

Mg-Y-Zn 3元系 hcp 相における二相分離の熱力学的解析

増本龍一* 大谷博司 長谷部光弘

九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 9 (2009), pp. 683-690
© 2009 The Japan Institute of Metals

Thermodynamic Analysis on the Phase Separation of hcp Phase in the Mg-Y-Zn Ternary System

Ryuichi Masumoto*, Hiroshi Ohtani and Mitsuhiko Hasebe

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550

A thermodynamic analysis of the Mg-Y-Zn ternary system has been carried out, mainly focusing on the phase separation of the Mg-based hcp phase. The thermodynamic properties such as the formation enthalpy for the metastable hcp phase were estimated by using a first-principles method, because the solubility of Y and Zn was very limited in the stable phase diagrams. The calculations showed that, at least in the ground state, the solid solution of hcp had a strong tendency to phase separate between the Mg-rich side and the Y-Zn binary side. The characteristic long period stacking ordered (LPSO) structures observed in some Mg alloys might originate in this thermodynamic properties of the hcp solid solution.

(Received April 27, 2009; Accepted June 1, 2009)

Keywords: phase diagram, thermodynamic analysis, calculation of phase diagrams (CALPHAD), first-principles calculations, long-period-stacking-orderd (LPSO) structures

1. 緒 言

Mg合金は実用最軽量の構造用金属材料であり、優れた衝撃吸収性を持つが、Al合金と比較して機械的強度が不足しているため用途が制限されてきた。しかし近年、Kawamuraら¹⁾によりMgに遷移金属元素と希土類元素を微量添加した合金がAl合金を上回る機械的強度と耐熱性を示すことが見出され、大きな注目を集めている。この合金の組織学的特徴として、18Rや24R等の長周期積層構造(以下LPSO構造)が形成される事が挙げられる。LPSO構造はMgのhcp母相中に生成し、これに熱間押出加工を施すことで延性を保ちつつ強度を著しく向上させる事が出来る。このようなLPSO構造型Mg合金の高強度発現のメカニズムについては多くの研究が行われているが、LPSO構造形成のメカニズムについてはまだ十分には明らかにされていない。そこで本研究ではMg-Y-Zn 3元系を対象にして、この独特な構造の形成に重要な役割を担っていると考えられる母相hcp構造の熱力学的性質を、第一原理計算と熱力学的解析によって明らかにする事を目的とした。

2. 解析方法

hcp相の熱力学的性質を評価するために、第一原理計算と

状態図計算法であるCALPHAD (CALculation of PHase Diagrams)法²⁾を用いた。

2.1 第一原理計算によるhcp相の生成エンタルピー

本研究で対象とするMg-Y-Zn 3元系はhcp相の安定領域が狭く、実験的にその熱力学的性質を測定する事はほぼ不可能である。そこで第一原理計算の手法であるFLAPW (Full potential Linearized Augmented Plane Wave)法^{3,4)}を用いて基底状態におけるhcp基規則構造の生成エンタルピーを計算し、これを一種の実験値とみなしてCALPHAD法に適用する事で準安定領域のhcp相の熱力学パラメータを決定した。FLAPW法は、原子核に拘束された電子と格子間領域の価電子をマフィンティン球によって分離し、前者の波動関数を球面調和関数と動径関数の積により表現する。また後者の波動関数は平面波により展開し、マフィンティン球上で両者の波動関数が連続になる様に工夫されている。本研究では、単位胞において原子径の重なりが生じないマフィンティン球半径としてMg, Yについては2.0 au (0.106 nm), Znについては2.3 au (0.122 nm)を用いた。また計算精度の指標となる RK_{max} の値は9.0としたが、これはカットオフエネルギーを約20 Ry (270 eV)とすることに相当する。さらに交換相関相互作用エネルギーを与える交換相関ポテンシャルとして、密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA)による手法を用いた⁵⁾。

さらに本研究では基底状態解析の手法を用いて、準安定hcp相の生成エンタルピーを計算した。この方法については

* 九州工業大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology)

すでに別報^{6,7)}において説明してあるのでここでは詳細には述べないが、基底状態解析では母相の hcp 構造を結晶格子とする規則構造を構築する必要がある。これにはブラベー格子に基本並進ベクトルを作用させて hcp の結晶構造を基本とする格子を作成し、その格子上のある方位に対して構成元素を規則的に配置する方法が一般的に用いられる^{8,9)}。本研究でもこのような手法を適用した。

2.2 Gibbs 自由エネルギーの記述

2.2.1 3 元系 hcp 相

本研究では、hcp 相の自由エネルギーを正則溶体モデル¹⁰⁾によって記述した。この熱力学モデルによる 1 mol あたりの Gibbs 自由エネルギーは式(1)で表される。

$$\begin{aligned} G_m^{\text{hcp-A3}} = & x_{\text{Mg}} \circ G_{\text{Mg}}^{\text{hcp-A3}} + x_{\text{Y}} \circ G_{\text{Y}}^{\text{hcp-A3}} + x_{\text{Zn}} \circ G_{\text{Zn}}^{\text{hcp-A3}} \\ & + RT(x_{\text{Mg}} \ln x_{\text{Mg}} + x_{\text{Y}} \ln x_{\text{Y}} + x_{\text{Zn}} \ln x_{\text{Zn}}) \\ & + x_{\text{Mg}} x_{\text{Y}} L_{\text{Mg,Y}}^{\text{hcp-A3}} + x_{\text{Mg}} x_{\text{Zn}} L_{\text{Mg,Zn}}^{\text{hcp-A3}} + x_{\text{Y}} x_{\text{Zn}} L_{\text{Y,Zn}}^{\text{hcp-A3}} \\ & + x_{\text{Mg}} x_{\text{Y}} x_{\text{Zn}} L_{\text{Mg,Y,Zn}}^{\text{hcp-A3}} \quad (1) \end{aligned}$$

ここで x_i は元素 i のモル分率、 R は気体定数、 T は絶対温度である。 $\circ G_i^{\text{hcp-A3}}$ は hcp 相における元素 i の自由エネルギーであり、一般に lattice stability パラメータと呼ばれる。この値は絶対温度 T の関数として式(2)で与えられる。

$$\begin{aligned} \circ G_i^{\text{hcp-A3}} - \circ H_i^{\text{ref.}} = & A + BT + CT \ln T + DT^2 \\ & + ET^3 + FT^7 + IT^{-1} + JT^{-9} \quad (2) \end{aligned}$$

$\circ H_i^{\text{ref.}}$ は $T = 25^\circ\text{C}$ における基準状態での元素 i の 1 mol あたりのエンタルピーであり、 A, B, C, D, E, F, I, J は定数である。また、式(1)中の $L_{i,j}^{\text{hcp-A3}}$ は hcp 相における元素 i と j の間の相互作用パラメータである。このパラメータには Redlich-Kister の多項式¹¹⁾に従って、式(3)に示すような組成依存性を与えた。

$$\begin{aligned} L_{i,j}^{\text{hcp-A3}} = & 0L_{i,j}^{\text{hcp-A3}} + 1L_{i,j}^{\text{hcp-A3}}(x_i - x_j) + 2L_{i,j}^{\text{hcp-A3}}(x_i - x_j)^2 \\ & + 3L_{i,j}^{\text{hcp-A3}}(x_i - x_j)^3 \quad (3) \end{aligned}$$

