

第一原理計算に基づく転位構造解析と合金設計

—マグネシウムの延性向上への取り組み—

都 留 智 仁^{*,**}

1. 緒 言

マグネシウム(Mg)は構造用金属材料で最も比重が低く、地球上に豊富に存在する元素であることから、省エネルギー社会の実現において軽量構造材料の有望な候補として期待されている⁽¹⁾。とりわけ輸送機器では、自動車の車体軽量化による燃費改善効果が高く(100 kg 当り 0.4–0.8 L⁽²⁾)、車重比率の高いフレームや駆動系統などのより多くの構造部材でMg合金の応用が望まれている。しかしながら、Mg合金は六方晶構造(HCP)に由来する塑性異方性により変形能に乏しく、成形性、疲労強度、衝突安全性の向上が実用化に向けた重要課題となっている。

構造材料の機能向上のアプローチとして、「組織制御」と「合金化」が単相の材料設計の基礎として古くから広く行われてきた。組織制御に対して、加工による転位密度や結晶粒径がもたらす機械的性質への影響は体系的に理解され、組織制御による材料開発が積極的に行われている。Mg合金に対する組織制御では、微細粒化によって強度と延性が向上することが知られており、双晶界面の減少や非底面すべりの活性化によることが指摘されている⁽³⁾⁽⁴⁾。しかしながら、Mg合金では立方晶合金に比べて加工性が極めて低く、一般に加工時の温度や集合組織の制御に多くの困難を伴う。

合金化による材料設計は、強度や靱性などの機械的性質、融点などの熱力学的性質、耐食性などの化学的性質の機能向上を目的として行われる。Mg合金においては、Mg–Al–ZnによるAZ系合金やMg–遷移金属–希土類元素による長周期積層構造を有する合金が開発され⁽⁵⁾、Mg合金の欠点である腐食性や可燃性の改善が図られてきた。一般にMg合金は低温での加工性が乏しいことから、加工による組織制御に先立つ機械特性向上のための積極的な合金設計が特に重要とな

る。近年、六方晶Mgに対する二元系希薄合金の機械特性の体系的な実験により、Y, Ceなどの一部の合金元素では、0.05 at%のごく微量な添加によってMg合金の延性を大きく向上させることが知られてきた⁽⁶⁾。ただし、同様の効果を生む元素の多くが希土類元素であり資源的に希少かつ高価なことから、延性向上のメカニズム解明とともに、代替材料の開発が期待されている。

希少元素の代替材料開発は元素戦略の重要な研究であり、原子・電子構造に立脚した構造材料に対する強さとねばさの両立に向けた取り組みが推進されている⁽⁷⁾。合金元素と機械特性の関係は、通常固溶原子と転位の相互作用による強化機構で説明される。Mg合金においてもMg–3Al–1Zn(AZ31)合金のAlやZnなどの多くの合金元素で強化が生じる。その一方、通常の強化機構ではMg合金の塑性異方性にわずかな変化を生じるのみであり、強化は実現されるが延性は依然として低い。Mg合金の機械特性に関する一つの特徴として、高温で塑性伸びが大きく上昇することが知られており、その要因として高温域における非底面すべりの活性化であると考えられている⁽⁸⁾。添加元素による延性の向上には粒径の変化などの組織変化が寄与しないことから、微細粒化と異なるメカニズムとして、高温変形で生じるような非底面すべりが延性向上に重要な役割を果たすと考えられる。本稿では、転位論と第一原理計算を用いて、合金化による機械特性への影響を非経験的に評価するための合金設計手法を提案するとともに、具体的な対象として、Mg合金の延性向上のメカニズムと合金設計指針について紹介する。

2. 積層欠陥エネルギー

Mgなどの六方晶金属の変形は底面、柱面、錐面のすべり系と双晶によって生じる。六方晶Mg合金では、底面すべ

* 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構；研究副主幹(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2-4)

** 京都大学 構造材料元素戦略研究拠点；拠点准教授

Alloy Design and Mechanical Properties: First-principles Calculations of Dislocation Core; Tomohito Tsuru (*Nuclear Science and Engineering Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Ibaraki. **Elements Strategy Initiative for Structural Materials (ESISM), Kyoto University, Kyoto)

Keywords: *dislocation core, theory of dislocations, alloy design, first-principles calculation, magnesium alloys*

2016年8月31日受理[doi:10.2320/materia.56.5]

