拡張ヒュッケル法による Al 合金における 固溶性と化合物形成性の計算

山本 悟* 若林利幸*† 小林久芳**

*京都大学工学部冶金学教室

**京都府立大学生活科学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 12 (1993), pp. 1367-1373

Calculation of Solid Solubility and Compound Formability of Al Alloys by Extended Hückel Method

Satoru Yamamoto*, Toshiyuki Wakabayashi* and Hisayoshi Kobayashi**

**Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto*

***Faculty of Living Science, Kyoto Prefectural University, Kyoto*

In the present work, the solid solubility, formation of compounds and strength in Al alloys have been examined by the calculation of energy and Mulliken's population of cluster models by the extended Hückel method.

The results of the present work are as follows:

(1) The stability of alloy systems and the nature of chemical bonds between the atoms of Al and the alloying elements can be estimated from the cohesive energy, atomic bond populations and atomic populations.

(2) The tendency of mutual solid solubility, insolubility and compound-formation in Al alloys can be judged as follows:

(a) In the case of the elements which make compounds and have no mutual solubility with Al, the change of cohesive energy with the composition deviates markedly from linearity and the nature of chemical bonds is ionic or covalent.

(b) In the case of the elements which make compounds and have mutual solubility with Al, the change of cohesive energy with the composition deviates a little from linearity and the nature of bonds is a mixture of ionic or covalent and metallic bonds.

(c) In the case of elements which make no compounds and have mutual solubility with Al, the cohesive energy changes linearly with the composition and the nature of bonds is the metallic one or its mixture with covalent or ionic bond.

(d) In the case of elements which make no compounds and have no mutual solubility with Al, the change of cohesive energy with the composition deviates a little from linearity and the nature of bonds is anti-bonding.

(3) The hardening ability of solute atoms in Al alloys may be attributed to the (covalent+ionic) part in the nature of chemical bonds between Al atoms and solute atoms.

(Received June 14, 1993)

Keywords: *solid solubility, compounds, extended Hückel method, cohesive energy, Mulliken's population*

I. 緒 言

コンピュータの性能の向上が著しく、また種々の計算プログラムも開発改良されて、最近是我々の研究においても比較的容易に利用することが可能になってきた。そこで著者等もコンピュータの計算を金属合金の研究に活用することを試みてきた⁽¹⁾⁻⁽³⁾。金属合金材料を問題とする限り、合金における固溶、不溶、化合物形成、強度は最も基本的な問題である。したがってその基礎的理解は極めて重要である。そこで、今回は分子軌

† 京都大学大学院生

道法の一つである拡張ヒュッケル法を用いて、クラスターモデルの凝集エネルギーおよび Mulliken の各種 population を計算し、これらの物理量を用いて、Al 合金における上述の問題について検討したのでその結果を報告したい。

II. 計 算 方 法

1. 拡張ヒュッケル法について

本計算法については、既にいくつもの優れた成書⁽⁴⁾⁽⁵⁾がある。さらにこの計算法の特徴については前報⁽¹⁾⁻⁽³⁾で述べたので、詳しくはそれらを参考にさせていただきたい。

拡張ヒュッケル法は、パラメータとして軌道指数⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾ (orbital exponent) とイオン化ポテンシャル⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾ が与えられれば分子軌道(MO)、軌道エネルギー、全エネルギーさらに各種の population などが計算できる。全エネルギーから凝集エネルギーを求めることができ、これで安定性を評価することができる。Mulliken の population からは電子の分布を知ることができる。凝集エネルギーの大小と、Mulliken の population とを組み合わせると結合性を判定することができる。そこで、本研究ではこれらの判定結果に基づいて Al 合金における固溶、不溶、化合物形成の問題および強度の問題を検討した。

