計算科学を用いたマグネシウムの合金設計・変形・組織形成研究の最前線



1. 緒 言

従来の金属材料の中でマグネシウム(Mg)合金は最も軽量 であるため,自動車や鉄道車両,航空機の部材をMg合金 で置き換えることができれば,燃費を改善する上で効果的で ある.しかし六方晶金属の特色として,結晶の底面と非底面 の間で臨界分解せん断強さ(CRSS=Critical Resolved Shear Strength)に大きな差があるため,低温および室温での成形 性が悪い⁽¹⁾⁻⁽³⁾という問題がある.

成形性を向上させるためのよく知られている方法の1つ は、集合組織制御(texture control)すなわち底面の分布状態 を制御することである.もう1つの方法は非底面転位すべ りを活性化させるために、合金元素として他の元素を微量添 加することである.希土類(RE=Rare Earth)元素の添加は 成形性の改善だけでなく、鍛造や押出など展伸加工に必要な 温度の低下をもたらす.例えば Mg-RE 系合金は大きな延性 を示し⁽⁴⁾⁻⁽¹²⁾, Mg-Ce 合金は冷間圧延を行ってもクラック などの欠陥が導入されないことが知られている⁽¹³⁾.これら の特性は微細組織観察によると、非底面転位すべりの活性化 に関連していると報告されている⁽⁴⁾⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾.第一原理計算 による最近の研究では、RE 元素を添加すると非底面の CRSS が減少し、非底面転位すべりが促進されることが指摘 されている⁽⁴⁾⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾.K, Na, Ca, Zr などの他の元素も、RE 元素と同じ役割を果たす可能性が示されている⁽¹⁸⁾.

最近筆者らは計算科学と実験の協調により,Mg 合金の変 形挙動に及ぼす合金元素の影響について系統的な調査を行っ た⁽²¹⁾.第一原理計算により非底面すべりの一つである柱面 すべりの CRSS を低減する合金元素を検討した後,実験的 にこれらの合金元素の添加による変形能および微細組織変化 への影響を調べた.本稿では,その計算部分についての概要 を紹介する.

2. 計算方法

Hcp Mg 結晶中の非底面の一つである柱面に対し,原子面 を 2 次元的にすべらせたときのエネルギー変化すなわち一 般化積層欠陥(GSF = Generalized Stacking Fault)エネルギ ーに対する元素添加の影響を,Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)⁽²²⁾⁽²³⁾を用いて第一原理から計算した. Perdew, Burke, Ernzerhof⁽²⁴⁾の一般化勾配近似を用いた Projector – Augmented Wave (PAW)法⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾を用いた. Methfessel–Paxton スメアリング法の幅は 0.2 eV,平面波基 底関数のカットオフエネルギーは 350 eV とした. Gd, Ce お よび Mn 元素を含む系については,強磁性配置のスピン分 極計算を行った.

柱面の GSF エネルギー計算のための単位セルを図1に示 す. このセルの3つの結晶学的方向および長さは,[1120] (0.319 nm),[0001] (0.519 nm)および[1100] (3.813 nm)で ある. このセルは, 18原子層からなるスラブと,[1100]方 向に沿って約1.5 nm の幅を有する真空領域を含む. 柱面の 原子層には, 0.092 nm と 0.184 nm の2つの間隔幅があるが, GSF 計算のためのすべり面は,図1に示すようにスラブの 中心付近の広い方の原子面間隔の領域内に設定した. k 点メ ッシュには, 13×8×1 Monkhorst-Pack サンプリングを用 いた. GSF 計算では,セルの大きさと形状は固定されてお り,原子位置はすべり面に平行な方向には固定するが,すべ り面に垂直な方向には緩和した.