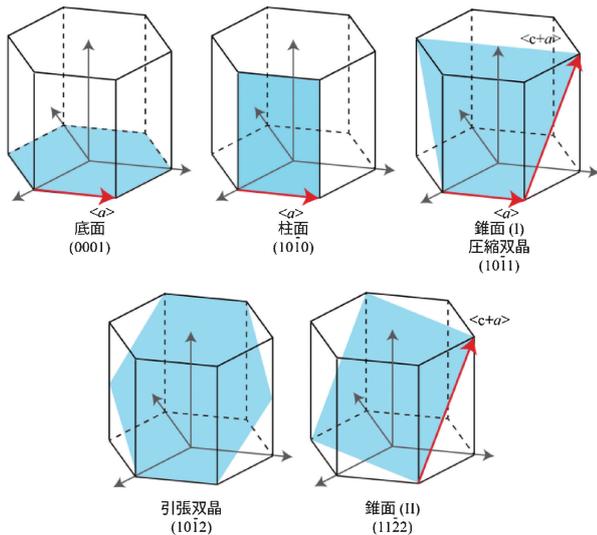


図1 HCP金属の変形モード．転位のすべり系と引張・圧縮双晶面．

り、柱面すべり、一次錐面すべり、二次錐面すべり、引張・圧縮双晶が知られており、それぞれ対応する面を図1に示す。これらの変形機構のうち、Mgでは底面 $\langle a \rangle$ 転位のPeierls応力が他の機構が作動する応力に比べて極めて低い。Schmid因子が小さい場合でも他のすべり系の臨界せん断応力よりも数十分の一以下と小さいために塑性変形の異方性を生じ、それが加工性の悪さの要因となっている。すべり変形に着目すると、積層欠陥(SF)エネルギー⁽⁹⁾は転位の構造と運動を決定する重要な特性であり、第一原理計算などの原子モデルを用いて比較的低い計算コストで精密に評価することが可能である。本研究では、すべり面の法線方向に最低18層の原子面を持つ原子モデルに対して、上部半分の原子をすべり面に沿った任意の方向に変位させ、すべり面の法線方向の自由度のみを緩和したときのエネルギー変化を一般化SFエネルギーとして解析した。第一原理計算には密度汎関数理論(Density functional theory; DFT)に基づく電子状態解析コードとしてVienna Ab initio Simulation Package (VASP)⁽¹⁰⁾を用いた。以降の全ての計算に対して、交換相関汎関数にPerdew-Burke-Ernzerhof(PBE)による一般化勾配近似(GGA)に基づく汎関数⁽¹¹⁾、 k 点サンプリングにMonkhorst-Packアルゴリズム⁽¹²⁾を用い、平面波のエネルギーカットオフは400 eVとした。まず、純Mgのすべり特性を理解するため、各すべり面に対する一般化SFエネルギーとそれぞれの面上の矢印で示すBurgersベクトル方向に沿ったエネルギーをそれぞれ図2、図3に示す。底面 $\langle a \rangle$ すべりのエネルギーは他の非底面すべりに比べて極端に小さく底面すべりが顕著なMgの特徴を再現している。柱面上の $\langle a \rangle$ すべりは底面 $\langle a \rangle$ すべりに次いで低く、一次錐面の $\langle a \rangle$ すべりは柱面 $\langle a \rangle$ すべりよりも大きい。 c 軸方向のすべり変形は $\langle c+a \rangle$ すべりとして生じることも一般化SFエネルギーから確認でき、一次錐面と二次錐面の $\langle c+a \rangle$ すべりが生じる。なおTiやZrなどの c/a 比が小さいものは底面と柱面の傾向が逆になり、これらも実際の特徴と一致する。

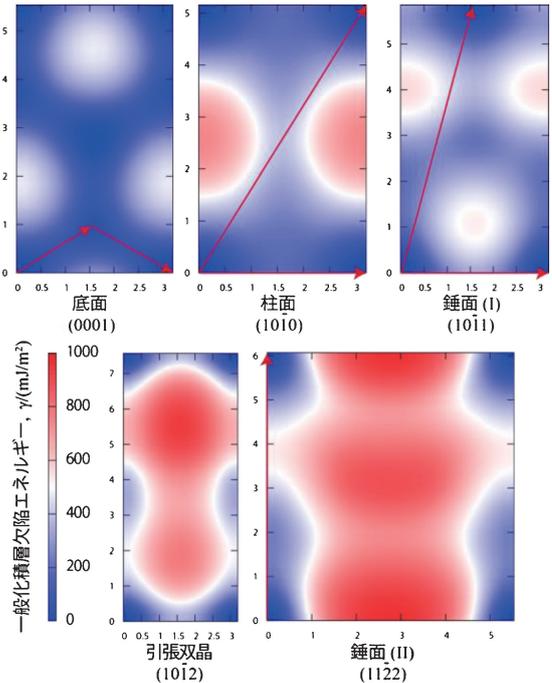


図2 純Mgのすべり面と双晶面に対する一般化SFエネルギー表面．横軸は底面，柱面，錐面(I)，引張双晶は $[11\bar{2}0]$ 方向，錐面(II)は $[1\bar{1}00]$ 方向の変位，縦軸は各面上で横軸と直交する方向の変位を表す。

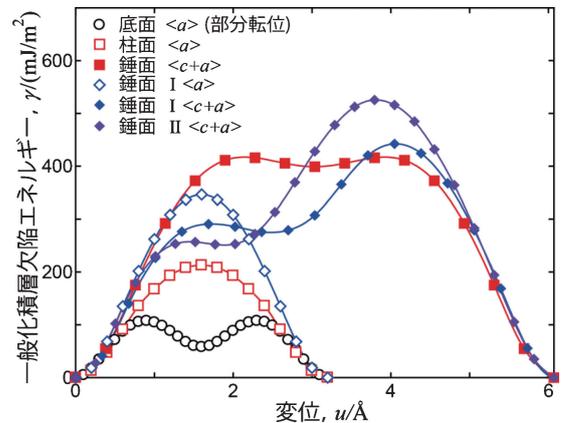


図3 図2の最小エネルギー経路に沿った一般化SFエネルギーと変位の関係。

3. Peierls-Nabarro (PN)モデルの理論と応用

(1) 古典PNモデル

一般化SFエネルギーからすべり変形に対する基礎的な傾向を予測することができる一方、実際の転位の構造や運動を記述することはできない。Peierls⁽¹³⁾とNabarro⁽¹⁴⁾は図4に示すような格子上的転位の描像を考え、転位の構造はすべり面を挟んだ二つの半無限弾性体とすべり面上における格子の相対的な変位によって記述されると仮定したPeierls-Nabarro (PN)モデルを提案した。PNモデルでは、すべり面上における相対的な変位を次式のように定義することですべり

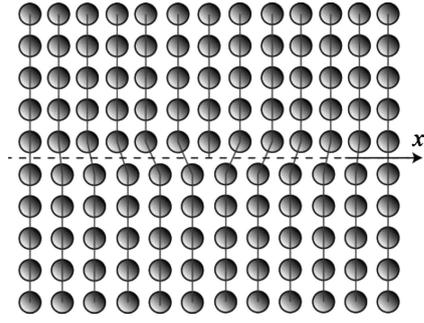


図4 Peierls-Nabarro モデルにおける格子転位の模式図。

面 ($y=0$) を挟んだ格子ミスマッチ (Disregistry) を記述し、さらに x 軸方向に沿って変位が分布を持つことを許容している。

$$\delta(x) = u(x, 0^+) - u(x, 0^-). \quad (1)$$

このような変位成分は無限小の Burgers ベクトルを持つ転位の集合と考えることができ、局所的な勾配 (転位芯密度) を用いて次式のように定義される。ここで、式 (2) の全領域における積分が Burgers ベクトルと等しい。

$$db(x') = \left(\frac{d\delta(x)}{dx} \right)_{x=x'} dx' \equiv \rho(x') dx'. \quad (2)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) dx = \delta(+\infty) - \delta(-\infty) = b. \quad (3)$$

これらの変位によって生じる応力が格子の復元力 F と釣り合うときに次式の PN 方程式が満足される。

$$\frac{K}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(x')}{x-x'} dx' = F(\delta(x)). \quad (4)$$

