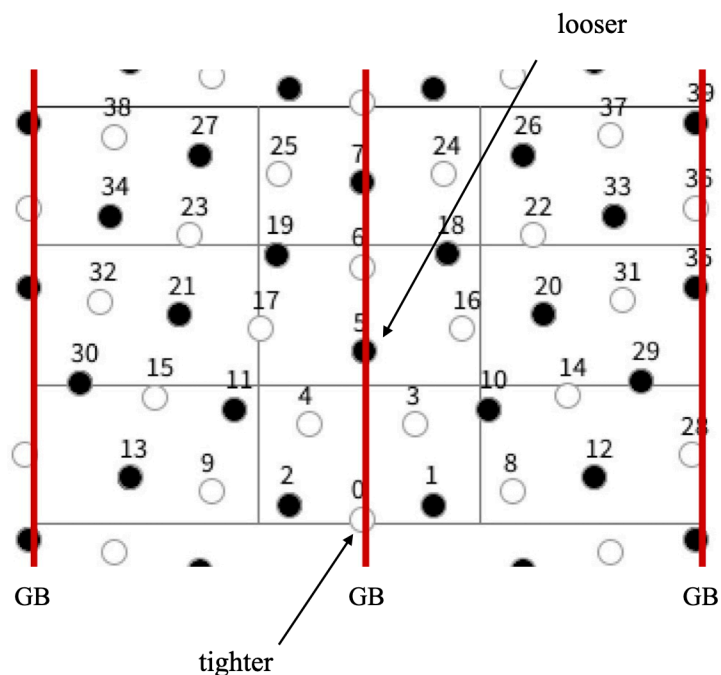


図 2.7: Al  $\langle 100 \rangle$  傾角  $22.6^\circ$  の対称傾角粒界モデル.

### 2.5.2 twist

Al  $\langle 100 \rangle$  ねじり角  $36.87^\circ$  40 原子のねじり粒界モデルを用いて計算を行った。図 2.7 が今回使用した、ねじり粒界のモデルである。tilt のモデルと違い、全原子を Al から Mg, Zn に置き換え、計算を行った。

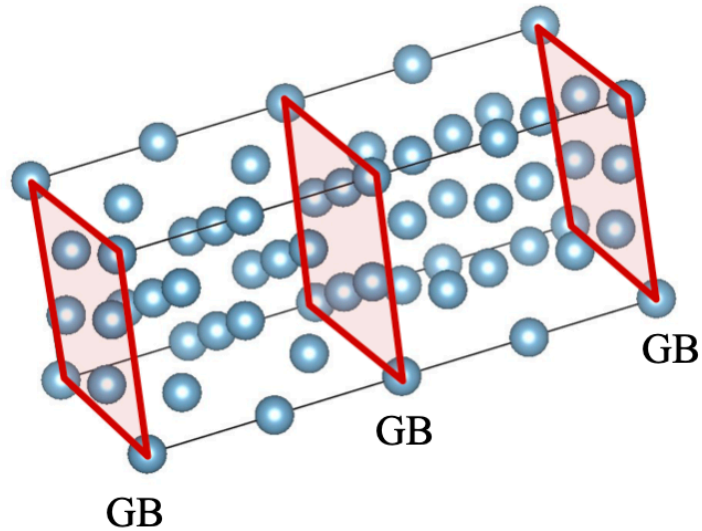


図 2.8: Al  $\langle 100 \rangle$  ねじり角  $36.87^\circ$  のねじり粒界モデル.

## 2.6 構造緩和

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。図 2.8 は、図 2.6 のモデルの site 0 を Mg に置換し、 $x, y$  を変化させて緩和したエネルギー変化をグラフ化し、最安定位置を求めたものである。赤点が最安定位置である。

## 2.7 Einstein

自由エネルギー計算は Einstein モデルによる調和振動子近似を 0K, 500K で行なった。Einstein モデルはある 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