2. モデル作成について

Al 合金における固溶性、不溶性、化合物形成性を検討する本研究においてはつぎのようなクラスターモデルを採用した。まず第一に、表面原子の影響を少なくするため、コンピュータ計算上可能なかぎり原子数を多くし、かつ球形に近いクラスターを用い、その大きさはそれぞれの構造ごとに一定とした。すなわち、面心立方格子において、中心原子から第4近接原子までをとり、全原子数55個の一定の大きさの球形に近いクラスターとした。実際に計算に用いた Al の結晶構造および格子定数は室温近傍のそれである⁽¹²⁾。第二に、凝集エネルギーの合金元素とその組成による変化を調べるために、Al 原子をランダムにつぎつぎに合金元素で置換して凝集エネルギーを計算した。ただし構造と格子定数は Al のそれらとした。したがって、合金元素とその組成が変化すると、実際には構造と格子定数が変化するにもかかわらず、第一近似として、それらを無視した仮想的な系について計算したことになる。Mulliken の population の評価に際しては、55個の Al 原子の球形クラスターの中心原子1個のみを合金元素で置き換え、その中心原子と第一近接 Al 原子およびそれらの間の population を採用した。

III. 計算結果

1. 凝集エネルギーについて

凝集エネルギーの計算結果を Fig. 1 に示す。凝集エネルギーは、クラスターを構成する原子が互いに無限に遠く離れている状態を基準(エネルギーゼロ)にし、そこから凝集してクラスターを形成した時のエネルギーの低下量を表すものとし、正で大きい値ほど安定となるようにしたが、本研究ではその絶対値ではなく、その相対的変化量が重要なので、Fig. 1 の左端の純 Al の凝集エネルギーの計算値が実験値に合致するように多少補正した結果が示してある。すなわち、実際の結晶構造と格子定数をとるときに純 Al の凝集エネルギーの計算値が実験値に一致するように、Al の孤立原子のエネルギーを補正した。その補正量は 0.6 aJ である。右端には合金元素の純物質の凝集エネルギーの実測値が記号で示してある。図が複雑になるのを避けるため、両端の純物質の凝集エネルギーを結んだ基線は実際には省略してあるが、そのような基線を想定して計算結果を見ると便利である。凝集エネルギーがそのような仮想的な基線に沿って変化すれば、合金の凝集エネルギーが構成純物質の凝集エネルギーの組成平均で与えられることを意味する。これら

Fig. 1 (a) Change of cohesive energy of Al-H, -Li, -Na and -K binary alloys. (b) Change of cohesive energy of Al-Be, -Mg, -Ca and -Sr binary alloys. (c) Change of cohesive energy of Al-Sc and -Y binary alloys. (d) Change of cohesive energy of Al-Ti and -Zr binary alloys. (e) Change of cohesive energy of Al-V and -Nb binary alloys. (f) Change of cohesive energy of Al-Cr and -Mo binary alloys. (g) Change of cohesive energy of Al-Mn and -Tc binary alloys. (h) Change of cohesive energy of Al-Fe and -Ru binary alloys. (i) Change of cohesive energy of Al-Co and -Rh binary alloys. (j) Change of cohesive energy of Al-Ni and -Pd binary alloys. (k) Change of cohesive energy of Al-Cu and -Ag binary alloys. (l) Change of cohesive energy of Al-Zn and -Cd binary alloys. (m) Change of cohesive energy of Al-B, -Ga and -In binary alloys. (n) Change of cohesive energy of Al-C, -Si, -Ge and -Sn binary alloys. (o) Change of cohesive energy of Al-N, -P and -As binary alloys. (p) Change of cohesive energy of Al-O, -S and -Se binary alloys. (q) Change of cohesive energy of Al-F, -Cl and -Br binary alloys.

の凝集エネルギーの計算結果から、安定性を判定することができる。すなわち、仮想基線から大きく正に偏倚するほど、クラスターが安定であることを意味する。例えば、C, N, O, Fなどは、それぞれ Fig. 1(n), (o), (p), (q)から、その凝集エネルギー

ー変化は仮想基線から大きく正に偏倚し、大きな凝集エネルギーをもっているが、これはこれらの元素が Al との間に安定な化合物を形成することに対応する。また右端で凝集エネルギーが純物質のそれよりも下になっているものがあるのは、既に述