ここで、 K はエネルギー係数と呼ばれる弾性係数であり⁽¹⁵⁾、復元力をシヌソイド系の解析関数と仮定して PN 方程式の解析的な解が得られる。同様に、遠距離相互作用を除いた転位によるエネルギーは、無限小の転位が生じる弾性相互作用と、面間のミスフィットポテンシャルによって次式のように与えられる。

$$U_{\text{tot}}[\rho(x)] = U_{\text{elastic}} + U_{\text{misfit}}. \quad (5)$$

$$U_{\text{elastic}} = -\frac{K}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) \rho(x') \ln|x-x'| dx dx'. \quad (6)$$

$$U_{\text{misfit}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(\delta(x)) dx. \quad (7)$$

転位の安定構造は式 (5) のエネルギー汎関数の変分によって得られることになる。実際ミスフィットエネルギーはすべり面を挟んだ離散的な原子列の総和で与えられる。Joós と Duesbery はミスフィットポテンシャルと復元力を一般化 SF エネルギーとその勾配として PN モデルに導入し、最大復元力を用いて Peierls 応力の定式化を行った⁽¹⁶⁾。以上のように、古典 PN モデルはすべり面間のミスフィットの関数として転位に関する知見が得られるが、PN モデルから予想される Peierls 応力は実験結果と数値も異なることが知られている。これは古典 PN モデルでは、一方向に沿ったすべりを仮定してミスフィットポテンシャルをその変位成分のみの関

数で表現するためであり、部分転位などの 2 次元に広がった転位を再現できないなどの自由度の制限による。また、Joós らのモデルでは Peierls 応力が復元力の逆数で与えられる転位芯幅の指数関数で表されるため、最大復元力の精度に大きく依存する。

(2) 準離散変分 PN モデル

上記の問題に対して、Bulatov らは原子列に対して離散化された変数系を用いて三次元空間の自由度を有する準離散変分 PN (SVPN) モデルを提案した⁽¹⁷⁾。転位芯密度は隣接する原子列の局所的な勾配として $\rho_i = (\delta_i - \delta_{i-1}) / (x_i - x_{i-1})$ で与えられる。このとき、転位の弾性エネルギーとミスフィットエネルギーは離散化されたすべり変位と転位芯密度による関数の総和として、次式で与えられる。

$$U_{\text{elastic}} = \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi} \chi_{ij} [K_e(\rho_i^{(1)} \rho_j^{(1)} + \rho_i^{(2)} \rho_j^{(2)}) + K_s \rho_i^{(3)} \rho_j^{(3)}]. \quad (8)$$

$$\chi_{ij} = \frac{3}{2} \phi_{i,j} \phi_{j,j-1} + \psi_{i-1,j-1} + \psi_{i,j} - \psi_{i,j-1} - \psi_{j,i-1}.$$

$$\phi_{i,j} = x_i - x_j, \quad \psi_{i,j} = \frac{1}{2} \phi_{i,j}^2 \ln|\phi_{i,j}|$$

$$U_{\text{misfit}} = \sum_i \Delta x \gamma_{3d}(\delta_i). \quad (9)$$

ここで、 $\rho_i^{(1)} \sim \rho_i^{(3)}$ はそれぞれ、刃状、垂直、らせん成分の転位芯密度、 K_e 、 K_s は刃状転位とらせん転位のエネルギー係数、 Δx は原子列の間隔である。転位による全エネルギーは式 (8) と式 (9) の和で与えられ、転位芯の安定構造は全エネルギーを数値的に変分することで求めることができる。また、転位に外力が負荷された時の仕事を合わせた全エネルギーを変分することで、外力下の転位構造が得られるとともに、負荷応力を徐々に増加させた際に安定な解が得られなくなり、転位が運動を始めるときの最小の負荷応力が求まる。この応力は Peierls 応力に相当する。SVPN モデルは、原理的に転位線方向の自由度に分割すれば曲線転位の解析が可能であり、また式 (9) の γ_{3d} にすべり面の法線方向の変位を考慮した SF エネルギーを用いることで微小転位線素の三次元空間の自由度で解析することができる。しかしながら、このような解析は原子スケールに相当する解像度になるため PN モデルの利便性は失われる。本研究では、Mg 合金に対してすべり面法線方向の自由度にだけ緩和計算を行った一般化 SF エネルギー表面を用い、直線転位に対してすべり面上の二次元方向の自由度を考慮した転位芯構造と運動を検討した。ここで、エネルギー係数は表 1 に示す第一原理計算より求めた値を用いた。

一般化 SF エネルギー表面のサンプリング点は底面と柱面

表 1 Mg の底面および柱面 $\langle a \rangle$ 転位に対するエネルギー係数。

	底面 $\langle a \rangle$		柱面 $\langle a \rangle$	
	K_e (GPa)	K_s (GPa)	K_e (GPa)	K_s (GPa)
DFT	3.88	2.93	4.10	2.98

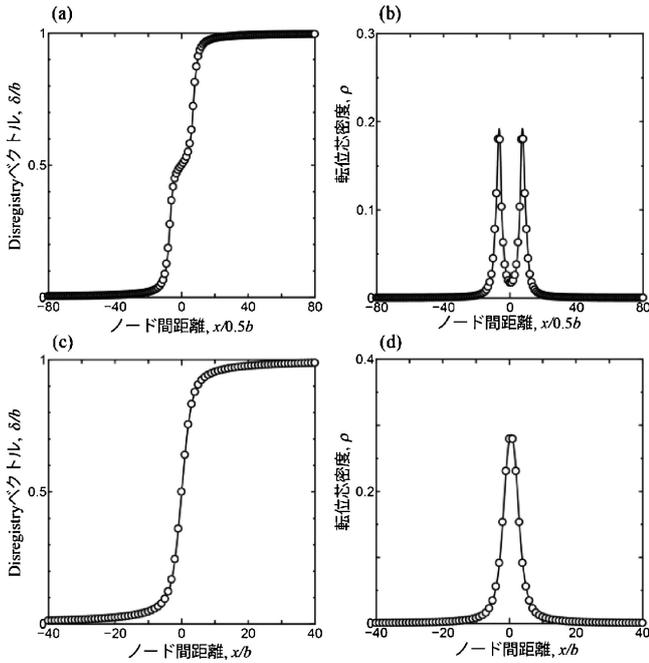


図5 格子位置に対する $[1\bar{1}20]$ 方向の格子ミスマッチ (disregistry, $\delta(x)$) と転位芯密度 ($\rho(x)$) の分布. (a), (b) 底面転位と (c), (d) 柱面転位の場合.