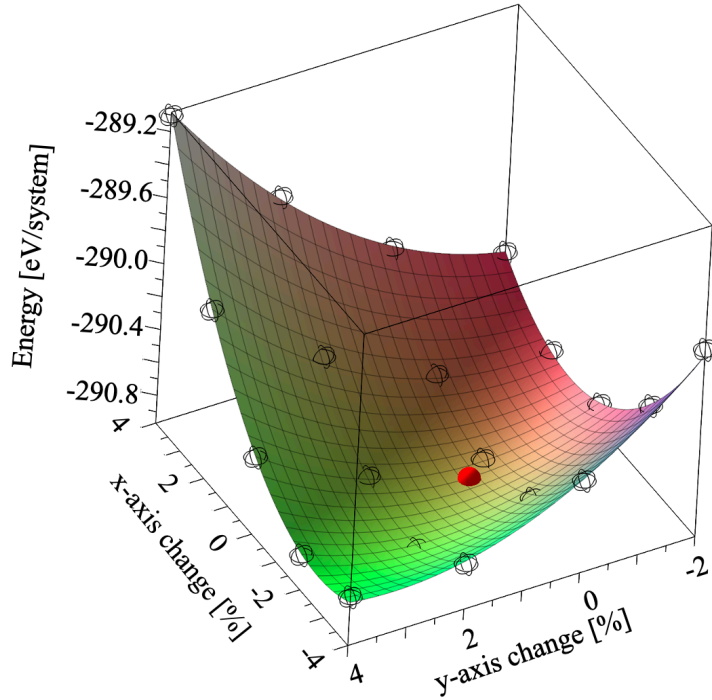


図 2.9: 図 2.6 のモデルの site 0 を Mg に置換し,  $x, y$  を変化させて緩和したエネルギー変化.

われ, 三次元空間上で振動している. そのため  $x, y, z$  方向それぞれのバネ定数を求める Einstein モデルを表したのが, 図 2.9 である.

原子それぞれの site  $i$  での有限温度  $T$  での Helmholtz 自由エネルギー  $F_i$  は,

$$\begin{aligned}
 F_i &= E_i^0 - k_B T \ln Z_i \\
 &= E_i^0 - k_B T \sum_{j=x,y,z} \ln \left( \frac{\exp(-\Theta_j/2T)}{1 - \exp(-\Theta_j/T)} \right) \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

で求められる.  $\Theta_j$  は Einstein 温度と呼ばれるパラメータであり,  $\Theta_j = \frac{h\nu_j}{k_B}$  で求められる.  $\nu_j$  は周波数で,  $\nu_j = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_j}{m}}$  で求められる. ここで,  $m, h, k_B, E_i^0$  は, それぞれ, 原子の質量, プランク定数, ボルツマン定数, その体積での基底状態の欠陥エネルギーを意味している.

計算の際, 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 計算を行った. しかし, 傾角粒界モデルでは, 体

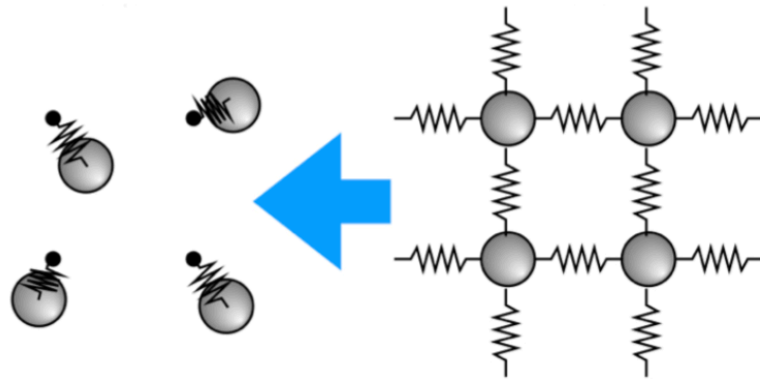


図 2.10: Einstein model の原理を説明する模式図.

積が 1.04 のとき最安定が取れていない site が存在する．それは site 5,28,45,67 の  $x$  軸方向である．出力結果の例は以下の通りである．

```
[ 0, n_atom, -287.23187, 2.41429, 2.12279, 1.88807],
[ 5, n_atom, -287.23171, -0.03179, 0.47436, 0.45129],
[28, n_atom, -287.23168, -0.00600, 0.48050, 0.44743],
[45, n_atom, -287.23173, -0.03200, 0.46614, 0.42814],
[67, n_atom, -287.23169, -0.00807, 0.47871, 0.45050],
```

左から, site 番号, 原子数, エネルギー値,  $x$  軸方向のバネ定数,  $y$  軸方向のバネ定数,  $z$  軸方向のバネ定数となっている．site 0 では全てのバネ定数の値がプラスになっているが, その他の site は  $x$  軸方向のバネ定数がマイナスになっていることがわかる．VASP での計算の都合上, site 番号が変わってしまう場合があるが, 図 2.10 で示してある箇所のバネ定数がマイナスになる．図 2.10 では site 5, 28 が記述されているが, 2 層構造になっているため, site 45 は site 5 と同じになり, site 67 は site 28 と同じ位置に該当する．

この時の計算結果を調べると,  $x$  軸方向で, 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．図 2.11 は  $x$  軸方向,  $y$  軸方向,  $z$  軸方向で体積が 0.98,1.00,1.02,1.04 それぞれのグラフである．グラフはそれぞれ赤色が体積 0.98, 黄色が 1.00, 緑が 1.02, 青色が 1.04 の時である．



