

第一原理計算でひも解く合金が示す長周期積層欠陥構造の形成メカニズム

圓谷 貴夫

熊本大学大学院先端機構

熊本大学先進マグネシウム国際研究センター

1. はじめに

合金開発は従来、試行錯誤的な元素添加により、材料強度や耐食性が高い材料を探索することが行われてきたが、近年、計算科学的な手法を用いた効率的な材料開発や特性発現の素過程の解明に期待が集まっている。その中でも密度汎関数理論(Density Functional Theory: DFT)に基づく第一原理電子状態計算手法は、従来は固体物理学の分野を中心に発展してきたが、近年の計算機能力と計算手法の向上により、大規模な系や有限温度での第一原理計算を精度高く行うことが可能となり、構造材料に適用できるようになってきた。一方、実験分野では透過型電子顕微鏡(TEM)や走査トンネル顕微鏡(STM)が普及し、転位や空孔を直接観察することが広く行われるようになり、転位及び結晶塑性の研究に新たな展開がみられる。このように複雑な組織や点欠陥、面欠陥が介在した材料系における電子相や粒界での原子の振る舞いが直接観察できるようになった現在、原子・電子論的な計算手法で得られる情報と実験結果を対応させることで材料特性の発現の素過程を演繹できる可能性が格段に高まっている。

本研究では、自動車や航空機といった輸送機器の燃費向上にむけて重要な材料である高Mn鋼(FeMn合金)と高強度マグネシウム(Mg)合金を舞台に、第一原理計算手法を主たるアプローチとして、部分転位・積層欠陥を含む構造を安定化させる原因が何であるのかを解明することを目的に研究を進めている。本研究の対象物質であるMg-Zn-Y系合金[1]は、長周期積層構造(Long-Period Stacking Ordered Structure: LPSO構造)と呼ばれる特異な構造[2]を有しているが故に、非常に高い材料強度を示している可能性が高い[3, 4]。そのため本研究では、鉄鋼材料など他の金属材料におけるLPSO構造の形成機構解明についても取り組む。

2. 計算手法

本研究では、全電子補強平面波Full-potential linearized plane wave (FLAPW)法[5]に基づく第一原理計算手法に基づき電子状態計算を実行した。全電子FLAPW法は第一原理計算手法の中で最も精度が高く、遷移金属を含む系の磁性と電子状態を精度高く求めることができる。擬ポテンシャル法に基づく計算手法と比較して計算コストが高いという問題点があるため、50原子以上の系に対して実行するにはスーパーコンピュータの利用が必須となってくる。本研究で取り組むMg合金系の構造は単位胞に70-200原子程度を含むため、その構造最適化計算にはウルトラソフト擬ポテンシャル法(PWSCFコード)を援用した。今回は、東京大学情報基盤センター「若手・女性利用者推薦制度」の採択を受け、Reedbush-Uシステムを利用させていただいた。プログラムは波数(k)点とLAPW基底関数の両方に対するMPI並列化されており、FLAPW法の計算コードの中でも比較的大規模な系を扱うことが可能となっている。FLAPW法では、各セルフコンシステントループの1ステップごとに一般化固有値問題を解く部分に最大の計算時間とメモ

リーを使用している。この部分はScaLAPACKの対角化ルーチンを組み込んで並列計算を実行し、単位胞に170-200原子程度を含む系に必要な3から4×10⁴の行列要素を効率的に解くことを可能にしている。

3. LPSO構造を有する高強度Mg-M-Y合金 (M = Ni, Co, Cu, Zn)の構造安定性と電子状態

Mgの結晶構造は六方最密充填 (hexagonal closed packed: hcp) 構造であることが知られている (図1参照)。hcp構造では球状のMg原子が隙間なく接して並ぶ。その上に同じように原子が積み上げる際、上に積み重なる層は下の層の原子と原子のすき間に入り込むように積層する。一番下の層をA層とすれば、その上の層はA層の位置からずれた層となり、これをB層と呼ぶ。その上には元のA層と同じ配列で並んで行く。すなわちhcp構造をもつ物質では2層周期で規則正しくABAB…というパターンで原子層が積み上がっていく。ところ

