

学位論文題名

クラスター変分法に基づいたreplacive型相変態及び displacive型相変態の理論計算

(Theoretical calculation of replacive and displacive type phase transformation within Cluster Variation Method)

学位論文内容の要旨

平衡状態図は合金の地図と称され、合金の開発に必要なものであり現在までに様々な手法で求められている。X線解析あるいは熱分析などの実験を基に定められる状態図は実験状態図、理論計算を基に定められる状態図は計算状態図と呼ばれるが、本研究ではクラスター変分法を基にし、 $L2_1$ -B2 規則相変態を対象とした replacive 型相変態の計算状態図の作成を行った。また本研究で用いるクラスター変分法は replacive 型相変態の計算状態図の作成に対しては頻繁に応用されているが、displacive 型相変態の解析には用いられていない。そこで本研究では新たにクラスター変分法を用いた displacive 型相変態の解析を試みた。

正確な状態図の作成には正確な自由エネルギーの定式化が重要であるが、Kikuchi により開発されたクラスター変分法は広範な原子間相関を考慮して自由エネルギーを計算することができる。古くから状態図計算に用いられている Bragg-Williams 近似はクラスター変分法の範疇では点近似に相当し、大きなクラスターの原子間相関を考慮するほど厳密な自由エネルギーを記述できることが知られている。クラスター変分法は現在において計算状態図の主流となりつつあり、実験結果と一致する正確な状態図の作成、あるいは拡散律速により実験では得られない規則構造の安定性の予測など大きな成果を挙げている。

本研究で取り扱う $L2_1$ 規則相は Heusler 型合金とも呼ばれ A_2BC の組成を持っており、磁場誘起歪、形状記憶効果など様々な性質を示すことからさかんに研究が行われている。この規則相は高温になると体心位置の原子配列がランダムになる B2 規則相へと変態し、さらに高温になると全格子点上で原子がランダムに配列する不規則相へと変態する二段階の不規則化が起こる合金として知られている。これらの規則相について Murakami らは計算状態図を作成しているが、彼らの計算では 1. $L2_1$ 規則相と B2 規則相の変態点が B 原子と C 原子の第二近接対の相互作用パラメータに比例する、2. $L2_1$ -B2 規則相変態は二次変態である、との結果が得られている。しかしながら、彼らの計算は点近似を用いて行われている。本研究ではこの計算を発展させ、クラスター変分法の四面体近似により $L2_1$ 規則相から B2 規則相への相変態の解析を行った。その結果、1. $L2_1$ -B2 規則相変態は二次変態であること、2. すべての A 原子が A 原子サイト (すべての B 原子及び C 原子が B および C 原子サイト) に占有した状態で変態が進行すること、が明らかとなった。一方、 $L2_1$ -B2 規則相変態は実験的に一次変態である系と二次変態である系が報告されている。本研究の $L2_1$ -B2 規則相変態はすべての A 原子が A 原子サイトに占有した状態で変態が進行しているため、実質的に単純立方格子の規則-不規則相変態とみなすことができるが、単純立方格子の規則-不規則相変態は二次変態である。以上を踏まえると、一次変態となる $L2_1$ -B2 規則相変態は A 原子サイトに B および C 原子が配列した状態で変態が進行していると考えられる。

本研究で示した $L2_1$ -B2 規則相変態のようにクラスター変分法は replacive 型相変態の解析に対しては頻繁に用いられており、replacive 型相変態の解析の主流となっている。しかしその一方で、局所的な原子変位によって変態が進行する displacive 型相変態の解析に

は用いられていない。displacive 型相変態の解析には、この原子変位を自由エネルギーに導入する必要があるが、従来のクラスター変分法ではこれを考慮していない。原子変位を考慮することが displacive 型相変態の理論計算の第一歩となるが、クラスター変分法と同じく Kikuchi により開発された連続変位クラスター変分法はこの原子変位を導入することができる。この手法は既に replacive 型相変態に応用されており、クラスター変分法より正確な相境界線を得ることが期待されているが、原子変位を導入していることから replacive 型相変態のみではなく、displacive 型相変態に対しても応用できると考えられる。