図1に示すように、GSF エネルギーとそこから導かれる パイエルス応力(σ_P)に対するY 添加の影響は、柱面のすべ り面に隣接するMg 原子層の原子1つをY 原子で置換する ことによって調べることができる.GSF エネルギーに対す るY 添加効果の濃度依存性を評価するため、柱面に沿った 単位セルのサイズとして[1120]/3 および[0001]軸ベクトル の方向について2×1, 2×2, 3×3とし、Y 原子による置換は すべり面に隣接する1つのMg 原子に限定した.これら2× 1, 2×2 および3×3 セルのすべり面に隣接する1原子層内

* 日本原子力研究開発機構システム計算科学センター・研究主幹(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4)

First-principles Study on the Slip Behavior of Magnesium Alloys; Masatake Yamaguchi (Center for Computational Science and e-Systems, Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Ibaraki)

Keywords: magnesium alloys, solute atom, first-principles calculations, mechanical properties, generalized stacking fault energy, prismatic slip 2017年4月26日受理[doi:10.2320/materia.56.480]

でのY原子の濃度は50,25および11%となり,ここではY =50%,Y=25%,Y=11%と示す.Mgに固溶できる他の合 金元素⁽²⁷⁾の影響も,同じモデルを使用して計算した.

計算された GSF エネルギーマップから、絶対零度における CRSS に対応するパイエルス応力($\sigma_{\rm P}$)を理論的に推定するには、次のようにする. Joos and Duesbery⁽²⁸⁾は、GSF エネルギーマップから $\sigma_{\rm P}$ を計算するための理論式を提案している. その式は、GSF エネルギーマップ上のスリップ方向の最小エネルギー経路にそって得られる最大復元力($\tau_{\rm max}$)、バーガースベクトルの長さ($b_{\rm v}$)、スリップ方向に沿った層間距離a'、およびエネルギー係数 $K^{(29)}$ を必要とする.

$$\sigma_{\rm P} = \frac{Kb_{\rm v}}{a'} \exp\left(-\frac{Kb_{\rm v}}{2a'\tau_{\rm max}}\right) \tag{1}$$

バーガースベクトルが[1120]/3 である柱面上の刃状転位 については, hcp Mgの弾性定数(実験)からエネルギー係



 図1 Hcp Mg 柱面上の GSF エネルギーマップ計算の ためのユニットセルモデリング.このセルは 2× 1 セル(Y=50%)の場合であり,hcp Mg 結晶単 位格子の a および c 軸ベクトルの長さにそれぞれ 2 および1を掛けた長さの軸で柱面が構成されて いる.(文献(21)の Fig.1より転載)(オンラインカラ ー).

数K(=26.4 GPa)を計算し⁽³⁰⁾, b_v にはhcp Mgの格子定数(0.318 nm)をとった.

我々の目的は、hcp Mgの柱面すべりに対して軟化効果 をもつ溶質元素の候補を迅速に見つけることである.この目 的のため、先行する文献で報告されている方法よりも上で述 べた単純な方法を選択した.Yasiら⁽¹⁸⁾は、GSFエネルギー 表面上の限られた数の点上において、溶質元素の添加による エネルギー変化を計算し、次いでこれらのエネルギーを彼ら のモデル化のパラメータとして使用した.一方我々は、溶質 元素を添加した完全なGSF表面を計算し、Joosと Duesberyによって提案された式から σ_P を推定するため に、使用される最小エネルギー経路に沿った最大復元力 (τ_{max})を計算した.

3. 合金元素選択のための材料設計

Hcp Mg 結晶中の柱面すべり面に隣接する原子層における Y 原子の存在は, a([1120]/3)方向のすべりに対して顕著な改善をもたらす. 図2 に示すように, GSF エネルギーマップの全体的な傾向は, Y の置換とその濃度の増加によって大きく変化することが明らかである.特に Y=50%の場合, a([1120]/3)方向のエネルギー障壁はほとんど消失することが分かる.対照的に, c([0001])およびa+cの方向のすべりは, Y の置換によって抑制される傾向にある.