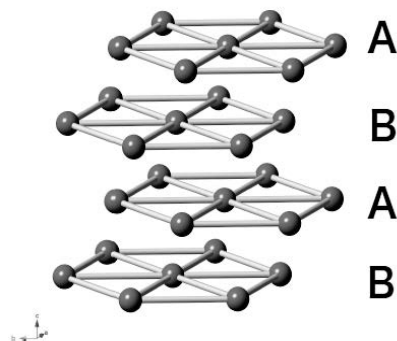


図1. α -Mgの結晶構造 (hcp構造)

が熊本大学で初めて開発された高強度マグネシウム合金 (Mg-Zn-Y合金) においては、Mgの積層構造の間にZnとYが集まった層が存在していることが明らかとなっている。MgだけであればABAB…と並ぶはずだが、ZnとY原子が集まった層ではショックレーの部分転位と呼ばれる原子面のずれが生じている [図2 (b)]。さらにZnとYが集まったC層が、hcp構造の(0001)面に垂直な方向に比較的長い周期性をもつことから、このような原子構造を長周期積層構造 (LPSO構造) と呼ばれている。またこのLPSO構造には12R, 24R, 10H, 18R, 14Hといった多様な相が存在し、相によってZnとYが濃化した層間に存在するMgの積層数が異なることも明らかとなってきている [図2 (b), 2 (c)]。このような特異な構造をもつことがMg-Zn-Y合金に強度をもたらしている可能性が高いため、本研究ではLPSO構造の形成メカニズムを電子論的な立場から解明することを目的に研究を進めている。

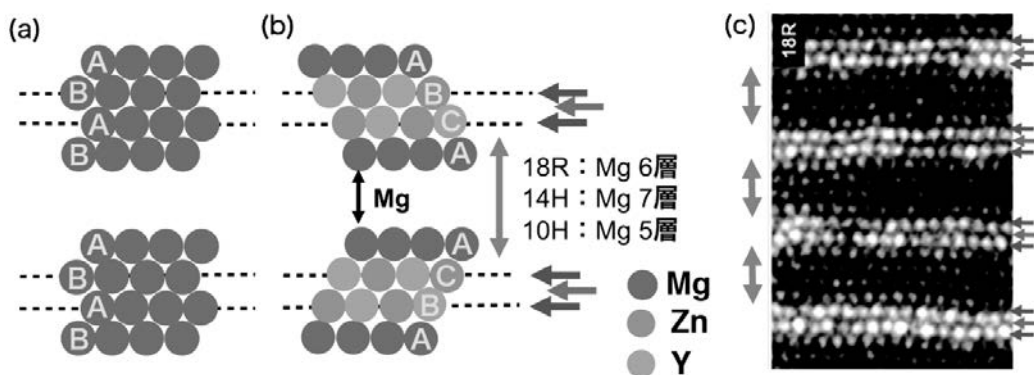


図2. (a) hcp構造を示す α -Mgの結晶構造と(b)LPSO構造を有するMg合金の結晶構造の2次元模式図 (c) 電子顕微鏡HAADF-STEMによって観察されたLPSO型Mg合金の原子面[2]

最近、透過型電子顕微鏡(TEM)による構造解析と第一原理計算を相補的に用いることによって、LPSO相の濃縮層内では、溶質元素が図3に示すようなM₆RE₈(L1₂)クラスターを形成するこ