$nL_{i,j}^{\text{hcp-A3}}$ には式(4)の温度依存性を与えた。

$$nL_{i,j}^{\text{hcp-A3}} = a + bT \quad (4)$$

さらに、式(1)中の $L_{\text{Mg,Y,Zn}}^{\text{hcp-A3}}$ は Mg, Y, Zn 原子間の 3 元系相互作用パラメータであり、Hillert¹²⁾ が提唱した式(5)を適用した。

$$\begin{aligned} L_{\text{Mg,Y,Zn}}^{\text{hcp-A3}} = & x_{\text{Mg}} \circ L_{\text{Mg,Y,Zn}}^{\text{hcp-A3}} + x_{\text{Y}} \circ L_{\text{Mg,Y,Zn}}^{\text{hcp-A3}} + x_{\text{Zn}} \circ L_{\text{Mg,Y,Zn}}^{\text{hcp-A3}} \quad (5) \\ L_{\text{Mg,Y,Zn}}^{\text{hcp-A3}} \text{ に対しては式(4)で示した } nL_{i,j}^{\text{hcp-A3}} \text{ と同様の温度依存性を与えた。} \end{aligned}$$

本研究では Mg-Y 2 元系の bcc 相および液相に対しても式(1)を適用した。

2.2.2 化合物相

本研究では Mg-Y 2 元系状態図を新たに解析し直したので、この 2 元系に生成する化合物の自由エネルギーを記述する副格子モデル¹³⁾について述べておく。

たとえば Mg_2Y に対しては Mg 副格子と Y 副格子から構成される $(\text{Mg}, \text{Y})_2(\text{Mg}, \text{Y})$ を用いたが、この熱力学モデルによれば化合物 1 mol あたりの Mg_2Y 相の Gibbs 自由エネルギーは式(6)で表される。

$$\begin{aligned} G^{\text{Mg}_2\text{Y}} = & y_{\text{Mg}}^{(1)} y_{\text{Mg}}^{(2)} \circ G_{\text{Mg}; \text{Mg}}^{\text{Mg}_2\text{Y}} + y_{\text{Mg}}^{(1)} y_{\text{Y}}^{(2)} \circ G_{\text{Mg}; \text{Y}}^{\text{Mg}_2\text{Y}} + y_{\text{Y}}^{(1)} y_{\text{Mg}}^{(2)} \circ G_{\text{Y}; \text{Mg}}^{\text{Mg}_2\text{Y}} \\ & + y_{\text{Y}}^{(1)} y_{\text{Y}}^{(2)} \circ G_{\text{Y}; \text{Y}}^{\text{Mg}_2\text{Y}} + 2RT(y_{\text{Mg}}^{(1)} \ln y_{\text{Mg}}^{(1)} + y_{\text{Y}}^{(1)} \ln y_{\text{Y}}^{(1)}) \\ & + RT(y_{\text{Mg}}^{(2)} \ln y_{\text{Mg}}^{(2)} + y_{\text{Y}}^{(2)} \ln y_{\text{Y}}^{(2)}) + y_{\text{Mg}}^{(1)} y_{\text{Mg}}^{(2)} y_{\text{Y}}^{(2)} L_{\text{Mg}; \text{Mg}, \text{Y}}^{\text{Mg}_2\text{Y}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + y_{\text{Y}}^{(1)} y_{\text{Mg}}^{(2)} y_{\text{Y}}^{(2)} L_{\text{Y}; \text{Mg}, \text{Y}}^{\text{Mg}_2\text{Y}} + y_{\text{Mg}}^{(1)} y_{\text{Y}}^{(1)} y_{\text{Mg}}^{(2)} L_{\text{Mg}; \text{Y}; \text{Mg}}^{\text{Mg}_2\text{Y}} \\ & + y_{\text{Mg}}^{(1)} y_{\text{Y}}^{(1)} y_{\text{Y}}^{(2)} L_{\text{Mg}; \text{Y}; \text{Y}}^{\text{Mg}_2\text{Y}} \quad (6) \end{aligned}$$

$y_i^{(n)}$ は第 n 副格子における i 原子の格子占有率である。添え字の“,” は同じ副格子中での元素の区切りとして、“:” は各副格子の区切りを表している。 L は各副格子中での異種原子間の相互作用パラメータであり、 $\circ G_{i,j}$ は、第 1 副格子を i 、第 2 副格子を j が占有している規則構造の Gibbs エネルギーである。 Mg_{24}Y_5 , MgY および YZn 相に対してもこの 2 副格子モデルを適用した。

3. 熱力学的解析および状態図計算

本章では各合金系の熱力学的解析の結果について述べる。解析においては、各元素の lattice stability パラメータは Dinsdale による推奨値¹⁴⁾を用いた。この値を Table 1 に示した。本研究で第一原理計算により求めた Mg-Y, Mg-Zn, Y-Zn 各 2 元系および Mg-Y-Zn 3 元系の hcp 基規則構造の生成エンタルピーを本研究の解析値とともに Table 2 に示した。また、本研究の平衡計算に用いた各 2 元系および 3 元系の熱力学パラメータを Table 3 に示した。

3.1 Mg-Y 2 元系

Mg-Y 2 元系は、液相(Liquid)と一次固溶体相である hcp 相、bcc 相および 3 種類の非化学量論化合物相 Mg_{24}Y_5 , Mg_2Y , MgY によって構成されている。この 2 元系については、Lukas¹⁵⁾ や Fabrichnaya ら¹⁶⁾ などによって既に CALPHAD 法による熱力学的解析が行われ、熱力学パラメータが報告されている。本研究ではこれらの報告を参考にしながら、Table 2 に示した第一原理計算によって得られた Mg-Y 2 元系 hcp 基規則構造の生成エンタルピーを解析に導入して再解析を行った。

解析により得られた hcp 相の生成エンタルピー曲線を Fig. 1 に示した。図中の白丸は第一原理計算による値で、実線が熱力学的解析による解析値である。破線で示した Lukas による解析値と比較すると、hcp 相は熱力学的により安定である事がわかった。また、Agarwal ら¹⁷⁾ によって液相の混合エンタルピーの実験値が報告されているので、本研究ではこの結果を用いて液相の熱力学パラメータを決定した。液相の混合エンタルピーの解析結果を実験値とともに Fig. 2 に示した。また、各化合物相の生成エンタルピーについては、Smith ら¹⁸⁾ と Pyagai ら¹⁹⁾ による熱分析の実験値から決定した。これらの実験値と本研究による結果を Table 4 において比較した。

決定した熱力学パラメータを用いて計算した Mg-Y 2 元系状態図を Smith ら¹⁸⁾, Gibbson と Carlson²⁰⁾, Flandorfer ら²¹⁾ の実験値とともに Fig. 3 に示した。計算状態図は相平衡の実験値とよく一致しているが、本研究では準安定領域における hcp 相の熱力学パラメータや液相の相互作用パラメータを再検討した事で、従来の結果よりも精度の高いパラメータが得られたと考えられる。

Table 1 The lattice stability parameters for Mg, Y and Zn.