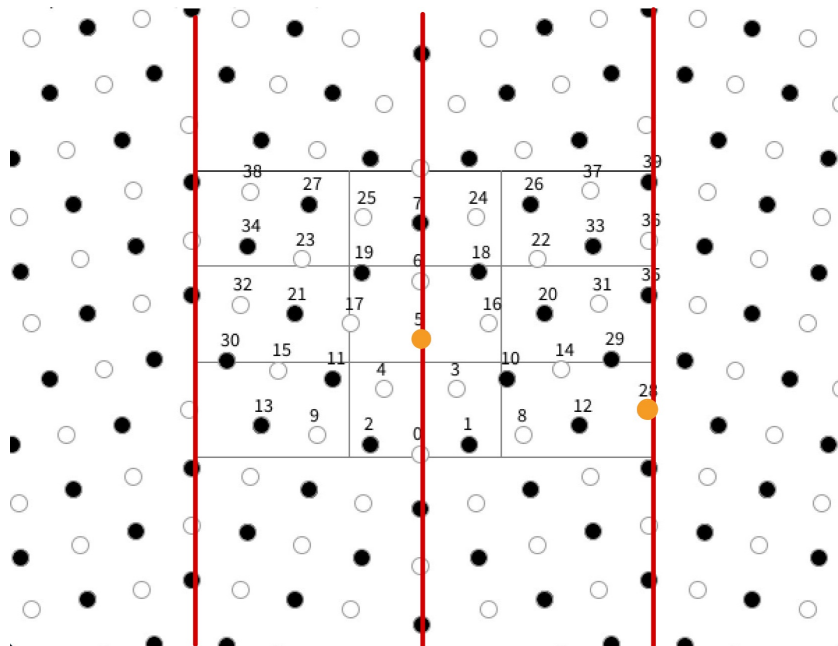


図 2.11: 最安定が取れない site の位置関係.

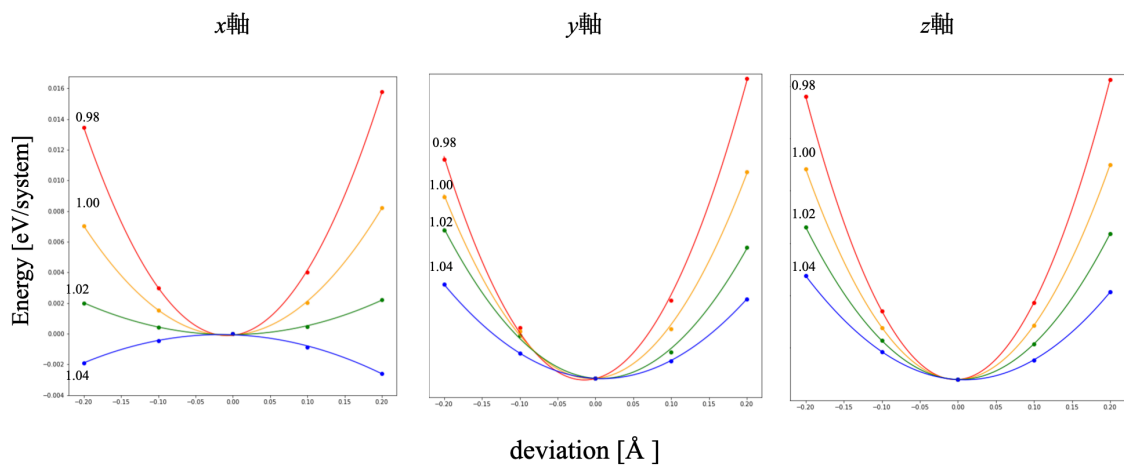


図 2.12:  $x$  軸  $y$  軸  $z$  軸方向のグラフ.

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、ばね定数を求め、エネルギー求めた。最安定が取れる時はばね定数  $k$  が正の値をとるため、下に凸となるグラフになる。図 2.12 では deviation を-0.2 から 0.2 で計算し、2次近似たものと、-0.8 から 0.8 で2次近似、4次近似したグラフを同時に描写し、比較している。