ともに 16×24 とし、任意の変位成分に対するエネルギー表面の勾配の解析に双三次スプライン関数を採用した. 純 Mg の底面と柱面の $\langle a \rangle$ 刃状転位に対して、図2の一般化 SF エネルギー表面を SVPN モデルに適用して得られた転位芯構造を図5に示す. 図の転位密度から底面転位と柱面転位で転位芯構造は大きく異なる. 底面転位は二つのピークを持っており、実験で観察される部分転位への分解に対応している. また、SVPN モデルから得られた底面転位と柱面転位の Peierls 応力はそれぞれ 1 MPa, 49 MPa となり、実験結果をよく再現することが確認される. 次に、合金元素による柱面すべりへの影響を検討するため、合金元素が SF エネルギーに与える影響を検討した. AZ 系 Mg 合金で用いられる Al, Zn と Y 元素が柱面のすべり面上に固溶している場合を考え、すべり面上の濃度が異なる場合の図1の矢印に沿った一般化 SF エネルギーの変化をそれぞれ図6 (a)~(c)に示す. すべり面に異種元素が存在するとき、多くの場合すべり運動の障害となるため SF エネルギーは上昇する. 本解析でも、Al と Zn ではすべり面上の濃度の増加に伴って SF エネルギーが同程度上昇することが確認される. このとき、古典 PN モデルからエネルギー勾配に関連づけられる復元力が上昇するため、Peierls 応力は上昇すると考えられる. 一方、Y がすべり面上に存在するとき、SF エネルギーが極端に低下することがわかった. このとき、Al や Zn とは逆に Peierls 応力が低下することが予測される. 本研究では、Y 添加によってもたらされる特異な一般化 SF エネルギー変化に対する転位構造への影響を詳細に評価するため、Y 固溶を考慮した一般化 SF エネルギー表面を用いて SVPN 解析を行った. 得られた転位芯構造を図7に示す. SF エネルギー

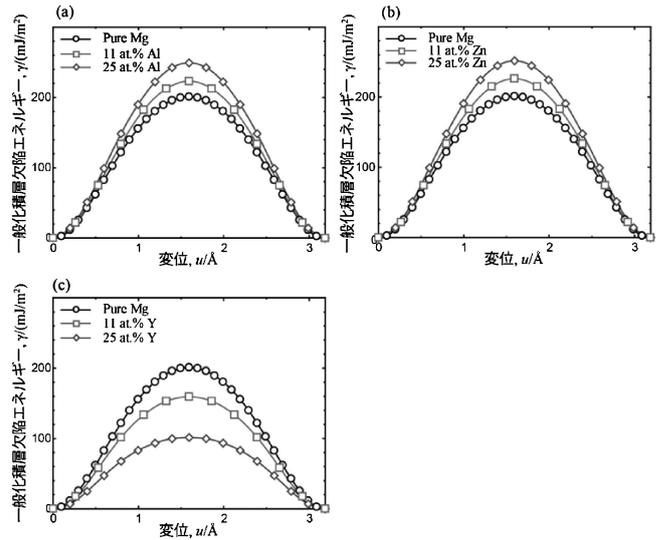


図6 合金元素添加に対する柱面の $\langle a \rangle$ 方向に沿った一般化 SF エネルギーの変化. (a) Al, (b) Zn, (c) Y 添加の場合.

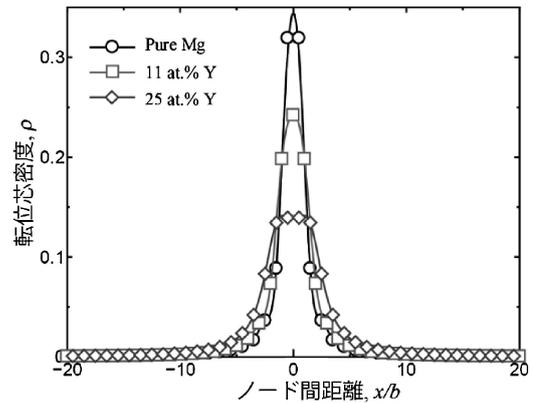


図7 SVPN モデルから得られた Y 添加による転位芯構造の変化.

一の低下に伴って、弾性ひずみを緩和するために転位芯は拡張することで転位芯構造が大きく変化し、Y 添加による SF エネルギーの低下が転位構造に有意な影響をおよぼすことが確認される. さらに、濃度が 11 at% と 25 at% で得られた Peierls 応力はそれぞれ 14 MPa と 8 MPa となり、純 Mg の柱面の場合と比べて大きく低下する傾向を示すことがわかった. これらの傾向から、Y 添加によって底面/非底面すべりの塑性異方性が低減され、延性の向上に重要な役割を果たすことが予想される⁽¹⁸⁾.

以上のように、第一原理計算によって得られた一般化 SF エネルギーを SVPN モデルに適用することで、すべり面上に広がった転位芯構造を非経験的に評価することができる. また、合金化による SF エネルギーの変化から転位芯構造や Peierls 応力を比較的低い計算コストで予測することが可能である. その一方、PN モデルは転位の物理的描像をよく再現したモデルであるが、転位の特性を SF エネルギーから決定することに起因した欠点を有している. 転位の近傍に合金

元素が分布している場合、その影響は SF エネルギーに対する寄与として評価されるため、転位の弾性場との直接的な相互作用でなくすべり運動への影響として得られる。また、SF エネルギーは合金元素を含んだ系のすべりに対する平均的な寄与として評価される。すなわち、転位と合金元素の局所的な相互作用は考慮されない。そのため、合金系への適用はあくまで傾向を予測するための方法として用いるものとする。