Element	Phase	Lattice stability parameters, J/mol	Temperature range, °C
Mg	Liquid	${}^{\circ}G_{\text{Mg}}^{\text{Liquid}} - {}^{\circ}H_{\text{Mg}}^{\text{hcp_A3}}$ $= -165.097 + 134.838617T - 26.1849782T \ln T$ $+ 4.858 \times 10^{-4}T^2 - 1.393669 \times 10^{-6}T^3 + 78950T^{-1}$ $- 8.0176 \times 10^{-20}T^7$	25 < T < 650
		$= -5439.869 + 195.324057T - 34.3088T \ln T$	650 < T < 2727
	bcc	${}^{\circ}G_{\text{Mg}}^{\text{bcc}} - {}^{\circ}H_{\text{Mg}}^{\text{hcp_A3}}$ $= -5267.34 + 141.575547T - 26.1849782T \ln T$ $+ 4.858 \times 10^{-4}T^2 - 1.393669 \times 10^{-6}T^3 + 78950T^{-1}$	25 < T < 650
		$= -11030.185 + 202.616215T - 34.3088T \ln T$ $+ 1.038192 \times 10^{28}T^{-9}$	650 < T < 2727
	hcp_A3	${}^{\circ}G_{\text{Mg}}^{\text{hcp_A3}} - {}^{\circ}H_{\text{Mg}}^{\text{hcp_A3}}$ $= -8367.34 + 143.675547T - 26.1849782T \ln T$ $+ 4.858 \times 10^{-4}T^2 - 1.393669 \times 10^{-6}T^3 + 78950T^{-1}$	25 < T < 650
		$= -14130.185 + 204.716215T - 34.3088T \ln T$ $+ 1.038192 \times 10^{28}T^{-9}$	650 < T < 2727
	hcp_Zn	${}^{\circ}G_{\text{Mg}}^{\text{hcp_Zn}} - {}^{\circ}H_{\text{Mg}}^{\text{hcp_A3}}$ $= -8267.34 + 143.675547T - 26.1849782T \ln T$ $+ 4.858 \times 10^{-4}T^2 - 1.393669 \times 10^{-6}T^3 + 78950T^{-1}$	25 < T < 650
		$= -14030.185 + 204.716215T - 34.3088T \ln T$ $+ 1.038192 \times 10^{28}T^{-9}$	650 < T < 2727
Y	Liquid	${}^{\circ}G_{\text{Y}}^{\text{Liquid}} - {}^{\circ}H_{\text{Y}}^{\text{hcp_A3}}$ $= +2098.50738 + 119.41873T - 24.6467508T \ln T$ $- 3.47023463 \times 10^{-3}T^2 - 8.12981167 \times 10^{-7}T^3$ $+ 23713.7332T^{-1}$	-173 < T < 727
		$= +7386.44846 + 19.4520171T - 9.0681627T \ln T$ $- 1.89533369 \times 10^{-2}T^2 + 1.7595327 \times 10^{-6}T^3$	727 < T < 1522
		$= -12976.5957 + 257.400783T - 43.0952T \ln T$	1522 < T < 3427
	bcc	${}^{\circ}G_{\text{Y}}^{\text{bcc}} - {}^{\circ}H_{\text{Y}}^{\text{hcp_A3}}$ $= -833.65863 + 123.667346T - 25.5832578T \ln T$ $- 2.37175965 \times 10^{-3}T^2 + 9.10372497 \times 10^{-9}T^3$ $+ 23740.0687T^{-1}$	-173 < T < 727
		$= -1297.79829 + 134.528352T - 27.3038477T \ln T$ $- 5.41757644 \times 10^{-4}T^2 - 3.05012175 \times 10^{-7}T^3$	727 < T < 1522
		$= +15389.4975 + 0.981325399T - 8.88296647T \ln T$ $- 9.04576576 \times 10^{-3}T^2 + 4.02944768 \times 10^{-7}T^3$ $- 2542575.96T^{-1}$	1522 < T < 3427
	hcp_A3	${}^{\circ}G_{\text{Y}}^{\text{hcp_A3}} - {}^{\circ}H_{\text{Y}}^{\text{hcp_A3}}$ $= -8011.09379 + 128.572856T - 25.6656992T \ln T$ $- 1.75716414 \times 10^{-3}T^2 - 4.17561786 \times 10^{-7}T^3$ $+ 26911.509T^{-1}$	-173 < T < 727
		$= -7179.74574 + 114.497104T - 23.4941827T \ln T$ $- 3.8211802 \times 10^{-3}T^2 - 8.2534534 \times 10^{-8}T^3$	727 < T < 1522
Zn	Liquid	${}^{\circ}G_{\text{Zn}}^{\text{Liquid}} - {}^{\circ}H_{\text{Zn}}^{\text{hcp_A3}}$ $= -128.574 + 108.177079T - 23.701314T \ln T$ $- 1.712034 \times 10^{-3}T^2 - 1.264963 \times 10^{-6}T^3$ $- 3.58958 \times 10^{-19}T^7$	25 < T < 419.53
		$= -3620.391 + 161.608594T - 31.38T \ln T$	419.53 < T < 1427
	bcc	${}^{\circ}G_{\text{Zn}}^{\text{bcc}} - {}^{\circ}H_{\text{Zn}}^{\text{hcp_A3}}$ $= -4398.827 + 115.959669T - 23.701314T \ln T$ $- 1.712034 \times 10^{-3}T^2 - 1.264963 \times 10^{-6}T^3$	25 < T < 419.53
		$= -8183.599 + 169.83526T - 31.38T \ln T$ $+ 4.70514 \times 10^{26}T^{-9}$	419.53 < T < 1427
	hcp_A3	${}^{\circ}G_{\text{Zn}}^{\text{hcp_A3}} - {}^{\circ}H_{\text{Zn}}^{\text{hcp_A3}}$ $= -4315.967 + 116.900389T - 23.701314T \ln T$ $- 1.712034 \times 10^{-3}T^2 - 1.264963 \times 10^{-6}T^3$	25 < T < 419.53
		$= -8100.739 + 170.77598T - 31.38T \ln T$ $+ 4.70514 \times 10^{26}T^{-9}$	419.53 < T < 1427
	hcp_Zn	${}^{\circ}G_{\text{Zn}}^{\text{hcp_Zn}} - {}^{\circ}H_{\text{Zn}}^{\text{hcp_A3}}$ $= -7285.787 + 118.470069T - 23.701314T \ln T$ $- 1.712034 \times 10^{-3}T^2 - 1.264963 \times 10^{-6}T^3$	25 < T < 419.53
		$= -8100.739 + 170.77598T - 31.38T \ln T$ $+ 4.70514 \times 10^{26}T^{-9}$	419.53 < T < 1427

Table 2 The enthalpy of formation calculated by first-principles calculations for hcp phase.