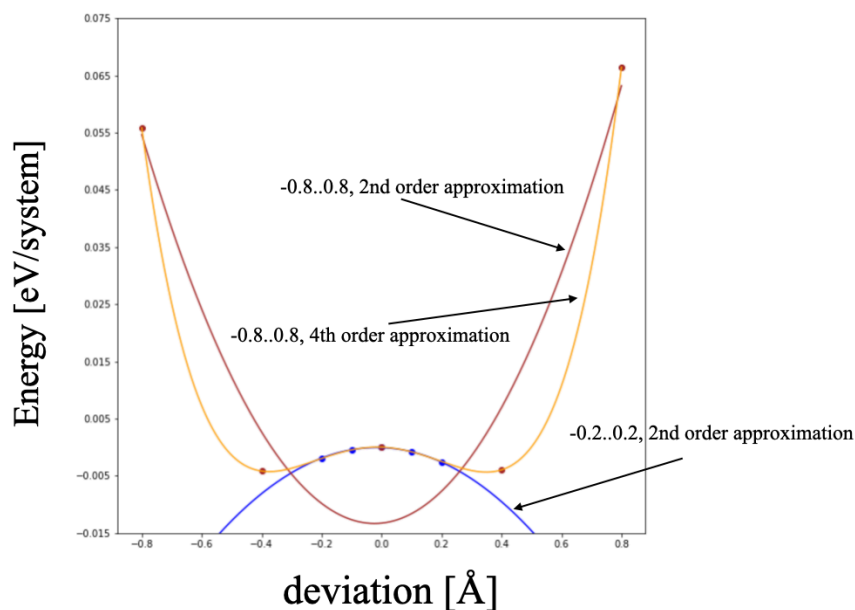


図 2.13: deviation を-0.2 から 0.2 で計算したものと、-0.8 から 0.8 で行なったグラフ。

図 2.12 で青色のグラフが deviation を -0.2 から 0.2 で計算したもので、茶色のグラフが-0.8 から 0.8 で行なったグラフである。範囲は違うが、比較のため、同時に描写している。deviation の範囲を変えると、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、ばね定数  $k$  の値がプラスになり、Einstein 計算が可能となる

## 第3章 傾角粒界での結果

### 3.1 Mg

表 3.1 はそれぞれの site に Mg を置換したときの 0K, 500K それぞれの系全体の自由エネルギーの値である.

表 3.1: 各 site での 0K の total エネルギー, 500K の total エネルギー.

site	$F_{\text{total}}^{\text{boundary}}$ [eV]	$F_{\text{total}}^{\text{boundary}}$ [eV]
0	-287.58	-296.71
1	-287.88	-296.92
3	-287.85	-296.87
5	-288.41	-297.46
6	-288.14	-297.16
7	-287.97	-297.03
9	-287.96	-297.01
11	-287.94	-297.00
15	-287.93	-297.02
17	-288.00	-297.01
19	-287.99	-297.06
21	-287.97	-297.01
23	-287.96	-297.03
25	-287.93	-297.00
27	-287.96	-297.01

図 3.1 は, site 20 を基準にしてエネルギー差を算出したもので, 図 3.2 は 500K でのエネルギーをスペクトル表示させたものである [10]. また, 図 3.3 は site 0, site 5, site 20 それぞれの温度依存性のグラフである. 0K の時, site 0 は +0.39eV エネルギーが上昇し, site 5 は -0.44eV エネルギーが低下した. 500K の時, site 0 は +0.30eV エネルギーが上昇し, site 5 は -0.45eV エネルギーが低下した. その他の site, 特に粒内にある時はエネルギー差があまりなかった. 0K と 500K を比較したが, 全体的な傾向として有限温度でも

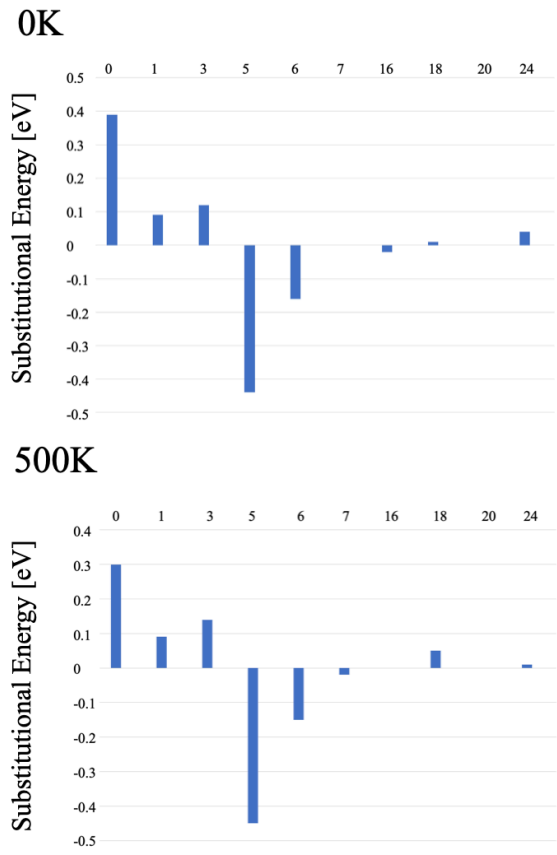


図 3.1: Mg 添加, 0K, 500K でのそれぞれの site のエネルギー差.

