803 Al 基固溶体における格子定数と局所格子ひずみの第一原理計算 Lattice parameters and local lattice distortions in Al-based solid solutions from first principles

正 ○上杉徳照 (阪府大)

正 東健司 (阪府大)

Tokuteru UESUGI, Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, 599-8531

Kenji HIGASHI, Osaka Prefecture University

Key Words: Ab initio, Volume size factor, Misfit parameter, Misfit strain

1. 緒言

固溶体の格子定数を決定する最も単純な近似は Vegard 則であるが、溶質原子に由来するフェルミレベル近傍の電子は溶質—溶媒原子間の金属結合に寄与するので、電子構造が大きく異なる金属同士では Vegard 則から大きく異なることになる。King は格子定数の溶質濃度に対する変化率である寸法因子を定義しており、X 線回折により測定された膨大な合金の格子定数データからアルミニウム固溶体を含む様々な固溶体合金の寸法因子をまとめている[1]。しかし、最近の急冷凝固技術の発展と共に、過飽和固溶体合金が作製可能となっている。このような過飽和固溶体合金での寸法因子はほとんど報告がないのが実情である。さらに、固溶強化の寸法効果を検討するのに、現在では寸法因子が用いられるのが一般的であるが、本来の固溶強化のサイズ効果とは局所的な格子ひずみであるミスフィットひずみが転位の運動を阻害するというものである。そこで、本研究では 55 種類の二元系アルミニウム基固溶体について寸法因子とミスフィットひずみを第一原理計算から明らかにし、さらに両者の関係を調査した。

Fig. 1 Schematics of supercells modeling (a) Al_{26}X_1 , (b) Al_{31}X_1 , (c) Al_{63}X_1 and (d) $\text{Al}_{107}\text{X}_1$ solid solutions. The gray spheres indicate the solute atoms and the white spheres indicate the Al atoms.

2. 計算手法

第一原理計算は Cambridge Serial Total-Energy Package (CASTEP)を用いて行った。計算対象の固溶体として、Fig. 1 に示す 27, 32, 64, 108 原子を含むスーパーセルを用いた。これらのスーパーセルは 3.70, 3.13, 1.56, 0.93 at.%に相当する。このスーパーセルで、55 種類の二元系アルミニウム基固溶体について格子定数と原子位置を最適化（構造緩和）を行い、それぞれのスーパーセルに関して、格子定数と溶質原子の最近接原子間距離を求めた。

[No.11-3]日本機械学会第24回計算力学講演会CD-ROM論文集[2011.10.8~10・岡山市]

3. 結果と考察

Fig. 2 に Al-Mg, Al-Li, Al-Cu 固溶体における格子定数の第一原理計算結果と実験結果を示す。27 原子セルつまり 3.70at.%という、比較的濃度の高い固溶体であっても、濃度と格子定数の間には直線性関係が維持されているのが分かる。第一原理計算結果と実験結果では、切片に相当する純アルミニウムの格子定数は異なっているが、両者の傾きは良い一致を示すことが分かる。純アルミニウムの格子定数が異なるのは、温度の影響と計算誤差によるものである。当然ながら第一原理計算は基底状態の結果であるのに対して、実験結果は室温での結果である。また、一般化密度勾配近似 (GGA) を用いても格子定数の実験結果を完全に再現することは難しい。

Fig. 2 Calculated lattice constant as a function of solute concentration in Al-Mg, Al-Li and Al-Cu with experimental data.