System	Space group	Composition, mol%Mg	Composition, mol%Y	Composition, mol%Zn	Enthalpy of formation, kJ/mol	
					First-principles	Thermodynamic analysis
Mg-Y	<i>Pmmn</i>	75.000	25.000	0	-8.9	-7.9
	<i>Pmma</i>	50.000	50.000	0	-8.6	-9.2
	<i>Cmcm</i>	33.333	66.667	0	-7.9	-7.2
Mg-Zn	<i>P6₃/mmc</i>	75.000	0	25.000	-4.1	-4.1
	<i>Cmcm</i>	60.000	0	40.000	-5.6	-5.9
	<i>Amm2</i>	50.000	0	50.000	-6.7	-6.9
	<i>Pmmn</i>	25.000	0	75.000	-7.4	-7.1
Y-Zn	<i>Cmcm</i>	0	80.000	20.000	-13.0	-12.8
	<i>Pmma</i>	0	75.000	25.000	-16.9	-17.2
	<i>Cmcm</i>	0	66.667	33.333	-23.5	-24.3
	<i>Cmcm</i>	0	60.000	40.000	-28.6	-29.5
	<i>Pmma</i>	0	50.000	50.000	-36.0	-35.8
	<i>R32</i>	0	33.333	66.667	-34.8	-38.3
	<i>Pmma</i>	0	25.000	75.000	-34.1	-34.6
	<i>P6/mmm</i>	0	16.667	83.333	-29.5	-27.6
Mg-Y-Zn	<i>Amm2</i>	16.667	66.667	16.667	-10.6	-14.9
	<i>Pmm2</i>	25.000	25.000	50.000	-25.3	-26.9
	<i>Pmm2</i>	25.000	50.000	25.000	-20.0	-20.6
	<i>R3̄m</i>	33.333	16.667	50.000	-17.1	-20.4
	<i>P2₁/m</i>	33.333	33.333	33.333	-23.1	-21.5
	<i>Pmm2</i>	50.000	25.000	25.000	-11.6	-13.1
	<i>R32</i>	50.000	33.333	16.667	-13.8	-12.1

3.2 Mg-Zn 2 元系

Mg-Zn 2 元系は、液相(Liquid)、一次固溶体の hcp 相に加えて化学量論化合物相 Mg_7Zn_3 , $MgZn$, Mg_2Zn_3 , Mg_2Zn_{11} と非化学量論化合物 $MgZn_2$ によって構成されている。この 2 元系については、Agarwal ら²²⁾によって既に熱力学的解析が行われているのでその結果を採用した。ただし hcp 相に関しては、Table 2 に示した本研究による第一原理計算の結果に基づいて熱力学パラメータを変更した。解析により得られた hcp 相の生成エンタルピー曲線を Fig. 4 に示した。この 2 元系においても、hcp 相は CALPHAD 法だけを用いて解析された結果よりも安定である事がわかった。またこの hcp 相の自由エネルギーを Agarwal らのパラメータに置き換えて Mg-Zn 2 元系状態図を計算した結果を Fig. 5 に示した。計算された相境界は Agarwal らの結果とほとんど相違がなかった。

3.3 Y-Zn 2 元系

Y-Zn 2 元系は、液相(Liquid)、hcp 相と 9 種類の化合物相 YZn , αYZn_2 , βYZn_2 , YZn_3 , Y_3Zn_{11} , $Y_{13}Zn_{58}$, YZn_5 , Y_2Zn_{17} , YZn_{12} から構成されている。この 2 元系については Shao ら²³⁾によって既に熱力学的解析が行われているため、本研究ではこの結果を採用した。但し Shao らの解析では YZn 相が化学量論相とされているが、実際にはこの相はわずかに固溶幅を持つ事がわかっている²⁴⁾。そこで本研究では YZn 相について、非化学量論化合物としての熱力学モデルを適用して新たにパラメータを決定した。

この 2 元系においても、Table 2 に示した第一原理計算による hcp 基規則構造の生成エンタルピーを解析に導入した。解析で得られた hcp 相の生成エンタルピー曲線を Fig. 6 に示した。Y-Zn 2 元系 hcp 相も CALPHAD 法で決定さ

れた結果よりも安定であり、他の 2 元系と比較してもその傾向は顕著である事がわかった。さらにこの図の曲線の形状から、この 2 元系では Y-rich 側で hcp 相の二相分離が起こる事が示唆される。解析した hcp 相および YZn 相のパラメータを Shao らの結果に置き換えて計算した Y-Zn 2 元系状態図を Fig. 7 に示した。計算された相境界は Shao らの結果とほぼ一致した。図中に破線で示したのは hcp 相の準安定二相分離線である。

3.4 Mg-Y-Zn 3 元系

2 元系と同様に、3 元系 hcp 相についても 2.1. で述べた方法を用いて hcp 基規則構造を構築し、その生成エンタルピーを第一原理計算で求める事によりエネルギー曲面を推定した。この結果を式(1)により解析し、3 元系相互作用パラメータを Table 3 のように決定した。また、Table 2 には第一原理計算の結果と併せて熱力学的解析の結果も記載したが、その差は最大でも 4 kJ/mol 程度であった。これらの値を用いて計算した hcp 相の準安定平衡状態図を Fig. 8 に示した。図中の白丸は τ_1 の組成点である。この結果より、少なくとも基底状態では Mg-Y-Zn 3 元系 hcp 相は Mg 側と Y-Zn 側に二相分離する傾向を持つ事がわかる。これは 2 元系の解析結果からもわかる様に、hcp 相中では Y と Zn が強く引き合う相互作用を持つために Y と Zn が互いに近接する領域を形成し、その周囲に Mg 原子が取り残される事によって Mg に富んだ hcp 相と Y および Zn に富んだ hcp 相に分離するために生ずると説明する事が出来る。言い換えれば、これは規則化によって生起する二相分離であり、このような分離は化合物半導体等でもしばしば観察されている²⁵⁾。

Fig. 9 に Shao ら²³⁾によって報告されている熱力学パラメータの一部を修正して計算した 300°C における平衡状態図を示した。この解析は主に Tsai ら²⁶⁾と Padezhonova ら²⁷⁾

Table 3 The thermodynamic parameters for the Mg-Y, Mg-Zn, Y-Zn binary systems and Mg-Y-Zn ternary hcp phase.

