

| | |
|--------------|---|
| Title | 第一原理計算によるセメンタイトおよびFe-Pt, Fe-Pd, Ti-Ni形状記憶合金の構造安定性評価 |
| Author(s) | 山本, 祐義 |
| Citation | 大阪大学, 2018, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/69575 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (山本 祐義)

論文題名

第一原理計算によるセメンタイトおよびFe-Pt, Fe-Pd, Ti-Ni形状記憶合金の構造安定性評価

論文内容の要旨

材料系で極めて重要な、物質の磁気構造と結晶構造の安定性に焦点を当て、実験的に観測される現象が第一原理計算によりどの程度再現され得るのかを検証した。研究対象は、以下の3つである。(1)セメンタイト (Fe_3C)の結晶磁気異方性、(2)Fe-PtとFe-Pd形状記憶合金に生成するマルテンサイト相の結晶構造、(3)TiNi形状記憶合金における第3添加元素の置換サイトの特定、である。

(1) 擬単結晶セメンタイト試料を間欠回転磁場を用いて作製し、主要3軸の磁化測定から得られた結晶磁気異方性に関する情報と第一原理計算によって得られたものを比較検討した。実験では、磁化容易軸、第2磁化容易軸、磁化困難軸が、それぞれ、 c 、 b および a 軸(空間群が $Pnma$ の斜方晶)であり、結晶磁気異方性エネルギーは約334kJ/m³(測定温度:5K)であった。一方、第一原理計算により各結晶軸に磁気モーメントを平行にしたときのセメンタイトの全エネルギーを求めた結果、磁化困難軸は実験と計算で良く一致したが、磁化容易軸と第2磁化容易軸は僅かに逆転した。その原因は、両軸に対するエネルギー差が極めて小さいためと考察した。結晶磁気異方性エネルギーの測定値は、計算値よりも小さい値であった。これは、試料の結晶配向性に不完全さがあることにも起因するが、数値的に差が小さい物性値を計算対象とした場合には、計算精度に課題が残ることを示した。

(2) Fe-PtとFe-Pd強磁性形状記憶合金のマルテンサイト相の結晶構造の安定性を議論した。特に、既の実験で得られているそれらマルテンサイト変態の相図(いずれも完全不規則相)と、マルテンサイト変態のペインパスによるエネルギー変化の組成依存性を第一原理計算で評価した結果を比較検討した。電子構造計算には、不規則合金が扱える精度の高い第一原理計算法(FP-KKR-CPA)を用いた。その結果、不規則Fe-Ptでは、マルテンサイトがbcc構造を有する組成の存在とともに $c/a \sim 0.93$ にエネルギー極小が現れ、いわゆるfct構造が準安定化する組成の存在も示された。これらは先行する実験によるマルテンサイト変態の相図とほぼ一致している。また、完全規則化した Fe_3Pt における状態密度とフェルミエネルギーの位置から、この系ではバンド・ヤーン・テラー効果が正方晶歪の起源となり得ることを示唆した。また、Fe-Pd合金についても、Fe-Ptの場合と同様な計算を行った結果、不規則Fe-Pdにおいて、組成を変えて計算した全エネルギーの c/a 依存性曲線から、先行実験により得られているマルテンサイト変態の相図(Fe-23~33at%Pd)と一部は一致した。しかしながら、実験で得られた相図に存在するいわゆるfct構造を有するマルテンサイト相の存在は、再現されず、また同相図に示されるbct相についても c/a の値が一致しなかった。この理由として、本研究で用いたシングルサイトCPA計算においては、局所環境効果が平均化されているためであると考え、この局所的な格子変形効果を計算の枠組みに取り入れることを今後の課題とした。

(3) B2構造のTiNi形状記憶合金の第3元素置換による安定性を議論した。すなわち、NakataらのALCHEMI法によるTiNiの第3元素置換に関する実験結果とそれを第一原理で計算した結果を比較検討した。本研究では、TiあるいはNiをXで置換したときの形成エネルギーを、 $X = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ および Cu について、密度汎関数理論に基づくVASPを用いて計算するとともにCOHP法による最近接原子対の結合性の計算を行った。VASPの計算結果からは、ScはTiサイトを置換し、Cr, Mn, FeとCoはNiを置換し、VとCuは、両サイトを置換することが分かり、ALCHEMI法による実験結果とほぼ一致したが、CrとMnは実験結果と異なっていた。その一因として、温度効果があると推論し、今後の課題とした。COHP法による計算では、X元素のサイト置換性は、ホスト格子中のTiあるいはNiと、Xの間の原子間相互作用に依存するとして、定量的に評価した。その結果、本研究で調べた系においては、B2構造が最も安定するのはTiFeであること、それよりも1つd電子が多いTiNiあるいは1つ少ないNiScの結合性は、B2構造を崩すまでには至らないことを示した。