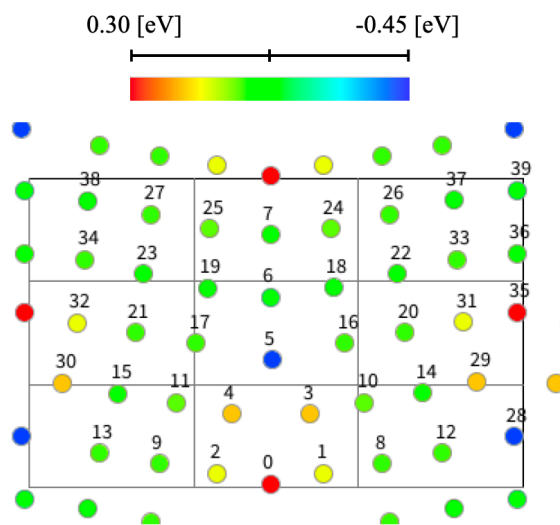


図 3.2: Mg 添加, 500K でのスペクトル表示.

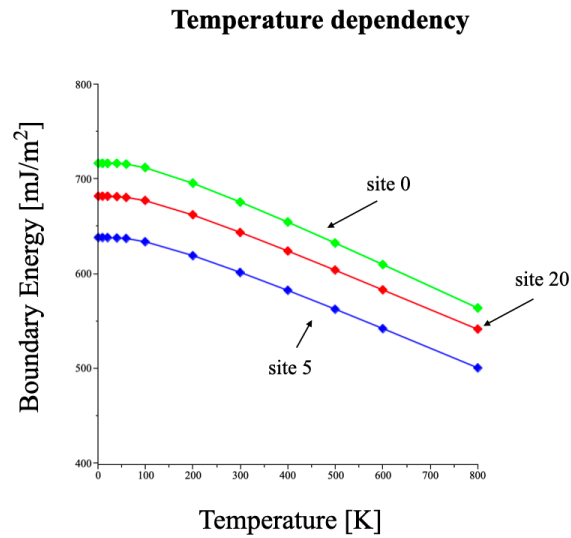


図 3.3: site 0, site 5, site 20 それぞれの温度依存性.

差の変化はあまりなかった.

## 3.2 Zn

表 3.2 はそれぞれの site に Zn を置換したときの 0K, 500K それぞれの系全体の自由エネルギーの値である.

図 3.4 は Zn での同様の計算を行い, 図 3.5 はそれをスペクトル表示したものである. また, 図 3.6 は site 0, site 5, site 20 それぞれの温度依存性のグラフである. 0K の時, site 0 は  $-0.19\text{eV}$  エネルギーが低下し, site 6 (site 5 ではない) は  $+0.06\text{eV}$  エネルギーが上昇した. 500K の時, site 0 は  $-0.16\text{eV}$  エネルギーが低下し, site 6 は  $+0.13\text{eV}$  エネルギーが上昇した. その他の site, 特に粒内にある時はエネルギー差があまりなかった. ところが, 0K と 500K を比較すると site 6 と site 9 では不安定性が増加した.

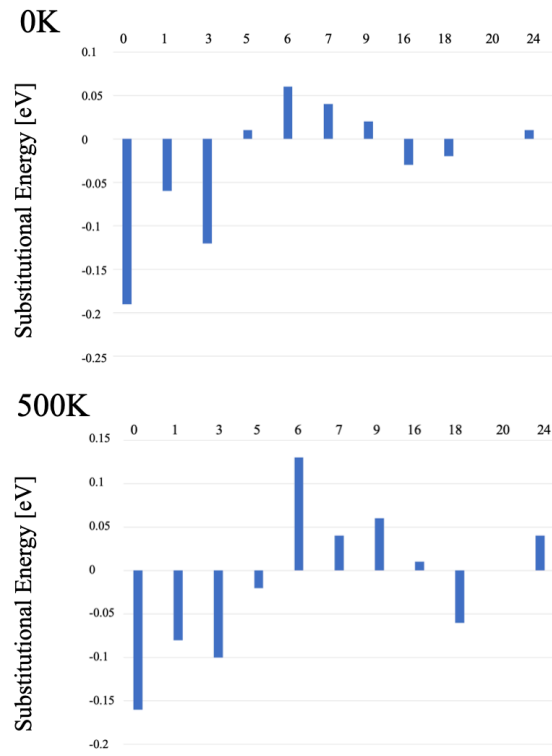


図 3.4: Zn 添加, 0K, 500K でのそれぞれの site のエネルギー差.

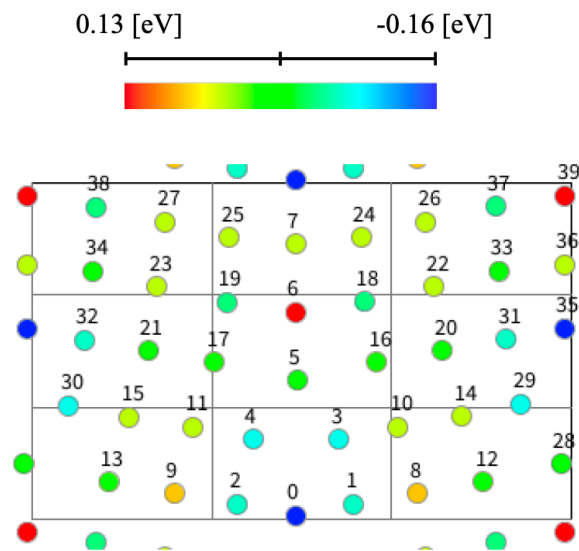


図 3.5: Zn 添加, 500K でのスペクトル表示.