Phases and models	Thermodynamic parameters, J	References
Liquid: (Mg, Y, Zn)	$0L_{Mg, Y}^{Liquid} = -40000 + 21T$	Present work
	$1L_{Mg, Y}^{Liquid} = -18500 + 6T$	Present work
	$0L_{Mg, Zn}^{Liquid} = -77729.24 + 680.52266T - 95T \ln T + 0.04T^2$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$1L_{Mg, Zn}^{Liquid} = +3674.72 + 0.57136T$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$2L_{Mg, Zn}^{Liquid} = -1588.15$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$0L_{Y, Zn}^{Liquid} = -128000 + 4.2T$	Shao <i>et al.</i> ²³⁾
bcc: (Mg, Y, Zn) (Va) ₃	$1L_{Y, Zn}^{Liquid} = +56000$	Shao <i>et al.</i> ²³⁾
	$0L_{Mg, Y, Va}^{bcc} = -44000 + 24.5T$	Present work
	$1L_{Mg, Y, Va}^{bcc} = -2750 - 2T$	Present work
	$0L_{Y, Zn, Va}^{bcc} = -67700 + 4T$	Shao <i>et al.</i> ²³⁾
hcp_A3: (Mg, Y, Zn) (Va) _{0.5}	$1L_{Y, Zn, Va}^{bcc} = +27000$	Shao <i>et al.</i> ²³⁾
	$0L_{Mg, Y, Va}^{hcp_A3} = -37000 + 28T$	Present work
	$1L_{Mg, Y, Va}^{hcp_A3} = -14000 + 7.75T$	Present work
	$2L_{Mg, Y, Va}^{hcp_A3} = +4500 - 2T$	Present work
	$3L_{Mg, Y, Va}^{hcp_A3} = +6000 - T$	Present work
	$0L_{Mg, Y, Va}^{hcp_A3} = -16582.94 + 4.7782T$	Lukas ¹⁵⁾
	$1L_{Mg, Y, Va}^{hcp_A3} = -7077.87$	Lukas ¹⁵⁾
	$0L_{Mg, Zn, Va}^{hcp_A3} = -27500 + 40T$	Present work
	$1L_{Mg, Zn, Va}^{hcp_A3} = +16000 - 15T$	Present work
	$2L_{Mg, Zn, Va}^{hcp_A3} = -10000 + 12T$	Present work
	$0L_{Mg, Zn, Va}^{hcp_A3} = -3056.82 + 5.63801T$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$1L_{Mg, Zn, Va}^{hcp_A3} = -3127.26 + 5.65563T$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$0L_{Y, Zn, Va}^{hcp_A3} = -143000 + 49T$	Present work
	$1L_{Y, Zn, Va}^{hcp_A3} = +93800 - 35T$	Present work
	$2L_{Y, Zn, Va}^{hcp_A3} = +20300 + 18T$	Present work
	hcp_Zn: (Mg, Zn) (Va) _{0.5}	$0L_{Y, Zn, Va}^{hcp_A3} = -67700$
$1L_{Y, Zn, Va}^{hcp_A3} = +37000$		Shao <i>et al.</i> ²³⁾
$0L_{Mg, Y, Zn, Va}^{hcp_A3} = +364700$		Present work
$1L_{Mg, Y, Zn, Va}^{hcp_A3} = -117000$		Present work
$2L_{Mg, Y, Zn, Va}^{hcp_A3} = -119700$		Present work
$0L_{Mg, Zn, Va}^{hcp_Zn} = +5000$		Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
$0G_{Mg_2Y_5}^{Mg_2Y_5} - 29^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} = +87000$		Present work
$0G_{Mg_2Y_5}^{Mg_2Y_5} - 24^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} - 5^\circ G_Y^{hcp_A3} = -226200 + 58.7T$		Present work
$0G_{Y_7Mg_5}^{Mg_2Y_5} - 5^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} - 24^\circ G_Y^{hcp_A3} = +458200 - 58.7T$		Present work
$0G_{Y_7Mg_5}^{Mg_2Y_5} - 29^\circ G_Y^{hcp_A3} = +145000$		Present work
Mg ₂₄ Y ₅ : (Mg, Y) ₂₄ (Mg, Y) ₅	$0L_{Mg, Y, Y}^{Mg_2Y_5} = -81104$	Present work
	$0L_{Mg, Y, Y}^{Mg_2Y_5} = -310800$	Present work
	$0G_{Mg, Mg}^{Mg_2Y} - 3^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} = +15000$	Present work
	$0G_{Mg, Y}^{Mg_2Y} - 2^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} - 0^\circ G_Y^{hcp_A3} = -37500 + 9.8T$	Present work
	$0G_{Mg, Y}^{Mg_2Y} - 0^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} - 2^\circ G_Y^{hcp_A3} = +61500 - 9.8T$	Present work
	$0G_{Y, Y}^{Mg_2Y} - 3^\circ G_Y^{hcp_A3} = +9000$	Present work
	$0L_{Mg, Mg, Y}^{Mg_2Y} = -19000$	Present work
	$0L_{Mg, Y, Y}^{Mg_2Y} = +5000$	Present work
Mg ₂ Y: (Mg, Y) ₂ (Mg, Y)	$0G_{Mg, Mg}^{MgY} - 2^\circ G^{bcc} = +200$	Present work
	$0G_{Mg, Y}^{MgY} - 0^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} - 0^\circ G_Y^{hcp_A3} = -29000 + 8.39T$	Present work
	$0G_{Y, Mg}^{MgY} - 0^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} - 0^\circ G_Y^{hcp_A3} = +49000 - 8.39T$	Present work
	$0G_{Y, Y}^{MgY} - 2^\circ G^{bcc} = +200$	Present work
	$0L_{Mg, Mg, Y}^{MgY} = +6230$	Present work
	$0L_{Mg, Y, Y}^{MgY} = +23000$	Present work
Mg ₇ Zn ₃ : (Mg) ₅₁ (Zn) ₂₀	$0G_{Mg, Zn}^{MgZn} - 51^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} - 20^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = -335741.54 + 35.5T$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$0G_{Mg, Zn}^{MgZn} - 12^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} - 13^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = -236980.84 + 59.24524T$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$0G_{Mg, Zn}^{Mg_2Zn_3} - 2^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} - 3^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = -54406.2 + 13.6015T$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$0G_{Mg, Zn}^{Mg_2Zn_{11}} - 2^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} - 11^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = -73818.32 + 18.45457T$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$0G_{Mg, Mg}^{MgZn_2} - 3^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} = +15000$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$0G_{Mg, Zn}^{MgZn_2} - 0^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} - 2^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = -35355.45 + 8.83886T$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$0G_{Zn, Mg}^{MgZn_2} - 2^\circ G_{Mg}^{hcp_A3} - 0^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = +65355.45 - 8.83886T$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$0G_{Zn, Zn}^{MgZn_2} - 3^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = +15000$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$0L_{Mg, Mg, Zn}^{MgZn_2} = +35000$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$0L_{Mg, Zn, Zn}^{MgZn_2} = +35000$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$0L_{Mg, Zn, Mg}^{MgZn_2} = +8000$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
	$0L_{Mg, Zn, Zn}^{MgZn_2} = +8000$	Agarwal <i>et al.</i> ²²⁾
YZn: (Y, Zn) (Y, Zn)	$0G_{Y, Y}^{YZn} - 2^\circ G_Y^{bcc} = +200$	Present work
	$0G_{Y, Zn}^{YZn} - 0^\circ G_Y^{hcp_A3} - 0^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = +100000 - 9.5T$	Present work
	$0G_{Zn, Y}^{YZn} - 0^\circ G_Y^{hcp_A3} - 0^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = -94000 + 9.5T$	Present work
	$0G_{Zn, Zn}^{YZn} - 2^\circ G^{bcc} = +200$	Present work
	$0L_{Zn, Y, Y}^{YZn} = +23000$	Present work
	$0G_{Y, Zn}^{YZn} - 0^\circ G_Y^{hcp_A3} - 2^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = -144000 + 15.065T$	Shao <i>et al.</i> ²³⁾
αYZn_2 : (Y) (Zn) ₂	$0G_{Y, Zn}^{YZn_2} - 0^\circ G_Y^{hcp_A3} - 2^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = -138000 + 9.2T$	Shao <i>et al.</i> ²³⁾
	$0G_{Y, Zn}^{YZn_3} - 0^\circ G_Y^{hcp_A3} - 3^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = -166000 + 16.3022071T$	Shao <i>et al.</i> ²³⁾
Y_3Zn_{11} : (Y) ₃ (Zn) ₁₁	$0G_{Y, Zn}^{YZn_{11}} - 3^\circ G_Y^{hcp_A3} - 11^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = -542400 + 55.5617T$	Shao <i>et al.</i> ²³⁾
$Y_{13}Zn_{58}$: (Y) ₁₃ (Zn) ₅₈	$0G_{Y, Zn}^{YZn_{58}} - 13^\circ G_Y^{hcp_A3} - 58^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = -2556000 + 280T$	Shao <i>et al.</i> ²³⁾
YZn_5 : (Y) (Zn) ₅	$0G_{Y, Zn}^{YZn_5} - 0^\circ G_Y^{hcp_A3} - 5^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = -206000 + 23.749T$	Shao <i>et al.</i> ²³⁾
Y_2Zn_{17} : (Y) ₂ (Zn) ₁₇	$0G_{Y, Zn}^{YZn_{17}} - 2^\circ G_Y^{hcp_A3} - 17^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = -532000 + 80T$	Shao <i>et al.</i> ²³⁾
YZn_{12} : (Y) (Zn) ₁₂	$0G_{Y, Zn}^{YZn_{12}} - 0^\circ G_Y^{hcp_A3} - 12^\circ G_{Zn}^{hcp_Zn} = -299910 + 64.137787T$	Shao <i>et al.</i> ²³⁾