4. 周期転位の理論と第一原理計算

(1) 周期系の転位双極子の弾性場

合金元素が転位に及ぼす影響は、転位と合金元素との間の弾性相互作用と化学的相互作用によってもたらされる。近年、マルチコアによる高性能な計算処理能力を持つ計算機環境が研究室レベルで実現できるようになり、第一原理計算を用いて格子欠陥を直接計算することが可能になっている。空孔、不純物クラスター、粒界構造などの格子欠陥に対する第一原理計算が行われ、実験によって求めることが困難な様々な特性に対して多くの知見が得られている。その一方、平面波基底を用いた第一原理バンド計算では周期境界条件が課され、欠陥構造が生じる弾性場を注意深く検討する必要がある。空孔やクラスターによるミスフィットひずみによる応力は距離 r に対して $1/r^3$ で減衰し、粒界構造が生じる応力は数原子層程度の局所的なものであることが知られていることから、数百原子程度のモデルでサイズの影響は収束し、欠陥構造による特性を首尾良く再現することができる。一方、孤立転位の弾性場は r に反比例して減衰する長距離応力場を持ったため⁽¹⁹⁾、原子モデルで孤立転位を扱うことはサイズの制限から困難である。そこで、バンド計算による転位の取り扱いには周期境界中に存在する転位双極子を考える。周期境界中の転位の場は、孤立転位の場を用いた周期的に存在するイメージ双極子の重ね合わせや⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、転位配置を周期関数で表すことができる場合 Fourier 展開によって表すことができる⁽²²⁾⁽²³⁾。後者の方法を用いて、転位の周期的な分布によって生じるひずみ場を Fourier 展開によって次式の様に表示す。

$$\underline{\underline{\Delta}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \underline{\underline{\tilde{\Delta}}}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}). \quad (10)$$

ここで、 $\underline{\underline{\Delta}}(\mathbf{r})$ は \mathbf{r} におけるひずみテンソル、 \mathbf{G} は逆格子ベクトル、 $\underline{\underline{\tilde{\Delta}}}(\mathbf{G})$ はひずみテンソルに関する Fourier 係数である。転位に沿った方向の単位長さ当りの弾性エネルギーは $\underline{\underline{\tilde{\Delta}}}(\mathbf{G})$ に関して次式で与えられる。

$$W_c = \frac{1}{2} A_c c_{ijkl} \sum_{\mathbf{G}} \underline{\underline{\tilde{\Delta}}}_{ij}(\mathbf{G}) \underline{\underline{\tilde{\Delta}}}_{kl}^*(\mathbf{G}). \quad (11)$$

ここで、 A_c は転位双極子を含む単位領域の面積、 c_{ijkl} は弾性係数である。ひずみ場は、転位によって課されるトポロジカルな制約条件下で全弾性エネルギーを最小化するように選ばれる。

本研究では、六方晶金属に対する Burgers ベクトル $a/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ のらせん転位を対象とし、 z 軸を Burgers ベクトルの方向、 x 軸を $[0001]$ 、 y 軸を $[\bar{1}\bar{1}00]$ または $[\bar{1}\bar{1}01]$ 方向とし

た。図 8 (a) に示すように、転位は x, y 軸方向に単位格子を 12×6 並べた 288 原子を持つスーパーセル内に双極子と四重極子として挿入される。転位芯半径を $b/4$ とし、転位芯近傍の特異場の δ 関数を Gaussian 関数を用いて smearing すると、 $N_G = 40$ で十分収束することが確認された。このとき、双極子と四重極子配置によるひずみ場は図 8 (b) に示すように周期的であることが確認される。次に、ある位置における周期的な変位場は、実空間上の基準点からのひずみ場の双極子間の特異場を横切らないパスを用いた経路積分によって得られる。

$$u_j(\mathbf{r}_b) = u_j(\mathbf{r}_a) + \int_{\text{path}_{a \rightarrow b}} dl_k \Delta_{kj}. \quad (12)$$

式(12)から図 8 (b) に対して得られた z 方向の変位場 u_z の分布を図 8 (c) に示す。ここで、 x 方向に 128、 y 方向に 72 のサンプリング点を用いて数値的に経路積分を行った。図 8 (c) かららせん転位の拘束条件が満たされることが確認できる。また、 u_z は y 方向に対して周期的でなく、線形的に変位が増加する繰り返し境界であることがわかる。最後に、双極子と四重極子配置の弾性エネルギーの寄与を式(11)を用いて評価した。Mg に対する弾性係数 $c_{11} = 62.4$, $c_{33} = 70.9$, $c_{12} = 22.0$, $c_{13} = 21.9$, $c_{44} = 11.7$ GPa を用いて得られた転位の相対位置に関する弾性エネルギー変化を図 9 に示す。双極子配置は四重極子配置に比べて転位が相対的に移動する際のエネルギー変化が大きい。これは、平衡位置からわずかな変位に対しても配置による弾性エネルギー寄与が大きいことを示している。そのため、転位の解析には転位移動による弾性エネルギー

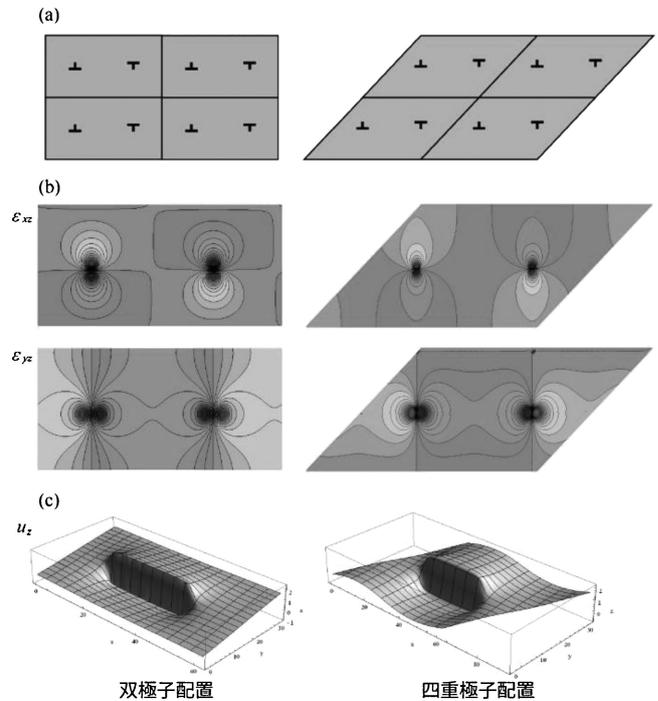


図 8 周期系の転位構造の模式図。(a) スーパーセル内の転位双極子と四重極子配置。(b) 双極子と四重極子配置に対する ϵ_{xz} 成分と ϵ_{yz} 成分のひずみ分布。(c) 双極子と四重極子配置に対する z 方向の変位分布。(オンラインカラー)

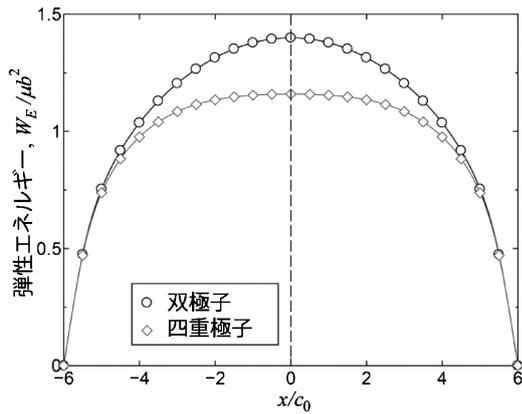


図9 双極子と四重極子配置の転位の相対位置に対する弾性エネルギー変化.