表 3.2: 各 site での 0K での total エネルギー, 500K での total エネルギー.

site	$F_{\text{total}}^{\text{boundary}}$ [eV]	$F_{\text{total}}^{\text{boundary}}$ [eV]
0	-288.16	-297.16
1	-288.03	-297.08
3	-288.09	-297.10
5	-287.96	-297.02
6	-287.91	-296.87
7	-287.93	-296.96
9	-287.95	-296.94
11	-288.00	-296.97
15	-288.00	-296.97
17	-288.00	-297.01
19	-287.99	-297.06
21	-287.97	-297.00
23	-287.97	-287.97
25	-287.96	-296.96
27	-287.97	-296.96

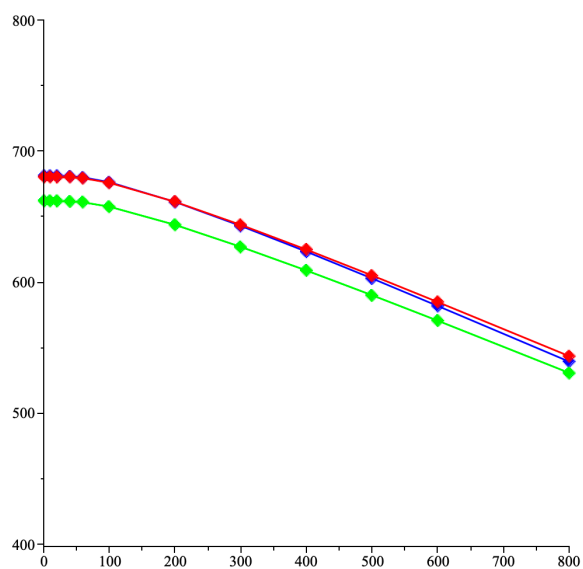


図 3.6: site 0, site 5, site 20 それぞれの温度依存性.

## 第4章 ねじり粒界での結果

### 4.1 Mg

傾角粒界の時と同様に系全体の自由エネルギーを求め、その値が異なっている箇所の site の位置関係を示したものが図 4.1 である。粒内の site 21 の自由エネルギーを基準として、それらの差を 0K, 500K それぞれの差をグラフにまとめたものが図 4.2 である。0K の時、粒内にある 1,15,29 はエネルギー差は同じであった。また粒界面に属している site のエネルギーが低い傾向が見られた。しかし、site 32 では粒内とエネルギーの差がなかった。粒内の 7, 13 サイトは粒界と面しているサイトとエネルギーがあまり変化がなかった。次に 500K の時である。site 0 や粒内の site 1,15,29 は 0K と同じ傾向が見られたが、0K ではエネルギーが低かった site 7 は粒内の標準のエネルギーと同じになった。site 13 はさらにエネルギーの低下が見られた。このように温度依存性が一様ではないことがわかる。また温度依存性大の site が存在している。粒内でもエネルギーが低い site 13 が存在している。

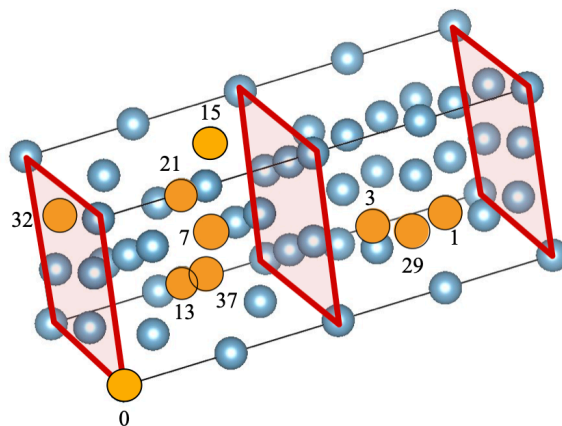


図 4.1: エネルギー異なっている箇所の site の位置関係.