とが明らかとなっている[6] ($M = 3d$ 遷移金属 Co, Ni, Cu, Zn, RE = 希土類元素 Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)。さらに, $L1_2$ クラスターの中心位置にMgやREを挿入すると凝集エネルギーが増大することが第一原理計算により見出されているが, その起源は明らかとなっていない。そこでLPSO構造の相安定性および具体的な電子状態との関わりを調べることを目的に, 第一原理計算手法に基づき18R型と10H型をもつMg-M-Y合金 ($M = Co, Ni, Cu, Zn$) の構造と電子状態を系統的に調べた。

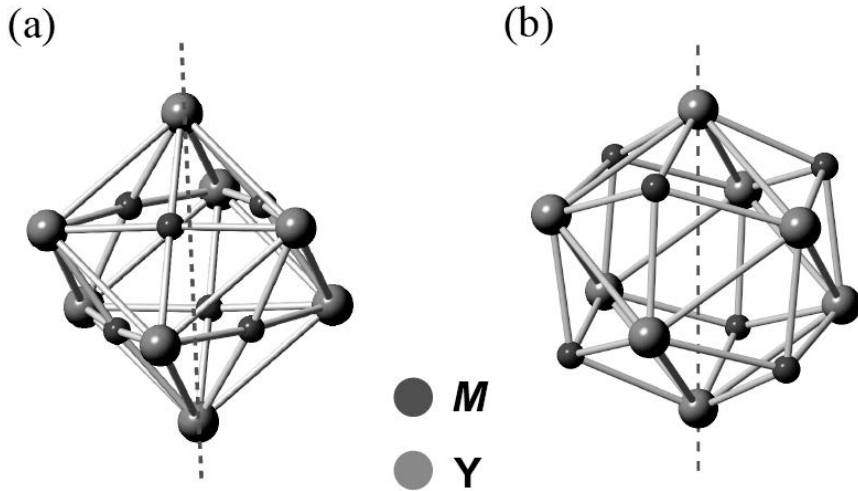


図3 (a) $L1_2$ 構造をもつ溶質元素クラスター, (b) Yが作る平面からM原子が外に突き出すように歪んだ $L1_2$ 構造。破線(青)はfcc(111)方向と平行なhcp(0001)面に垂直なベクトル

本研究では特に $L1_2$ クラスターの構造的な歪みや中心元素の有無がフェルミ準位近傍の電子状態にどのような影響を与えるのかに着目した。一般にhcp構造を有する金属における状態密度(DOS)の特徴は, フェルミ準位(E_F)近傍でDOSが深い谷をもっており, E_F がその最低位置に存在することである。DOSにみられる谷の深さ, すなわち E_F を境にしたDOSの分裂の大きさが, 金属間の凝集エネルギーの差として現れる[7]。図4に本研究で求めた18R構造をもつMg-Zn-Y合金のDOSを示す。 E_F 近傍に切れ込みがあり, その最低位置は0.2 eV程度エネルギー的に高い位置にある。さらに $L1_2$ クラスターの中心にMgを挿入した場合, 図4(b)に示すようにDOSの切れ込み(谷)がやや深くなり, E_F は若干エネルギー的に高い位置へ移動することがわかった。フェルミ面近傍の電子状態の変化は生成熱の定量性とよく対応しており, 1原子あたり0.01-0.02 eV/atomほど生成熱(ΔH)が増大した。また, 生成熱は $L1_2$ クラスターの中心位置に挿入する元素の種類にさほど依存しないが, どの3d遷移金属(M)の場合も, Mgが挿入された際に ΔH が増える傾向があることがわかった。実際, TEM観察においても中心原子が存在することが報告されている[2]。

次に, 10H構造[9]に対してMを変化させた場合の電子状態および生成熱の変化を第一原理計算により調べた。その結果, Ni, Coの場合, 図5(a)と(b)に示すようにDOSの底がフェルミ面近傍に位置しており, 構造最適化をすると六方晶構造(P63/mcm)が安定状態として存在する可能性が高いことが示された。一方, Zn, Cuの場合, フェルミ準位がDOSの山にかかっており, 構造最適化を実行すると, 比較的容易に六方晶構造から単斜晶, 斜方晶へと対称性が低下する