ギー寄与を小さくするために、一般に四重極子配置が用いられる。以上の弾性場に対する検討により、四重極子配置のユニットセルの各原子位置に対して、変位場の解を与えたものを初期構造として与え、第一原理計算を行った。

(2) 転位の第一原理計算と合金元素の影響

HCP 金属の Mg, Ti, Zr に対して、4.(1)で得られた転位モデルを用いて、第一原理計算により構造緩和を行った結果を図10に示す。ここで、構造緩和は共役勾配法によりエネルギー勾配が 0.005 eV/\AA 以下になるまで行った際の転位構造を Differential displacement (DD) ベクトル⁽²⁴⁾を用いて示している。HCP 金属に対する転位芯構造は c/a によって異なることが知られている。第一原理計算の結果からも、 $c/a = 1.614$ と理想比に近い Mg では底面の積層欠陥エネルギーが非常に低いことを反映して、底面上に大きく拡張した構造が最も安定であることが確認できる。Ti と Zr はそれぞれ $c/a = 1.581$ と 1.599 と非常に近い c/a 比を持ち、柱面上を運動する転位が最も安定と考えられてきた。しかしながら、本解析では Zr が従来の知見と同様に柱面上に広がっているものの、Ti では $(1\bar{1}01)$ 錐面に拡張した特異な転位芯構造が安定であることがわかった。近年、このような転位芯構造の違いが Ti と Zr の変形機構の違いに影響を与えることが指摘されており⁽²⁵⁾、第一原理計算に基づく転位芯構造の解析は重要な役割を果たしている。

本稿では、Mg 合金に対する転位運動について詳細に述べる。図10の純 Mg の $\langle a \rangle$ らせん転位が、底面、柱面、錐面を運動する際のエネルギー変化について検討を行った。ここで、それぞれの面を移動したと仮定して得られた安定配置を終状態として、11レプリカイメージによる NEB 計算によってエネルギー変化と遷移状態を求めた。NEB 解析から得られたエネルギー変化と柱面上を移動する転位芯構造の変化をそれぞれ図11(a)と(b)に示す。底面上の転位の移動のエネルギー障壁は非常に小さく、底面転位が極端に運動する実験結果とよく一致する。また、柱面と錐面上を転位が運動する際には底面に対して数十倍もの大きなエネルギー障壁を越える必要があり、Mg の構造に起因した塑性異方性の要因とな

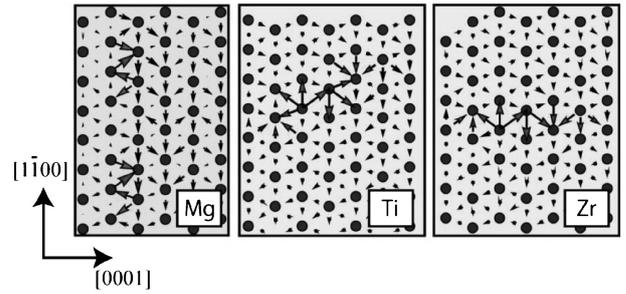


図10 HCP Mg, Ti, Zr に対する第一原理計算から得られた $\langle a \rangle$ 転位の安定構造。(オンラインカラー)

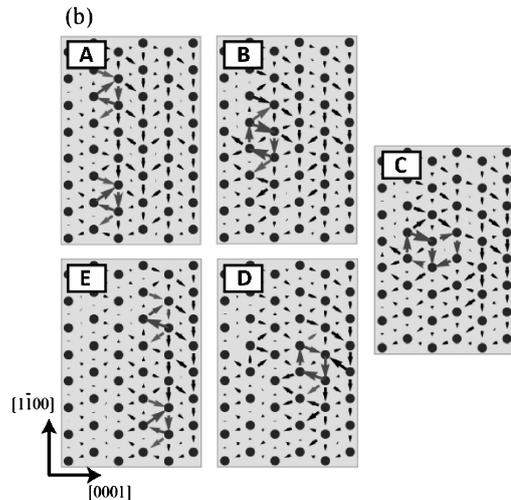
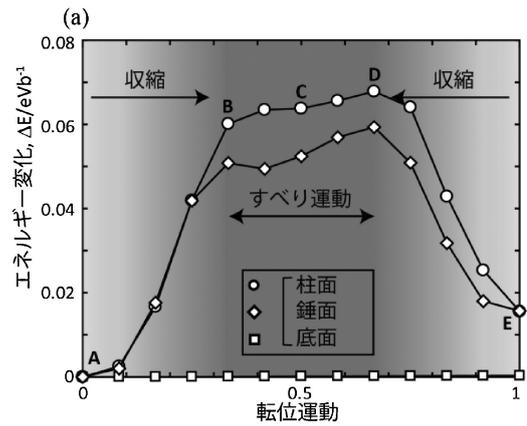


図11 純 Mg の底面、柱面、錐面上を運動する転位の (a) エネルギー変化と (b) 柱面上を転位が移動する際の転位芯構造の変化。(オンラインカラー)

ることが確認される。そこで、柱面上の転位の移動に着目し、最小エネルギー経路上の一部の転位の様子を DD マップを用いて示した。遷移状態の転位芯構造から、底面に拡張した転位が柱面上を運動する際には転位が収縮し、交差すべりを生じる必要があることがわかる。さらに、移動に必要なエネルギーの大部分が拡張した転位の収縮に要する一方、一端収縮した転位が非底面を運動する際のエネルギー障壁はそれに比べて十分小さいことがわかった。