以上のように、様々な研究対象に対して実験値と計算結果を比較して測定の限界と計算の精度の観点から両者の妥当性を客観的に比較・考察する実績を積むことによって、実験精度を高めるとともに、計算科学が貢献できる領域を広げていくことが、材料工学の両輪としての実験と計算科学の実用性を高める上で重要であると考えられる。

論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏 名 (山本 祐義) | | | |
|---|-----|-----|-------|
| | (職) | 氏 名 | |
| 論文審査担当者 | 主 査 | 教授 | 掛下 知行 |
| | 副 査 | 教授 | 保田 英洋 |
| | 副 査 | 教授 | 荒木 秀樹 |
| | 副 査 | 准教授 | 福田 隆 |
| | 副 査 | 准教授 | 佐藤 和則 |
| 論文審査の結果の要旨 | | | |
| <p>構造材料ならびに機能性材料の特性を理解し、それを新材料の開発指針に応用するうえで、第一原理計算による構造安定性の理解がますます重要となっている。本論文は、鉄鋼材料の機械的性質に極めて重要な役割を果たすセメンタイトの磁気構造の安定性ならびに代表的な形状記憶合金である、Fe-Pt, Fe-Pd, Ti-Ni合金における結晶構造の安定性を、第一原理計算の結果にもとづいて理解することを目指したものであり、以下の結果を得ている。</p> | | | |
| <p>(1) 間欠回転磁場を用いて擬単結晶セメンタイト試料を作製し、磁化容易軸，第二磁化容易軸，磁化困難軸がそれぞれ c，b および a 軸（空間群が $Pnma$ の斜方晶）であること，ならびに結晶磁気異方性エネルギーは約 334 kJ/m^3（測定温度：5K）であることを明らかにしている。また、磁化困難軸については第一原理計算により良く再現できるが、磁化容易軸と第二磁化容易軸に関しては、それらのエネルギー差が小さいため、第一原理計算による実験結果の再現が困難であることを指摘している。</p> | | | |
| <p>(2) 様々な組成の Fe-Pt と Fe-Pd 強磁性形状記憶合金について、Fe 系合金のマルテンサイト変態でしばしば用いられるベインパスに沿ったエネルギー変化を、不規則合金が扱えるとともに精度の高いフルポテンシャル KKR-CPA 法を用いて第一原理計算法により評価している。その結果、不規則 Fe-Pt のマルテンサイトには bcc 構造に加えて軸比 c/a が 0.93 程度の fct 構造が準安定相として存在することを示し、従来の実験結果について解釈を与えている。また、完全規則化した Fe_3Pt における状態密度を求めることにより、この系ではバンド・ヤーン・テラー効果が正方晶歪の起源となり得ることを示唆している。さらに、Fe-Pd 合金についても Fe-Pt の場合と同様な計算を行い、不規則 Fe-Pd において bct 相が現れることを示している。一方、実験的に確認されている fct 相はフルポテンシャル KKR-CPA 法では準安定相として現れないことを示している。その理由として、KKR-CPA 法では局所環境効果が平均化されてしまうことを示唆し、局所的な格子変形効果を計算に取り入れる必要性を示唆している。</p> | | | |
| <p>(3) 代表的な形状記憶合金である TiNi における第3元素の占有位置を第一原理計算により予測するとともに、その結果を以前に ALCHEMI 法により実験的に求められた占有位置と比較検討している。具体的には Ti あるいは Ni を Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Cu で置換した際のエネルギーを密度汎関数理論に基づく VASP を用いて計算するとともに COHP 法による最近接原子対の結合性の計算を行っている。その結果、Sc は Ti サイトを、Cr, Mn, Fe, Co は Ni サイトを、V, Cu は両サイトを置換し、ALCHEMI 法による実験結果をよく再現することを示している。一方、Cr と Mn においては計算結果が実験結果を再現しないが、その一因は、温度効果が関連していると推論している。</p> | | | |
| <p>以上のように、本論文は磁気構造ならびに結晶構造の安定性に関して、実験的に確認されている構造安定性の第一原理計算による再現性に関して系統的に評価したものであり、学術的にも今後の材料設計にも有用な知見を多く含んでおり、材料工学の発展に寄与するところが大きい。</p> | | | |
| <p>よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p> | | | |