ことがわかった。このことは図3(b)に示すようなYが作る平面からZnとCu原子が外に突き出すように移動することと対応している。また、Mの違いによる ΔH の変化は、18R、10H共に $Ni > Zn > Cu > Co$ の順であった。M = Zn, Cuの場合、10Hと18RのDOSを比較すると大きな変化は見られないが、M=Co, Niの場合は10Hと18RでDOSの様子が異なり、構造安定性に影響することがわかった。このようなMの違いによる電子構造と局所的な $L1_2$ クラスターの形状の違いは、3d遷移金属のdバンドのエネルギー的な準位の違いによるものと考えられるが、今後、溶質元素と原子空孔、溶質原子とMgの結合状態の解析をより詳細に行っていく必要があると考えている。

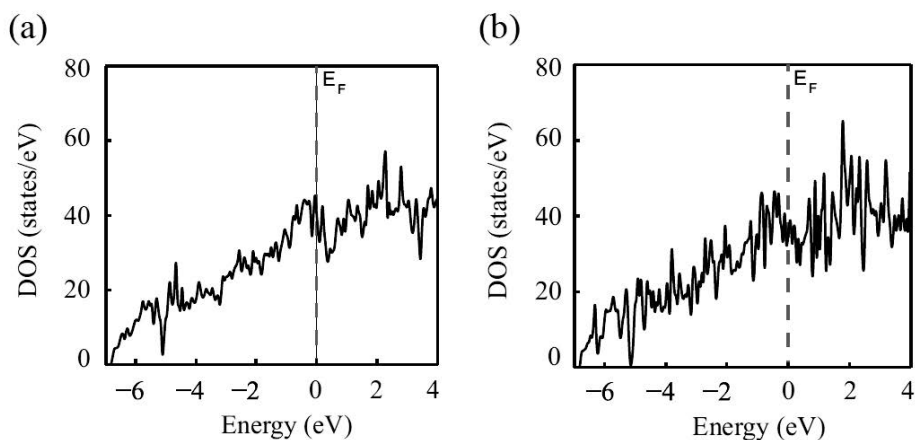


図4. (a) 18R構造をもつLPSO型Mg-Zn-Y合金の状態密度(DOS), (b) 18R構造Mg-Zn-Y合金に含まれる $L1_2$ 溶質元素クラスターの中心元素にMgを挿入した場合のDOS. 横軸(エネルギー)の原点と破線(赤)はフェルミ準位を示す.

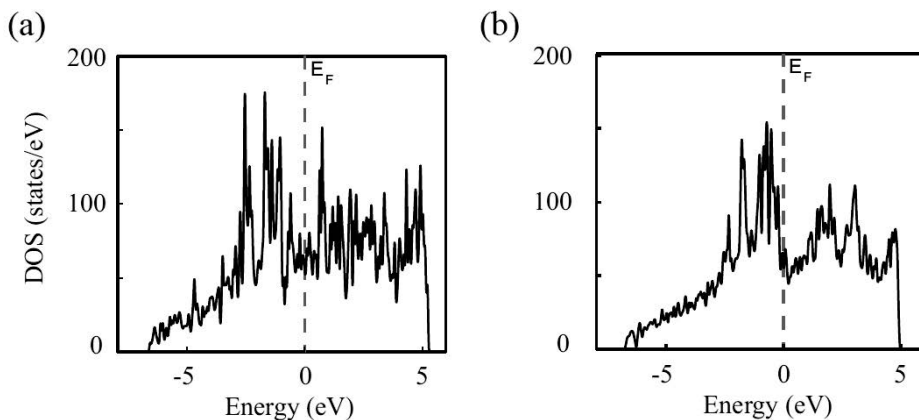


図5. (a) 18R構造をもつLPSO型Mg-Ni-Y合金の全状態密度(DOS), (b) 18R構造Mg-Co-Y合金のDOS.