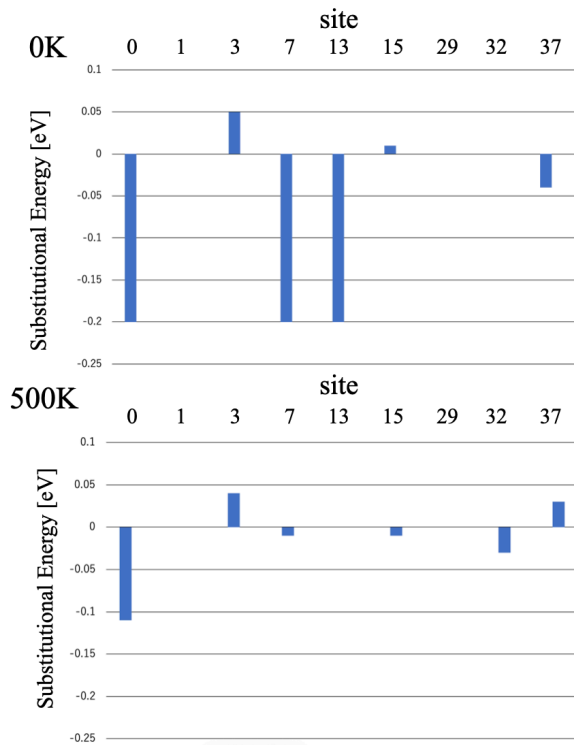


図 4.2: Mg 添加, 0K, 500K でのそれぞれの site のエネルギー差.

## 4.2 Zn

図 4.3 はエネルギー異なっている箇所の site の位置関係を示したものである. それらの差を粒内の site 21 のエネルギーを基準として 0K, 500K それぞれの差をグラフにまとめたものが図 4.4 である.

0K の時, 粒界, 粒内の位置関係に関わらず, 全体的にエネルギーが高い傾向が見られた. その中でも site 2 は特にエネルギーが高かった. site 17 はエネルギーが少し低くなった. 500K の時, 0K と比較するとエネルギーが低くなっている site が見られたが, それらは粒界, 粒内のどちらに偏ることはなかった. また, 0K の時エネルギーが高かった site 2 は 500K になると極端に高い値を示さなくなった. 0K と 500K の結果を比較すると, 温度依存性が一様ではないことがわかる.

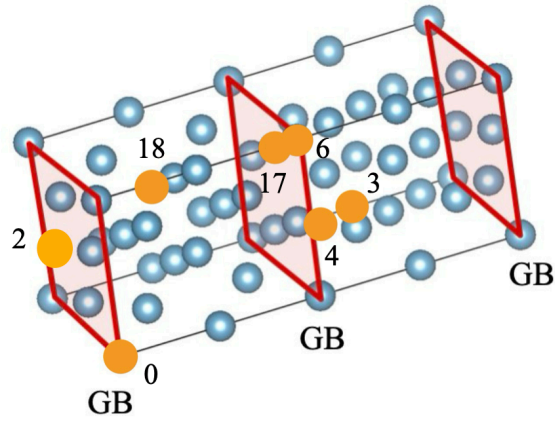


図 4.3: エネルギー異なっている箇所の site の位置関係.

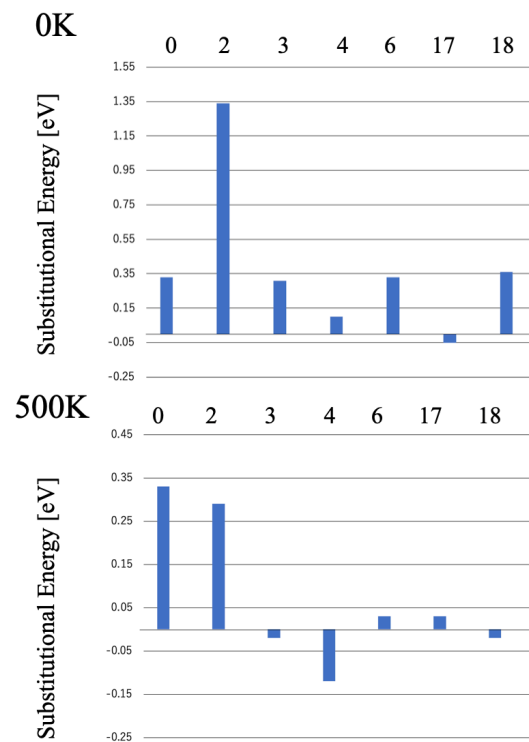


図 4.4: Mg 添加, 0K, 500K でのそれぞれの site のエネルギー差.

# 第5章 考察

## 5.1 傾角粒界

結果で求められた site エネルギーは偏析の傾向を支配する。エネルギーの差がプラスの時偏析が起こりにくく、マイナスの時は偏析が起こりやすい。まず Mg の安定位置を考える。site 0 のようにエネルギーが上昇する 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 は粒界に偏析すると期待される。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。

次に Zn の安定位置を考える site 6 のようにエネルギーが上昇する 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 0 があることから Zn 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。

この傾向は原子半径から理解できる。Mg の原子半径が Al よりも大きいことから、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、隙間がある site (ルーズな site) ではエネルギーが低下する。タイトな site 0 に Mg 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した。ルーズな site 5 に Mg 置換すると、以前より安定性が増すためエネルギーが低下した。Mg の原子半径は Al よりも大きく、粒界転位の中心となる site 5 は空隙が大きいいため、500K の有限温度でも安定化することがわかる。この結果から Mg は粒界に偏析することが期待される。