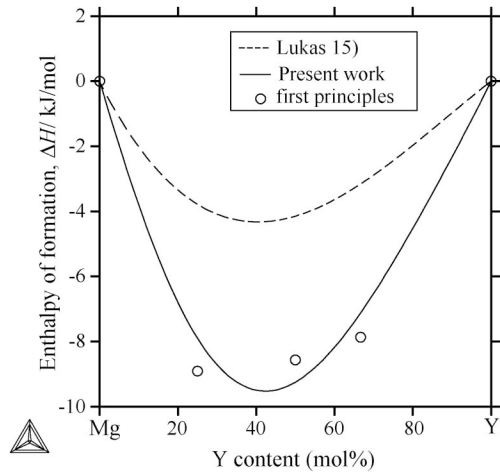


Fig. 1 The enthalpy of formation for the hcp phase in the Mg-Y binary system.

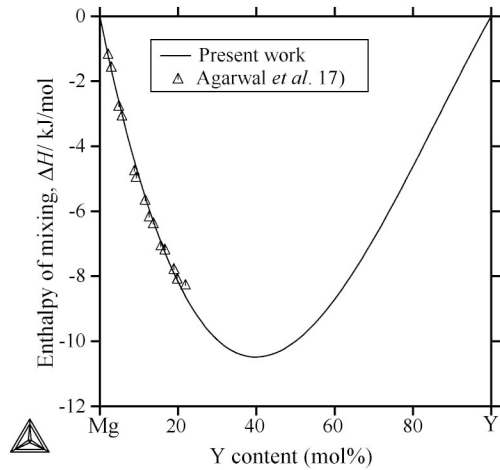


Fig. 2 The enthalpy of mixing for Liquid phase in the Mg-Y binary system.

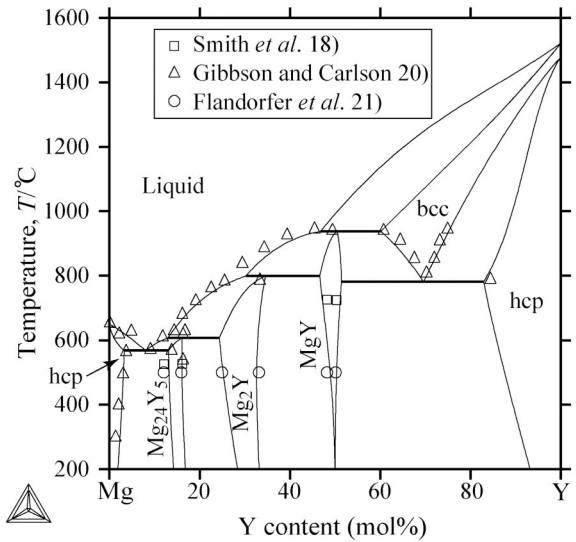


Fig. 3 The calculated Mg-Y binary phase diagram.

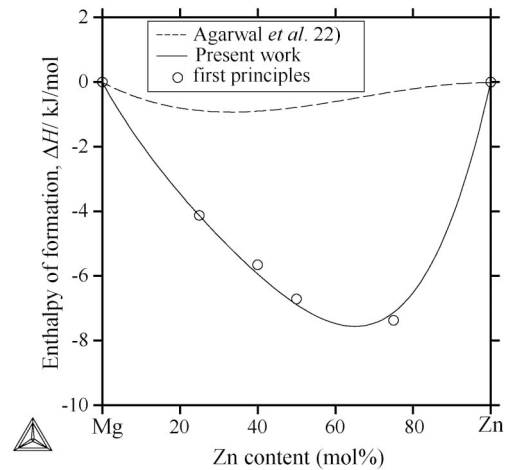


Fig. 4 The enthalpy of formation for hcp phase in the Mg-Zn binary system.

Table 4 Comparison between the calculated and experimental enthalpy of formation for Mg-Y binary compounds.