4. γ - ϵ マルテンサイト変態における長周期積層(LPSO)構造の安定性と電子状態

Fe-Mn-Si系合金の示す形状記憶効果は、 γ オーステナイト (fcc構造) と ϵ マルテンサイト (hcp構造) 間のマルテンサイト変態と呼ばれる一次相転移現象で特徴付けられる[10-12]。このマルテンサイト変態は、2.で述べたMg-Zn-Y合金と同様、ショックレーの部分転位と呼ばれる局所的な原子構造の変化によって起こる。図6に示すように、fcc構造の(111)面方向の積層

はABCABC…であり、hcp 構造の(0001)面の積層はABAB…である。すなわち、hcp積層はfcc構造中に部分転位が一原子層ごとに走ることによって形成され、図6(a)から(b)のように構造の相変態をもたらす。この二相の相安定性と物性は、部分転位や積層欠陥などの組織因子と結合して機能・力学特性に影響する。また、高層ビルの制振ダンパー材として実用化されているFe系形状記憶合金は、高い耐疲労性を示す[14]。この機構には、 ϵ 相が関与した反復部分転位運動の可逆性が、疲労亀裂の進展の制御が大きな役割を果たしていることが最近の実験で明らかとなっている[13]。

最近、この合金が繰り返し引張圧縮変形後に2H(hcp)構造である ϵ 相の3倍周期の電子線回折パターンを示すことを見いだされている。この新たな相は、1960年代にLysakらが、Fe-16%Mn-0.3%C合金に対して熱サイクルの繰り返し特性(400°C \rightleftharpoons -196°C)を調べる過程で発見した ϵ' 相と類似の構造である可能性が高く、 γ と ϵ 相の関係と同じく(111) γ に平行な(0001) ϵ' 原子面の積層構造の一種であると考えられる[15, 16]。

本研究では、 γ 、 ϵ 相との相安定性を調べ、LPSO(ϵ')相がエネルギー的に中間状態(準安定構造)を取り得る可能性や具体的な積層パターンを明らかにすることを目的に研究を進めた。周期的境界条件を考慮して部分転位を有する純鉄のLPSO構造モデルを構築し、全電子FLAPW法に基づく第一原理計算を実行した。まず非磁性状態に対して構造最適化を実行し、構造安定性をみた。その後でコリニアな反強磁性状態を仮定し、スピン依存密度汎関数法の範囲内で磁気秩序の安定性を調べた。その結果、2H(hcp)、6H₁、6H₂構造においては反強磁性状態が非磁性状態よりも安定化した。4H、10H構造では反強磁性の解は得られなかった。これらの構造間の相安定性を比較した結果、6H₂構造の反強磁性相が2H(hcp)構造の反強磁性相にエネルギー的に最も近いことが明らかとなった。このことから実験で確認されているLPSO相や ϵ' 相の積層パターンは、6H₂の積層構造をもっている可能性が高いということを提案した。6H₂構造の示す電子状態を調べてみたところ興味深いことに、2H(hcp)と類似して E_F 近傍でDOSが深い谷をもっており、 E_F がその最低位置に存在している。この系においてもフェルミ準位近傍の電子状態は構造安定性と密接に関わっていることを示唆している。

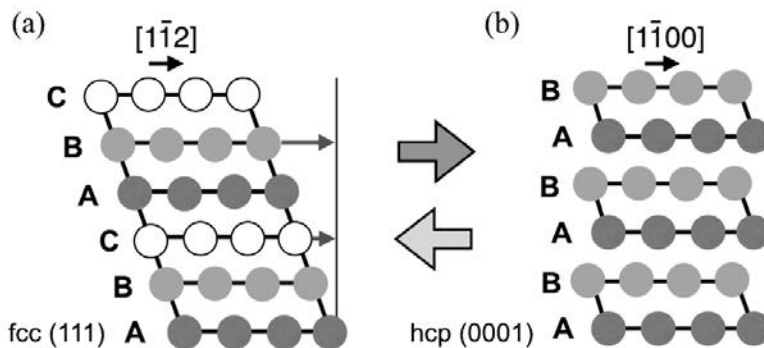


図6 : γ 相: fcc 構造(111)面の積層, (b) ϵ 相: hcp構造(0001)面の積層.