一方、Zn の原子半径は Al の原子半径よりも小さいことから、タイトな site に入るとエネルギーは低下し、ルーズな site ではエネルギーが上昇する。タイトな site 0 で置換すると、安定性が増すためエネルギーが低下した。この結果から Zn も粒界に偏析することが期待される。

これらの結果から、Mg も Zn も粒界に偏析することが期待されるが、一方で、その安定サイトは全く違うということである。原子半径の大きな Mg は、転位芯に対応するルー

ズなサイトに優先的に入り，一方で，原子半径の小さい Zn は，タイトなサイトに入る．

## 5.2 ねじり粒界

まず Mg の安定位置を予測する．0K では粒内でもエネルギーが低くなる site が存在しているが，500K では粒界面に属している site 0 が粒内よりも明らかにエネルギーが低いことから 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．

次に Zn の安定位置を予測する．500K の時，粒界面に位置している site 4 でエネルギーが低くなり，その他の site ではエネルギーが高いため，粒界に偏析することが期待される．

Mg, Zn 両方の傾向として，ねじり粒界では温度依存性が一様ではないことがわかった．また傾角粒界の時はエネルギーの正負がそれぞれの site で逆転していたが，ねじり粒界ではその傾向が見られなかった．傾角粒界では粒界で明らかにエネルギーが低い site が存在していたが，ねじり粒界では粒内で低下していたり，エネルギーがあまり低くなかったりした．

原子半径とねじり粒界構造の相互関係から得られる傾向について論じる．まず，ねじり粒界は傾角粒界と比べ，原子同士の隙間が全体的に狭くなっている．

そこで Al よりも原子半径が大きい Mg に置換することで，原子同士の隙間があまりない site (タイトな site) では，エネルギーが上昇する．この傾向が見られる site が傾角粒界の時と比べ，多く存在する．しかし，原子同士の隙間がある粒界面に存在している site (ルーズな site) では安定性が増し，エネルギーが低下する．

一方，Zn の原子半径は Al の原子半径よりも小さいことからねじり粒界の構造上，エネルギーが低下する site が多くなると予想された．しかし，エネルギーが増加する site が多い傾向が見られた．500K になると，エネルギーが低下する site が存在した．これは高温になり，熱膨張することにより，安定性が 0K の時より増したことが関係していると考えられる．

## 第6章 まとめ，今後

Al に比べて原子半径が大きい Mg は site 5 (ルーズな site) でエネルギーが最も低下し，site 0 (タイトな site) でエネルギーが最も上昇した．原子半径が小さい Zn は site 0 (タイトな site) で最もエネルギーが低下し，site 6 (ルーズな site 5 ではなく) で最もエネルギーが上昇した．どちらの添加元素も粒界に偏析する傾向を示すが，周囲の原子との距離の大きさによってエネルギーの逆転現象が起こり，安定な site は全く異なっている．

また，Zn では site 5 でエネルギーが最も上昇すると予測されるが，site 6 でエネルギーが上昇した．今後，この挙動を詳しく検証していく．ねじり粒界での挙動を異なるねじり粒界のモデルを用い，今回の計算結果と比較し，検討していく．

# 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] S. R. Nishitani, “Finite-temperature first-principles calculations of Al  $\langle 100 \rangle$  symmetric tilt grain-boundary energy”, *Phil. Mag.*, 101, (2021), 622-642.
- [2] 百合 慶将, “Al 粒界エネルギーへの添加元素の影響”, 卒業論文, (関西学院大学, 2022).
- [3] 齋藤 優大, “アルミニウム粒界エネルギーへの亜鉛添加の影響”, 卒業論文, (関西学院大学, 2023).
- [4] 堀川 恭平, “アルミニウム  $\langle 100 \rangle$  ねじり粒界の有限温度第一原理計算”, 修士論文, (関西学院大学, 2023).
- [5] 松田 健二 他, “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.
- [6] S. R. Nishitani, “はじめての VASP 原理から使用法, 適用例まで”, (2011).
- [7] VASP MANUAL, [http://www.chem.saitama-u.ac.jp/takayanagi-lab/VASP\\_manual/page02.html](http://www.chem.saitama-u.ac.jp/takayanagi-lab/VASP_manual/page02.html), (accessed on 5 Dec 2023).
- [8] Grain boundary, [https://en.wikipedia.org/wiki/Grain\\_boundary](https://en.wikipedia.org/wiki/Grain_boundary), (accessed on 31 Jan 2024).
- [9] Slinky Puppet, CC BY-SA 3.0 <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>, via Wikimedia Commons, (accessed on 31 Jan 2024).
- [10] 上山 竜司, “粒界モデル表示の Tkinter 版の作成”, 卒業論文, (関西学院大学, 2023).