連続変位クラスター変分法では、Bravais 格子点から変位した原子は異なる原子種が Bravais 格子点に存在しているとみなすことでエントロピーを定式化する。従って、純金属であっても局所変位を導入したエントロピーは多元系のエントロピーとして計算される。本研究ではこの連続変位クラスター変分法の考え方を応用することにより、原子変位により変態が進行する displacive 型相変態を同一格子の replacive 型相変態とみなすことでモデル化し解析することを試みた。比較的単純な displacive 型相変態を示すジルコニアの正方晶-立方晶変態の酸素原子のみを考慮し、二次元化した正方格子上の displacive 型相変態を対象にモデル化を行った。内部エネルギーは原子対の相互作用エネルギーを組み合わせた四点クラスターの相互作用エネルギーにより定式化し、エントロピーは点近似ならびに四体近似により計算した。その結果、displacive 型相変態を連続変位クラスター変分法により再現することができ、また replacive 型相変態と同じく、1. displacive 型相変態も広範な原子間相関を考慮すると変態点が小さくなること、2. 点近似では正しい変態次数が得られず、四体近似によりこの displacive 型相変態は一次変態であること、がわかった。また、ジルコニアのような正方晶から立方晶への displacive 型相変態は原子分布の形状から d-type と o-type の二つに分類することができる。d-type とは立方晶において原子分布のピークが Bravais 格子点にあり、分布のピークが Bravais 格子点からシフトすることにより displacive 型相変態が起こる変態を指している。一方、o-type とは Bravais 格子点を中心に原子分布のピークが分かれており、正方晶になるとそれらのピークのうちの一つに原子が集まることで displacive 型相変態が起こる変態を指している。本研究の二次元上の displacive 型相変態に対しても同様の分類を考慮すると、四体近似では原子間相互作用エネルギーを変化させることで d-type と o-type の両方を再現することができた。

本論文ではクラスター変分法による $L2_1$ 規則相と B2 規則相の replacive 型相変態の解析を行うことで上述した知見が得られた。また、クラスター変分法は従来、replacive 型相変態の解析のみに用いられてきたが、連続変位クラスター変分法を応用し displacive 型相変態を replacive 型相変態に置き換えるモデリングを行うことで displacive 型相変態を再現することができた。replacive 型相変態にのみ利用されてきたクラスター変分法を本研究のように displacive 型相変態へ応用することで材料科学において重要な状態図計算がより発展することが期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 毛 利 哲 夫
副 査 教 授 鈴 木 亮 輔
副 査 准教授 大 野 宗 一

学 位 論 文 題 名

クラスター変分法に基づいたreplacive型相変態及び displacive型相変態の理論計算

(Theoretical calculation of replacive and displacive type phase
transformation within Cluster Variation Method)

合金の平衡状態図は材料開発を行っていく上で必要不可欠なものであり、現在までに多数の状態図が報告・編纂されている。X線回折や熱分析などの実験を基に定められる状態図は実験状態図と称され、これまでの状態図研究の主流を占めてきた。これに対して、理論計算を基に定められる状態図は計算状態図と呼ばれるが、昨今の合金理論の進展と計算機の高性能化が相俟って、計算状態図の発展がますます期待されている状況にある。クラスター変分法は合金のエントロピーや自由エネルギーの信頼性の高い計算手法として知られており、状態図の計算においても中核的な手法であるが、本論文ではクラスター変分法に基づき、 $L2_1$ -B2 規則相における replacive 型相変態、及び二次元正方格子の displacive 型相変態の理論計算について報告をしている。