格子定数の濃度変化率は線形寸法因子(linear size factor)あるいは格子ミスフィット(misfit parameter)と呼ばれる。立方晶以外などでは格子定数が複数になるので、線形寸法因子では原子サイズが分かりにくくなる。そこで、結晶体積の溶質原子濃度に対する変化率である体積寸法因子が一般的には用いられ、次式で算出できる。

$$\Omega = \frac{1}{V_0} \left(\frac{dV}{dc} \right) \quad (1)$$

ここで、 c は溶質濃度、 V は固溶体の体積であり、 V_0 は純金属の体積である。なお、立方晶では線形寸法因子 δ と体積寸法因子の関係は $\Omega = 3\delta$ となる。

55 種類の固溶体について固溶体の体積と濃度の関係を調べたが、全ての固溶体について直線関係が得られた。そこで最小自乗法から傾きを算出して体積寸法因子を決定した。Fig. 3 に計算から得られた体積寸法因子と X 線回折による実験結果[1]との比較を示す。Mn を除けば両者は良い一致を示していた。

Fig. 3 Volume size factors calculated from the first principles in Al-X solid solutions compared with the experimental data.

Fig. 4 Interatomic distance between solute atoms and first nearest solvent Al atoms in Al-Mg, Al-Li, Al-Cu and Al-Fe solid solutions as a function of solute concentration. Dashed line indicates the pure Al.

溶質原子のサイズの違いは格子定数だけでなく、溶質原子周辺の局所格子ひずみを引き起こす。Fig.4 は第一原理計算により算出した Al-Mg, Al-Li, Al-Cu, Al-Fe における、溶質原子と溶媒原子の最近接原子間距離を示したものである。いずれの溶質原子についても破線で示したアルミニウムの原子間距離と大きく異なることが分かる。また興味深いことに溶質原子との最近接原子間距離は合金濃度に依存せず、一定の値となることが分かる。今回調査した全ての元素について同様に 0.93at.% から 3.70at.% の範囲において、最近接原子間距離は合金濃度に依存していなかった。さらに濃度の高い固溶体であれば、このような関係は破綻するのかもしれない。

原子間距離からミスフィットひずみ ε は定義することができるので、以下の式から算出した。

$$\varepsilon = (d - d_0) / d_0 \quad (2)$$

ただし、 d は溶質原子と溶媒原子との距離である。また、 d_0 は純金属での原子間距離である。固溶体の原子間距離は 4 つのスーパーセルでの平均値を用いてミスフィットひずみを算出した。Fig. 5 に計算から得られたミスフィットひずみと EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) からの実験結果 [2] との比較を示す。両者は良い一致を示していることが分かる。なお、Cu に関しては実験結果にばらつきが見られるが、これは Cu 原子のクラスタリングによるものと考えられる。

Fig. 5 Misfit strains at first nearest neighbor sites calculated from the first principles in Al-X solid solutions compared with the EXAFS results.

Fig. 6 Calculated volume size factor versus calculated misfit strains at first nearest neighbor sites for all Al-X solid solutions considered in this work. The solid line is derived from Eshelby's analysis.

Fig. 6 は第一原理計算で算出した体積寸法因子とミスフィットひずみとの関係である、両者は比例関係にあることが分かる。仮に固溶体が均質・等方的な弾性体ならば、Eshelby の方法から体積寸法因子とミスフィットひずみは関係付けられるはずである。Fig. 6 には Eshelby の方法から算出したモデル計算結果も示している。モデル計算結果は第一原理計算結果を良く再現しているが、特に原子サイズが小さい場合には両者のずれは大きくなっていることが分かる。固溶強化のサイズ効果を正確に議論する場合には、寸法因子ではなく、第一原理計算などで求められたミスフィットひずみを使用すべきである。

4. まとめ

55 種類の二元系アルミニウム基固溶体について寸法因子とミスフィットひずみを第一原理計算から明らかにした。約 1~4at.% の範囲において、格子定数は溶質濃度に比例して変化しているが、溶質原子と溶媒原子の最近接原子間距離は一定の値となることが分かった。得られた寸法因子とミスフィットひずみは実験結果と良い一致を示し、今後の材料開発に有益なデータベースが得られた。また、寸法因子とミスフィットひずみは比例関係にあり、Eshelby モデルともおおよそ一致していることが分かった。

参考文献

- [1] H. W. King, J. Mater. Sci. 1, 79 (1966).
- [2] U. Scheuer, B. Lengeler, Phys. Rev. B 44 (1991) 9883.