べたように、合金元素とその組成が変化すると、実際には構造と格子定数が純 Al から変化するにもかかわらず、それらを無視した仮想的な系について計算したことによる。このような傾向は周期律表で右に位置する元素、すなわち、非金属元素ほど顕著である。非金属元素の構造は Al のそれと大きく異なるからである。金属元素ではその構造が異なっても凝集エネルギーは実際のそれとそれほど変わらない。しかし、右端で凝集エネルギーが純物質のそれよりも上になっているもの (Zr, Ti, Nb など) があるが、これらの元素については、上述の補正が必ずしも満足のゆくものではないことを意味しているのであろう。

2. Mulliken の各種 population について

Mulliken の各種 population の計算結果を Fig. 2 に示す. atomic population はその原子に所属する電子数をあらわすが, Fig. 2 では孤立中性原子における電子数からの差が示してある. Al の atomic population が負になっているのは, 電気伝導体では, 電荷が中心から表面に移動する傾向を反映したものである. atomic population が Al より小さい元素は, アルカリ金属, アルカリ土類金属であり, それ以外のほとんどの元素では atomic population が Al より大きくなっているが, これらは Pauling の電気陰性度の大小に良く対応している.

atomic bond population は, 化学における伝統的な概念である結合次数を Mulliken が拡張したものである. この大小によって, 共有結合性の強さを判定できる. 前節で述べた凝集エネルギーの大小にこれらの Mulliken の population を組合せると, 原子間の局所的な結合性をもあわせ判定することができる. その判定法は次のようなものである.

まず, 凝集エネルギーの比較的大きな四種類の結合は次のように判定できる.

共有結合性; atomic bond population が正で大きかつ atomic population が中性

金属結合性; atomic bond population が正で小さかつ atomic population が中性

静電結合性; atomic bond population がゼロないし負かつ atomic population が正と負

分子結合性; atomic bond population がゼロかつ atomic population が中性

さらに,

反結合性; atomic bond population が負かつ atomic population が中性

最後の反結合性の凝集エネルギーはもちろん負あるいはゼロである. 現実にはこのように理想的な結合は存在せず, これらの結合性の混じったものとなる. 例えば, C, N, O, F, Cl などではそれぞれ Fig. 1(n), (o), (p), (q) から凝集エネルギーが大であり, また Fig. 2(a), (b) から, atomic population が正の大きな

値かつ atomic bond population が負の値をもっていることがわかる. したがって, これらの元素は Al との間に静電結合を作ることがわかる. また K, Na は, Fig. 1(a) から凝集エネルギーが小さく, Fig. 2(b) から atomic bond population が負の値をもっていることがわかる. したがって, これらの元素と Al との間の結合は反結合的であることがわかる. Ga, Si, Ge, Sn, As など, Fig. 2(a), (b) から, atomic population が中性かつ atomic bond population が大であるから, 共有結合性である. その他の元素は atomic population が正かつ atomic bond population が正であることから, それらの結合性は共有(金属)結合性と静電結合性との共鳴状態にあることがわかる.

IV. 考 察

本研究の計算結果を用いると, 以下に述べるように, Al への諸元素の固溶, 不溶, 化合物形成問題や強度問題について検討できる.

1. Al 合金における固溶性, 不溶性, 化合物形成性について

Al 合金の固溶性, 不溶性, 化合物形成性についての実験事実⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾は次のようである. Al を溶媒とした場合, これに溶質としてよく溶ける元素は, Zn(66.5%), Ag(25.8%), Mg(18.9%), Li(14.9%), Ga(8%), Be(2.9%), Ge(2.8%), Cu(2.5%), Si(1.6%), Mn(0.7%), Cd(0.1%), Au(0.04%) (括弧内は最大固溶量を at% で示したもの) などである. その他の元素はほとんど固溶しない. 逆に Al が溶質としてよく溶け込んでいく元素としては, Fe(54%), V(51%), Ti(48.5%), Mn(44%), Cr(27%), Zr(26%), Ni(21%), Ag(19.9%), Cu(19.6%), Mo(19.5%), Pd(18%), Co(16%), Mg(11.6%) などがある. Al と化合物を形成しやすい元素は, O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, F, Cl, Br, C, Li, Ca, Co, Ni, Pd, Fe, Cr, Mo, V, Nb, Ti, Zr, Cu, H などである. このような実験事実を考慮すると, これらの元素はまず, 次のように 4 種類に分類することができよう.