図11の始状態と終状態では転位芯構造は全く同じである

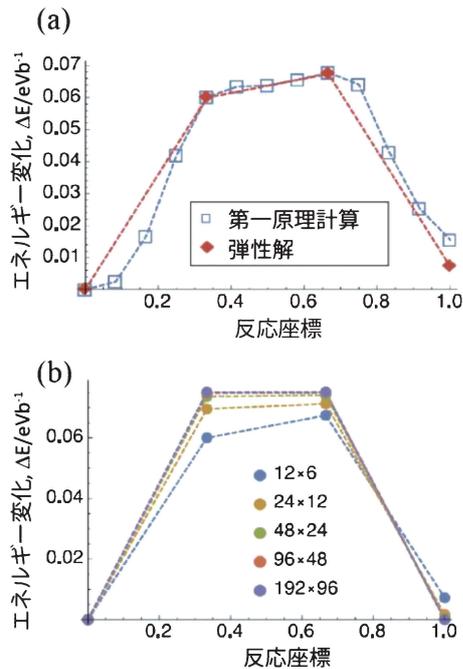


図12 純Mgの柱面上を運動する転位のエネルギー変化。(a)第一原理計算による結果と弾性エネルギーと積層欠陥エネルギーを考慮した解析解の比較。(c)解析解から得られるスーパーセルサイズの依存性。

が、0.018 eVのエネルギーの違いが生じている。この違いは図9で示した転位の相対位置の変化とy軸に沿ったz方向の線形変位による弾性エネルギー寄与に相当し、部分転位への拡張によってその影響が大きくなっている。この拡張した転位と収縮した転位において、第一原理計算と弾性論によるエネルギーを比較したものを図12(a)に示す。部分転位の収縮のエネルギーは弾性解と積層欠陥エネルギーによって正確に記述されるとともに、第一原理計算のスーパーセルの大きさによって周期境界中の弾性エネルギーの寄与が大きく影響することが確認される。転位の移動を考慮した場合のエネルギー変化に対するスーパーセルのサイズ依存性は図12(b)のように予想することができ、部分転位に拡張するMgでは特に大きいことがわかった。なお、相対位置を変えない転位運動のエネルギー変化が得られれば上記を考慮する必要はないが、合金元素が含まれる場合などでは相対位置をそろえることが困難であるため弾性エネルギーの寄与を評価する必要がある。

転位芯構造を決定する要因を検討するため、転位芯を構成するMg原子の電子状態を詳細に検討した。拡張転位の積層欠陥部と収縮した転位の転位芯近傍のMg原子の部分電子密度と局所状態密度をそれぞれ図13(a)と(b)および図13(c)と(d)に示す。その結果、純Mgにおいても、転位構造によって電子状態がわずかに異なることがわかった。大きく拡張した転位では電子状態は完全結晶中のものと大きな変化がないが、収縮した転位ではFermi準位近傍のp軌道で局所的に大きな変化が生じている。次に、合金元素による電子状態について、完全結晶中に合金元素が添加されたときの第

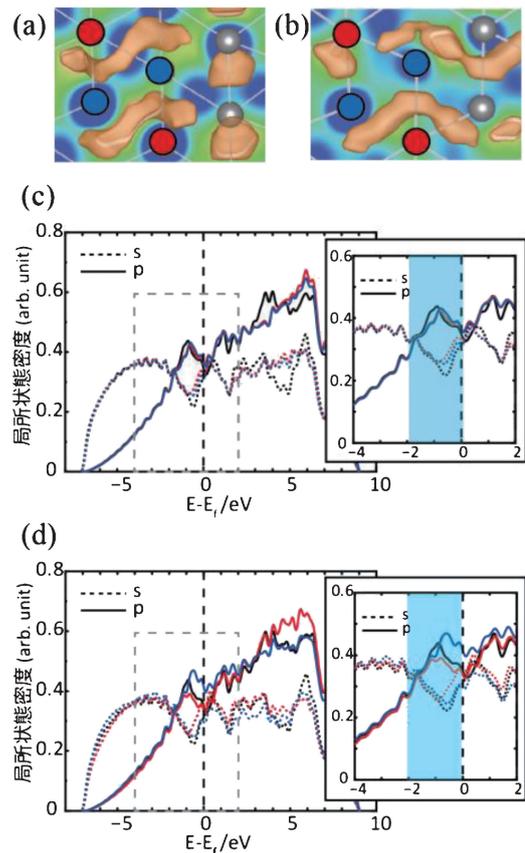


図13 純Mgの転位芯を構成するMg原子の部分電子密度と局所状態密度。(a)拡張転位の積層欠陥と(b)収縮した転位の-2~0 eVのエネルギーにある部分電子密度。(c)積層欠陥部と(d)収縮した転位の局所状態密度。黒は無欠陥のMg原子、赤と青はそれぞれ(a)と(b)のMg原子の色付けと対応する。

一、第二近接に存在するMg原子のs, p軌道と合金元素のd軌道の部分状態密度を評価した結果をそれぞれ図14(b), (c)に示す。AlとZn近傍のMg原子は電子状態に大きな変化を生じない一方、YやTiではFermi準位近傍のp軌道が変化することがわかった。同様の傾向が、CaやZrについても観察された。この状態は、図13(d)の転位が収縮した状態のMgの電子状態に類似しており、合金元素によってMgの欠陥構造の局所的な安定性に変化が生じる可能性を示唆している。合金元素がMg中に固溶するとき、Fermi準位近傍でAlやZnはd軌道の状態は存在しないか非常に少ないが、Y, Ca, Ti, Zrは近い傾向を示し、Fermi準位近傍に多くの状態が存在する。このことから、これらの合金元素はMgとの間にp-d軌道間の混成を生じMgの状態に大きな影響を与えると考えられる。Mg中でd軌道の状態が異なるAlとYを例に、実際に転位近傍に固溶した場合の転位芯構造と電子密度を図15に示す。Alでは図14(b)が示すようにMgとの電子的な相互作用は見られず、その結果Alが転位のごく近傍に存在しても純Mgの場合と同様に拡張転位として存在する。一方で、Yでは周囲のMg原子の電子構造を大きく変化させ、拡張していた転位は収縮した状態に変化する