Phases	Temperature, °C	Enthalpy of formation, kJ/mol	Reference
Mg ₂₄ Y ₅	25	-7.5	18) (Calorimetry)
		-6.1	19) (Calorimetry)
		-7.8	Present work (CALPHAD)
Mg ₂ Y	25	-14.2	18) (Calorimetry)
		-12.0	19) (Calorimetry)
		-12.5	Present work (CALPHAD)
MgY	25	-12.6	18) (Calorimetry)
		-30.3	19) (Calorimetry)
		-14.5	Present work (CALPHAD)

による相境界の実験結果に基づいて行われたものであるが、実際の実験の情報は組成域が限定されており、すべての領域で相平衡が明らかにされているとは言えない。したがってこの合金系の詳細な相平衡については今後の実験的な検討がさらに必要である。計算された状態図によれば、この3元系は2元系の化合物相に加えて5種類の3元化合物相 τ_1 (Mg₁₂YZn), τ_2 (Mg₂₈Y₇Zn₆₅), τ'_2 (Mg₃YZn₆), τ_3 (Mg₁₅Y₁₅Zn₇₀),

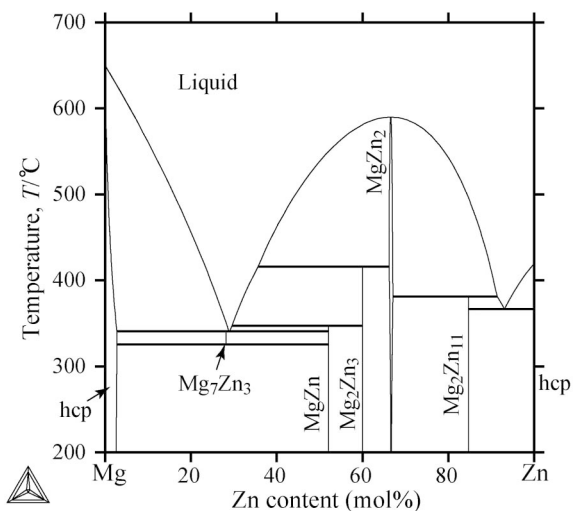


Fig. 5 The calculated Mg-Zn binary phase diagram.

τ_4 (Mg₃Y₂Zn₃)から構成され、 τ_1 がLPSO構造であると言われている²⁸⁾。そこで τ_1 の組成点における組織の持つエネルギーを評価した。

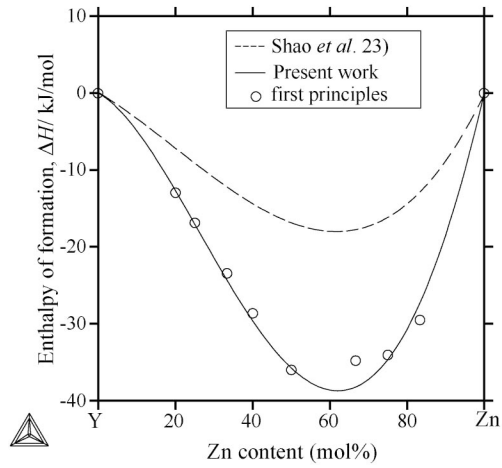


Fig. 6 The enthalpy of formation for hcp phase in the Y-Zn binary system.

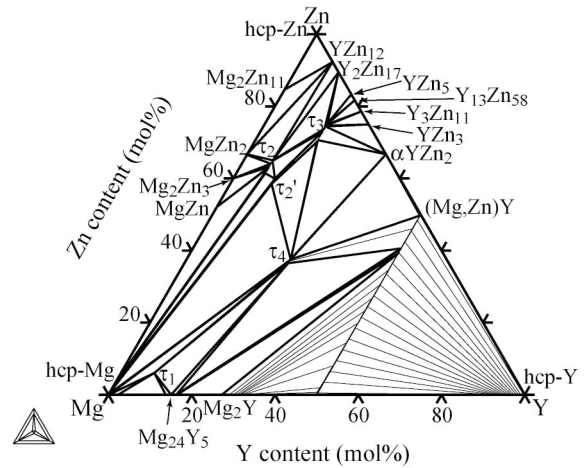


Fig. 9 The calculated Mg-Y-Zn ternary phase diagram at 300°C using the thermodynamic parameters by Shao et al.

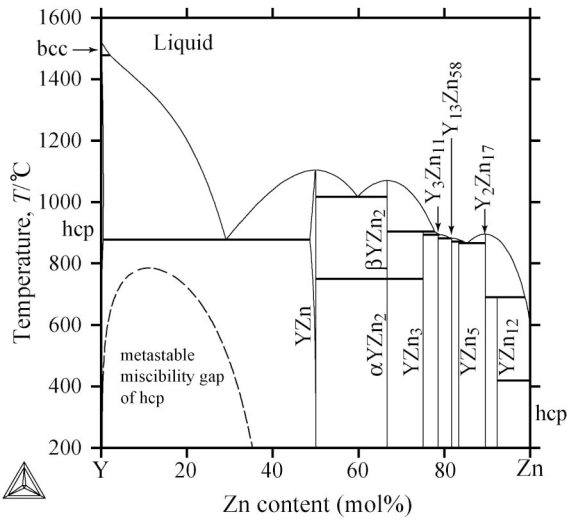


Fig. 7 The calculated Y-Zn binary phase diagram.

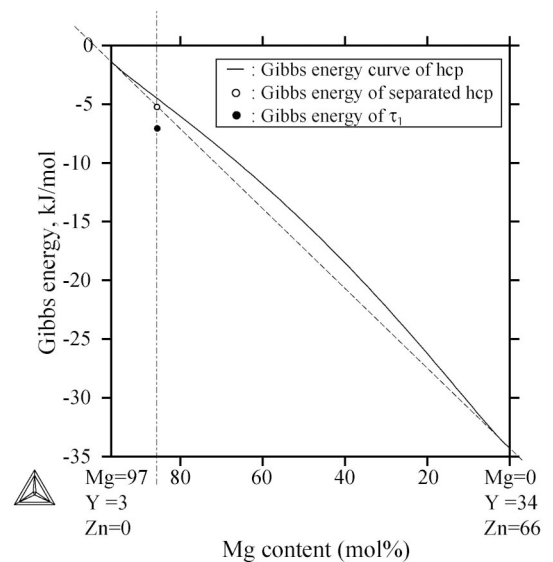


Fig. 10 Comparison of the formation energies for the two-phase structure of hcp phase and for the τ_1 phase at 300°C.

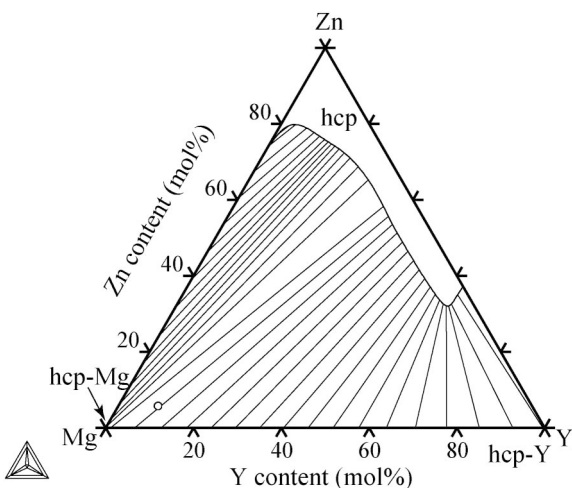


Fig. 8 The metastable phase separation in hcp phase of the Mg-Y-Zn ternary system calculated at 25°C.