Fig. 2 (a) Atomic population in $Al_{54}X_1$ cluster. (b) Atomic bond population in $Al_{54}X_1$ cluster.

- (1) Al 原子と化合物を作るのみで相互固溶性を示さない元素
- (2) Al 原子と化合物を作るが相互固溶性を示す元素
- (3) Al 原子と化合物を作らず, 相互固溶性のみを示す元素
- (4) Al 原子と化合物を作らず, 相互固溶性も示さない元素

さて, 任意の元素がこれら4種類のどれに属するかは, 凝集エネルギー変化(Fig. 1(a) から(q)) か Mulliken の population(Fig. 2(a) と(b)) のどちらか片方だけでは判別できないが, これらを組合せると判別できる. 特に, Al 合金だけに限定すれば, population だけでもある程度判別できる. すなわち, atomic bond population と atomic population とを使って, Fig. 3 のように整理すると, 2本の水平線と2本の垂直線によって大体区分されることからわかるように, 同じ型に属する元素同士は群れをなしてかたまることわかる. Al より atomic bond population が遥に小さい元素は, 不溶元素となり, 左下に集まる. Al より atomic bond population がやや小さい元素は, Al との atomic population の差が大きい場合のみ, 化合物を形成する. Al と atomic bond population が似た元素の挙動は sp 電子系と sd 電子系とで異なる. 固溶型の元素は Al との atomic population の差が小さな sp 電子系に限定されるようである. atomic population の差が大きくなると化合物を形成する傾向がでてくる. こうして, 次のようにまとめられる.

(1) Al 原子と化合物を作るのみで相互固溶性を示さない元素は, (a)凝集エネルギーの組成変化が直線から大きく偏倚, (b)結合性は静電結合か共有結合, (c)C, N, P, As, O, S, Se, F, Cl, Br, H, Ca, Sr などが属する.

(2) Al 原子と化合物を作るが相互固溶性を示す元素は, (a)凝集エネルギーの組成変化が直線からやや偏倚, (b)結合性は(静電結合+共有結合性)に金属結合性の加わったもの, (c)Li, Be, B, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Tc, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag などが属する.

(3) Al 原子と化合物を作らず, 相互固溶性のみを示す元素は, (a)凝集エネルギーの組成変化が直線的, (b)結合性は金属結合かこれに共有結合あるいは静電結合の加わったもの, (c)Mg, Zn, Cd, Ga, In, Si, Ge, Sn などが属する.

(4) Al 原子と化合物を作らず, 相互固溶性も示さない元素は, (a)凝集エネルギーの組成変化が直線から偏倚, (b)結合性は反結合性, (c)Na, K などが属する.

従来, これらの事実を理解する過去の理論的な試みとしては, まず, 合金の固溶性, 不溶性に関しては, Hume Rothery の法則や森永等⁽¹⁵⁾の Md 値(d 電子の占める分子軌道のもつエネルギーを組成で平均した値)による固溶限の評価などがある. 化合物形成傾向については, Hume Rothery や Pauling による共有結合やこれへの静電結合共鳴の理論がある. これらは, 固溶性については, それぞれ原子半径差と軌道エネルギー, 化合物形成については, 共有原子価, 電気陰性度を用いて, 検討したものである. 本研究は, 固溶性, 化合物形成性の検討に, 凝集エネルギーと Mulliken の population とを用いた. 固溶性, 化合物形成性を全面的包括的に理解するにはこのようにいろいろな物理量を基にして検討する必要がある, それらは互いに相補的な視点を提供するものであろう.

2. Al 合金の固溶体強度

まず, 固溶体硬化についての実験事実⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾としては, Al に固溶した場合, 硬化能を持つ元素は, Cu, Mg, Zn, Si, Li などである.