5. まとめと今後の課題

本研究では、第一原理計算手法を用いて、18R型と10H型LPSOをもつMg-M-Y合金 (M = Co, Ni, Cu, Zn)において、フェルミ準位近傍の電子状態が相安定性 (生成熱) へどのような影響を与えるのかを明らかにした。今後は、偏析した溶質元素と空孔・部分転位の関係性に着目して研究を進める予定である。また、長年解明されてこなかった純鉄の長周期積層構造は、6H₂構造である可能性を本研究で明らかにした。今後は、鉄鋼材料で使われているMnやNi, Siが相安定性へどのような影響を与えるのかを電子論的に解明する。

6. 謝辞

本研究は、東京大学情報基盤センター「若手・女性利用者推薦制度」平成30年度前期課題と学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点(JHPCN) 萌芽型共同研究(課題番号: EX18313)によって行われた。共同研究者である澤口孝宏氏(NIMS), 渡邊育夢氏(NIMS), 小口多美夫教授(阪大産研)との日頃の有益な議論と支援に感謝申し上げる。また、「平成29年度文部科学省卓越研究員制度」, 「物質・デバイス領域共同研究拠点」の共同研究プログラム, 「東北大学金属材料研究所 共同利用研究」, 熊本大学先進マグネシウム国際研究センター研究助成, 科研費基盤(C)「合金が示す長周期積層欠陥構造の形成メカニズムの解明: 第一原理計算による研究」(Grant No. 19K049881)の支援に感謝する。

参考文献

- [1] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Trans.* **42**, 1172 (2001).
- [2] E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi, and A. Inoue, *Acta Metall.* **50**, 3845 (2002).
- [3] 河村能人 編著「LPSO型マグネシウム合金の材料科学 実用段階に入った日本発の新合金」日経BP社 2018年
- [4] 熊本大学先進マグネシウム国際研究センター (MRC) 公式ウェブサイト
<http://www.mrc.kumamoto-u.ac.jp>
- [5] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24**, 864 (1981).
- [6] D. Egusa and E. Abe, *Acta Mater.* **60**, 166 (2012). J. Saal and C. Wolverton, *ibid* **68**, 325 (2014).
- [7] 山下次郎著「固体電子論」朝倉書店 (1973).
- [8] K. Kishida, K. Nagai, A. Matsumoto, A. Yasuhara, H. Inui, *Acta Mater.* **99**, 228 (2015).
- [9] M. Yamasaki, M. Matsushita, K. Hagihara, H. Izuno, E. Abe, Y. Kawamura, *Scripta Mater.* **78-79**, 13 (2014).
- [10] Z. Nishiyama, *Martensitic transformation*, (London Academic Press, 1978).
- [11] A. Sato, Y. Yamaji, and T. Mori, *Acta Metall.* **34**, 287 (1986).
- [12] K. Ogawa and S. Kajiwara, *Mater. Trans.* **34**, 1169 (1993).
- [13] T. Sawaguchi, P. Sahu, T. Kikuchi, K. Ogawa, S. Kajiwara, A. Kushibe, M. Higashino, and T. Ogawa, *Scripta Mater* **54**, 1885 (2006).
- [14] T. Sawaguchi et al. *private communication* (2017).
- [15] L. I. Lysak and B. I. Nikolin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **153** 812 (1963).
- [16] レヴューとして, 西山善次 「鐵と鋼: 日本鐵鋼協會々誌」 **55** (12) 1041-1050 (1969).