Fig. 10 は τ_1 の組成点 (Fig. 8 の白丸) を通る共役線に沿った hcp 相の生成エネルギーを計算した結果である。実線で示したエネルギー曲線が上に凸の形状を持つことから二相分離

傾向が出現する。このときの共役線を点線で示した。この図において 1 点鎖線で表した τ_1 の組成点と共役線の交点がこの二相組織の持つエネルギーであり、本研究結果より -5.2 kJ/mol と計算された。一方 Shao らが行った熱力学的解析によれば 300°C における τ_1 の生成エネルギーは -7.1 kJ/mol であり、その差は約 2 kJ/mol とたいへん小さい事がわかる。Fig. 10 にはこれらの点を白丸と黒丸でそれぞれ図示した。

LPSO 構造は hcp の Mg 母相に導入された積層欠陥に希土類元素 (Y) と遷移元素 (Zn) が 2 原子層に濃化する事が特徴である。たとえば典型的な長周期積層構造である 18R 構造では、Y と Zn による 2 原子層とこれらの元素を含まない Mg の 4 原子層からなる合計 6 原子層毎に積層欠陥が導入され、18 周期で元の積層欠陥に戻る²⁹⁾。この様に Mg 中で Y と Zn が濃化する理由については明らかではないが、本研究結果から hcp 相中での二相分離が関係している可能性を指摘できる。すなわち、凝固過程など原子の十分な拡散が起こらない状況下では、仮に τ_1 が平衡相であっても直接この相

へは変態せず、前述した二相分離の駆動力によって Y と Zn が特定の積層欠陥に集まる可能性がある。このように集めた Y と Zn は、その後の熱処理等によりさらに規則化して 2 原子層内で化合物を作りながら特有の LPSO 構造を構成するものと考えられる。

4. 結 言

本研究では Mg-Y-Zn 3 元系の hcp 構造の熱力学的性質を第一原理計算と熱力学的解析によって検討し、以下の結論を得た。

(1) Mg-Y, Mg-Zn, Y-Zn 各 2 元系の hcp 相は CALPHAD 法だけを用いて解析された結果よりも安定である事がわかった。特に Y-Zn 2 元系 hcp 相は、他の 2 元系と比較してもその傾向が顕著であった。さらにこの 2 元系では Y-rich 側で hcp 相の準安定二相分離が起こる事が明らかになった。

(2) 少なくとも基底状態では Mg-Y-Zn 3 元系 hcp 相は Mg 側と Y-Zn 側に二相分離する傾向を持つ事がわかった。安定相と言われる τ_1 (Mg₁₂YZn) の組成における二相分離した組織のエネルギーは約 -5.2 kJ/mol であり、 τ_1 の生成エネルギーと比較して大きな差はなかった。この Mg 母相中での二相分離傾向が、LPSO 構造で観察されている Y と Zn の濃化に関係していると考えられる。

本研究の一部は独立行政法人科学技術振興機構、熊本県地域結集型研究開発プログラム「次世代耐熱マグネシウム合金の基盤技術開発」による支援で行われました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans. **42**(2001) 1172-1176.
- 2) N. Saunders and A. P. Miodownik: *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*, Pergamon Materials Series, (Elsevier Science Ltd., Oxford, 1998).
- 3) P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin and S. B. Trickey: Comput. Phys. Commun. **59**(1990) 399-415.
- 4) P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luiz: WIEN2k, An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, (Karlheinz Schwarz, Technische Universität Wien, Austria, 2001) ISBN 3-9501031-1-2.
- 5) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77**(1996) 3865-3868.
- 6) S. Ukita, H. Ohtani and M. Hasebe: J. Japan Inst. Metals **71**(2007) 721-729.
- 7) K. Yoshitomi, Y. Nakama, H. Ohtani and M. Hasebe: ISIJ Int. **48**(2008) 835-844.
- 8) Z. W. Lu, S.-H. Wei, A. Zunger, S. Frota-Pessoa and L. G. Ferreira: Phys. Rev. B **44**(1991) 512-544.
- 9) A. van de Walle, M. Asta and G. Ceder: Calphad **26**(2003) 539-553.
- 10) J. H. Hildebrand: J. Am. Chem. Soc. **51**(1929) 66-80.
- 11) O. Redlich and A. T. Kister: Ind. Eng. Chem. **40**(1948) 345-348.
- 12) M. Hillert: Calphad **4**(1980) 1-12.
- 13) M. Hillert and L.-I. Staffansson: Acta Chem. Scand. **24**(1970) 3618-3626.
- 14) A. T. Dinsdale: Calphad **15**(1991) 317-425.
- 15) H. L. Lukas: COST 507 Thermochemical database for light metal alloys, ed. by I. Ansara, A. T. Dinsdale and M. H. Rand, (EUR 18499 EN 2, 1998) pp. 227-233.
- 16) O. B. Fabrichnaya, H. L. Lukas, G. Effenberg and F. Aldinger: Intermetallics **11**(2003) 1183-1188.
- 17) R. Agarwal, H. Feufel and F. Sommer: J. Alloy. Compd. **217**(1995) 59-64.
- 18) J. F. Smith, D. Bailey, D. B. Novotny and J. E. Davison: Acta Metall. **13**(1965) 889-895.
- 19) I. N. Pyagai, E. Z. Khasanova, A. V. Vakhobov and O. V. Zhikhareva: Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSR **33**(1990) 602-604.
- 20) E. D. Gibbson and O. N. Carlson: Trans. ASM **52**(1960) 1084-1096.
- 21) H. Flandorfer, M. Ciovannini, A. Saccone, P. Rogl and R. Ferro: Metall. Mater. Trans. A **28**(1997) 265-276.
- 22) R. Agarwal, S. G. Fries, H. L. Lukas, G. Petzow, F. Sommer, T. G. Chart and G. Effenberg: Z. Metallkd. **83**(1992) 216-223.
- 23) G. Shao, V. Varsani and Z. Fan: Calphad **30**(2006) 286-295.
- 24) T. B. Massalski, Ed.: *Binary Alloy Phase Diagrams*, (ASM International, Materials Park, Ohio 1990) pp. 3535-3537.
- 25) H. Ohtani, K. Kojima, K. Ishida and T. Nishizawa: J. Alloy. Compd. **182**(1992) 103-114.
- 26) A. P. Tsai, Y. Murakami and A. Niikura: Philos. Mag. A **80**(2000) 1043-1054.
- 27) E. M. Padezhnova, E. V. Mel'nik, R. A. Miliyevskiy, T. V. Dobatkina and V. V. Kinzhivalo: Russ. Metall. **4**(1982) 185-188.
- 28) Z. P. Luo and S. Q. Zhang: J. Mater. Sci. Lett. **19**(2000) 813-815.
- 29) E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi and A. Inoue: Acta Mater. **50**(2002) 3845-3857.