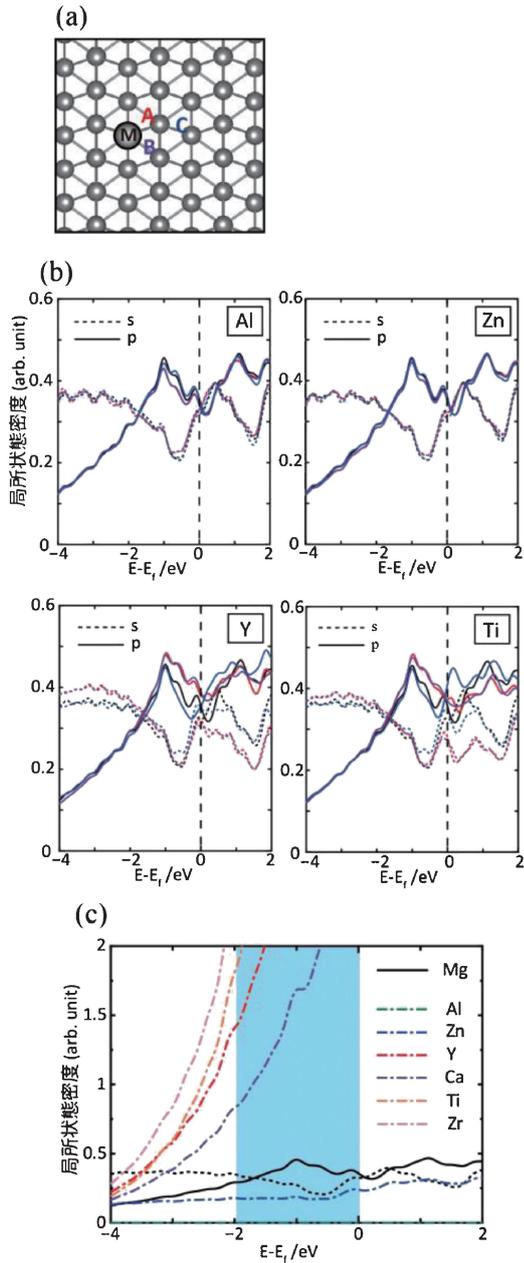


図14 Mg中に合金元素が固溶した状態の局所状態密度。(a)合金元素と近傍のMg原子。(b)合金元素近傍のMgに対するs, p軌道。それぞれの色は(a)の位置のMg原子に対応する。(c)Mg中に固溶した合金元素のd軌道。

ことが確認された。これにより、Yなどの一部の合金元素ではMgの電子状態を変化させ、拡張転位よりも収縮した転位が安定になる効果を生じることが予想される。最後に、図11の純Mgと同様の解析を行い、Yが固溶した場合の転位運動の移動エネルギーと遷移状態を図16に示す。純Mgにおける転位の非底面運動から予想されるように、収縮した転位の運動のエネルギー障壁は小さいため、Y添加によって収縮した転位の柱面への運動は純Mgのものに比べて大きく低下することがわかった。以上の解析から、Y元素近傍で拡張転位が収縮して交差すべりに必要なエネルギーを低減することにより、柱面などの非底面すべりを生じやすくす

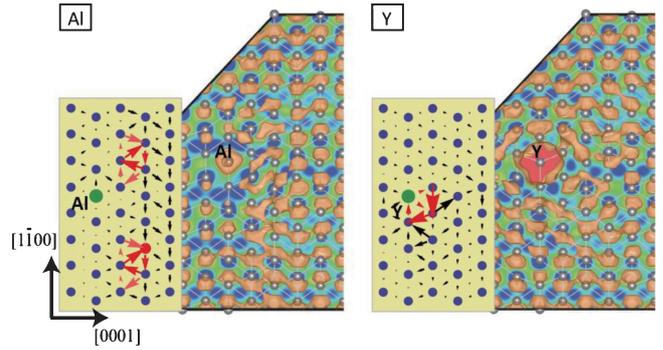


図15 転位芯近傍にAlとYが存在する場合の転位芯構造のDDベクトルと電子密度分布。

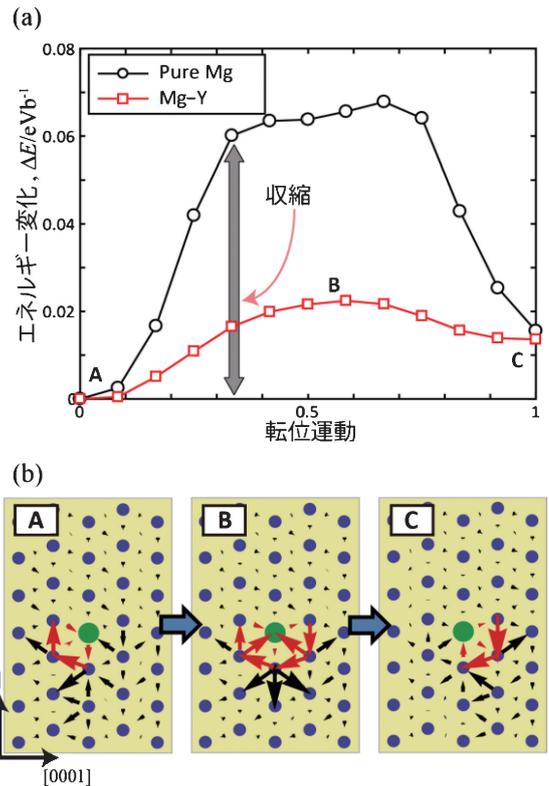


図16 転位芯近傍にYが存在する場合に転位が柱面上を運動する際の(a)エネルギー変化と(b)移動過程の転位芯構造の変化。

る効果を生じることが確認された。その結果、底面と非底面の塑性変形の異方性が低減し、延性が向上する要因となることが明らかになった⁽²⁶⁾。Mgの底面すべり以外の塑性変形の素過程として、 $\langle c+a \rangle$ 転位の運動についても第一原理計算によって詳細なすべり運動が明らかになっており⁽²⁷⁾、Mg合金の脆性破壊の要因となる双晶変形に対しても、実験と第一原理計算との連携によって一部の元素の固溶によって界面強化がなされることが確認されている⁽²⁸⁾。以上のように、電子状態に基づく解析によって合金元素がもたらす機械特性への影響を体系的に評価することが可能になり、希土類元素などの希少元素を用いない元素戦略に基づく合金設計への応用が期待される。