$L2_1$ 規則相は Heusler 型合金とも呼ばれ A_2BC の組成を持っており、形状記憶効果など様々な性質を示すことから近年、さかんに研究が行われている。一方、相変態論の立場から、 $L2_1$ 規則相は高温で体心位置の B 原子と C 原子の配列がランダム化する B2 規則相へと変態し、さらに高温になると全格子点上で原子がランダムに配列する不規則相へと変態する二段階の規則-不規則化が起こる合金として興味を集めてきた。これらの規則相、不規則相を含む平衡状態図に対して、過去の先行研究でクラスター変分法の点近似 (Bragg-Williams 近似) を用いた計算が行われているが、本論文ではこれを発展させ、四面体近似により解析を行っている。特に著者は、上述の体心位置の格子が単純立方格子を形成することに着目し、 $L2_1$ -B2 規則相変態を単純立方格子上の規則-不規則相変態とみなして詳しく解析し、 $L2_1$ -B2 規則相変態は二次変態であること、またこの変態は A 原子サイトにおける原子交換を伴うことなく、体心位置にある B 原子と C 原子の交換のみによって進行するモードの存在することを示唆している。一方、実験的には、 $L2_1$ -B2 規則相変態に対して一次変態する系と二次変態する系があることが報告されている。これに対して著者は、上の計算結果に基づき、体心格子上での B 原子と C 原子の交換のみならず、A 原子サイトも介した原子交換を行う系で一次変態が生じると論じている。

クラスター変分法に基づいた相変態の計算は従来、L2₁-B2 規則相変態のような replacive 型相変態にのみ限定されており、格子変位によって変態が進行する displacive 型相変態の解析には用いられてこなかった。昨今、原子の局所変位を陽に導入する連続変位クラスター変分法の計算が進展しているが、本論文ではこれに着目し、新たな displacive 型相変態のモデリングと解析を試みている。連続変位クラスター変分法では Bravais 格子点の周囲に原子が変位し得る準格子点を導入し、それぞれの準格子点に異なった原子種を割り当てる。そして、準格子点に変位した原子は、その準格子点に割り当てられた原子種があたかも Bravais 格子点に存在するかのようになす。こうすることで、原子変位を陽に取り扱うことなく、rigid な格子上の (超) 多元相平衡の問題に還元する。これが連続変位クラスター変分法の基本的な考え方である。著者は、二次元正方格子を母格子とし、これに導入した準格子点を用いて形成される“ひずんだ相”と正方格子相の間の相変態を取り扱った。対相互作用の範疇で“ひずんだ相”を低温で安定化させ、エントロピーを連続変位クラスター変分法を用いて記述し、自由エネルギーを極小化することで、従来のクラスター変分法では求めることのできなかつた熱力学量の導出に成功した。特に、Bravais 格子点の周囲での原子分布のスペクトルがガウス型になることや、Bravais 格子点からの平均変位量が変態点で 0 に消滅すること等を示した。さらに著者は、エントロピー項を点近似と四体近似の双方を用いて定式化し、両者から得られる結果を比較検討した。その結果、従来のクラスター変分法と同じく、四体近似を用いて広範な原子間相関を導入すると変態温度が低下すること、点近似では二次変態に限定された変態が、四体近似では一次変態にもなり得ることを明らかにした。加えて四体近似では、Bravais 格子点の周囲の原子分布が、Bravais 格子点を中心にして双子山を形成する o-type 分布も再現できることを示した。本計算モデルは二次元正方格子以外の displacive 型相変態へ応用できる可能性を有しており、今後の displacive 型相変態の解析に対して先駆的な貢献をするものと考えられる。

これを要するに、著者は L2₁-B2 規則相変態について、単一副格子上の原子交換に基づく変態モードの可能性を論じ、変態次数と変態に関与する副格子の関連に新たな知見を得た。また連続変位クラスター変分法に基づき displacive 型相変態の計算に先駆的な計算例を示し、今後の displacive 型相変態のモデリングの可能性を大きく拓いた。これらの業績は、計算材料科学、相変態論などの材料科学の諸分野に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。