これらの事実は, どのように理解できるであろうか? 固溶した場合に合金元素の示す硬化能と結合性との関係は, 結合の本性から, その結合性が, 共有結合性(周期律表で短周期の元素やIV, V, VI族の元素は共有結合性が大), 共有結合性+静電結合性であれば, 硬化能は大であり, 結合性が金属結合性, 分子結合性であれば, 硬化能は小であると推定されようが, 実際の結果も大体そのようになっている. すなわち, 上述のAl中の固溶元素は, atomic bond population が比較的大かつ atomic population も比較的大(共有結合性+静電結合性)であることによって硬化能が大なのである. つまり硬化能をもつ合金元素はその合金の基調となる金属結合性に共有結合性や静電結合性を付加する元素である.

V. 総 括

本研究では, 分子軌道法の一つである拡張ヒュッケル法を用いて, クラスターモデルの凝集エネルギーおよび Mulliken の各種 population を計算し, これらを用いて, Al 合金における固溶性, 不溶性, 化合物形成性と強度について検討した. その結果,

(1) 凝集エネルギーの大小で安定性を判定することができ, これにさらに atomic bond population と atomic population と

Fig. 3 Classification of solute atoms based upon Mulliken's population.

を組合せると Al 原子と溶質原子との間の結合性(すなわち, 共有結合, 金属結合, 静電結合, 分子結合)を判定することができる.

(2) Al 合金における合金元素の不溶性, 固溶性, 化合物形成性傾向は次のように判定することができる. すなわち,

(a) Al 原子と化合物を作るのみで相互固溶性を示さない元素は, 凝集エネルギーの組成変化が直線から大きく偏倚, 結合性は静電結合か共有結合である.

(b) Al 原子と化合物を作るが相互固溶性を示す元素は, 凝集エネルギーの組成変化が直線からやや偏倚, 結合性は(静電結合+共有結合)に金属結合の加わったものである.

(c) Al 原子と化合物を作らず, 相互固溶性のみを示す元素は, 凝集エネルギーの組成変化が直線的, 結合性は金属結合かこれに共有結合あるいは静電結合の加わったものである.

(d) Al 原子と化合物を作らず, 相互固溶性も示さない元素は, 凝集エネルギーの組成変化が直線から偏倚, 結合性は反結合性である.

(3) Al 合金における溶質元素の硬化能は Al 原子と溶質原子の間の結合性の共有結合性と静電結合性の部分に起因する.

文 献

- (1) 山本 悟, 小林久芳, 井ノ山直哉: 鋳物, **64**(1992), 107.
- (2) 井ノ山直哉, 山本 悟, 川野 豊: 反応論からみた鋳鉄, 新日本鋳鍛造協会, (1992), 45.
- (3) 山本 悟, 水野正隆, 小林久芳: 日本金属学会誌, **57**(1993), 402.
- (4) 米澤貞次郎, 永田親義: 三訂量子化学入門(上)(下), 化学同人, (1983), 83, 349.
- (5) 時田澄男, 富永信秀: BASIC による分子軌道計算入門, 共立出版, (1987), 1.
- (6) E. Clementi and D. L. Raimondi: J. Chem. Phys. **38**(1963), 2686.
- (7) J. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. R. Powell and W. F. Edgell: J. Chem. Phys., **36**(1962), 1057.
- (8) E. Clementi, D. L. Raimondi and W. P. Reinhardt: J. Chem. Phys., **47**(1968), 1300.
- (9) H. Basch and H. B. Gray: Theoret. Chim. Acta, **4**(1966), 367.
- (10) H. Basch, A. Viste and H. B. Gray: Theoret. Chim. Acta, **3**(1965), 458.
- (11) C. J. Ballhausen and H. B. Gray: *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, Inc., New York, (1965), 92.
- (12) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1974), 42.
- (13) Max Hansen: *Constitution of binary alloys-Metallurgy and metallurgical engineering series*, McGraw-Hill, (1958).
- (14) L. F. Mondolfo: *Aluminium Alloys: Structure and Properties*, Butterworths, (1976), 68, 213.
- (15) M. Morinaga, N. Yukawa, H. Ezaki and H. Adachi: Phil. Mag., A, **51**(1985), 223.
- (16) アルミニウムハンドブック, 住友軽金属, (1978), 26.