a([1120]/3) 方向の柱面すべりに対する Y の促進効果は,a([1120]/3) 軸に沿った一次元エネルギー障壁を示す図 3 においてさらに正確に示される. Y=50%の場合,エネルギー障壁はほとんど消える.このエネルギー障壁の微分曲線を図4 に示す.これは復元力と呼ばれ,その最大値は最大復元力 $(<math>\tau_{max}$)と呼ばれる.これは,式(1)から得られるパイエルス 応力(σ_P)の推定に使用される.これらの結果は,すべり面 に隣接する Mg 原子を Y 原子で置換することによって, a ([1120]/3) 方向の柱面すべりが強く促進されることを示し ている.Y 原子の添加による $\tau_{max} \ge \sigma_P$ の変化は,以下のと おりである.(τ_{max}, σ_P)は, Y=0%のとき(2.2 GPa, 67 MPa), Y=11%のとき(1.7 GPa, 11 MPa), Y=25%のとき (1.2 GPa, 0.3 MPa), Y=50%のとき(0.2 GPa, 0.0 MPa) と



図2 (a)純粋な Hcp Mg(Y=0%)の場合の柱面の GSF エネルギーマップの計算結果. 柱面に隣接する原子層の Mg 原子の1つが(b)Y=11%, (c)Y=25%および(d)Y=50%の濃度でY原子に置換されている. (文献(21) のFig. 2より転載)(オンラインカラー).



図3 Hcp Mg 柱面の図2に示す2次元GSF エネルギ ーマップにおける, a 軸に沿った1次元のエネル ギー障壁.(文献(21)のFig.3より転載)(オンライン カラー).



図4 1次元 GSF エネルギー(図3)の微分値として計算された復元力 τ. 最大値は最大復元力 τ_{max} と呼ばれる.(文献(21)の Fig. 4 より転載)(オンラインカラー).

なった. τ_{max} の減少は, Y=11%の場合にわずか10-15%であるが, σ_{P} は60-70%減少する. これは式(1)に見られるように, τ_{max} に対する σ_{P} の指数関数的な依存性に起因する.

Y 元素と同様の効果を持つ他の元素を,以下のように探索した.図2,3 および4のY=50%の場合と同様の計算を, YをX=Li, Caなどの他の元素Xで置換することによって 実行した.すべり面に隣接する原子層におけるX原子の濃度は現実にはありえないほど高い(50%)ものの,それは重要な問題ではない.なぜなら我々の目的は,添加元素ごとに正確なパイエルス応力(σ_P)の値を計算することではなく, 多くの溶質元素の中から柱面すべり促進効果をもつ元素を素早く見つけることだからである.これらの元素に対して計算された σ_P は図5にまとめられており,これらはPaulingの 電気陰性度⁽³¹⁾およびClementiら⁽³²⁾による理論原子半径に対して整理され,プロットされている.

図5に示すように, Ca, Ce, Gd, Sc, Sr および Zr ならびに Yの元素は, 純 Mg と比較してパイエルス応力(*o*_P)の著し



図5 各種添加元素のX = 50%の場合のパイエルス応 力 σ_{P} (MPa)の計算結果. 点線は Mg の原子半径 と電気陰性度の位置を示す. 破線で囲まれた領 域中の添加元素において,柱面すべりが強く促 進されることが示唆される. (文献(21)のFig.5よ り転載)(オンラインカラー).

い低下をもたらすことが見出される. これらの元素は, Mg と同様の電気陰性度を持つため周囲の Mg 原子と金属的な 結合を形成すると考えられ,一方で Mg に比べて原子半径 が大きいために柱面間の層間距離を広げる傾向を持つと考え られる. これらの理由から, Ca, Ce, Gd, Sc, Sr および Zr が,我々の計算において Y の場合と同様に Mg-X 合金にお いて高い変形能をもたらすと考える. 後に実験的に示された が,Zr を除いて(X=)Ca, Ce, Gd, Sc および Sr を添加する と, Mg-Y 合金の場合と同様に Mg-X 合金の変形能が高く なった⁽²¹⁾.

一方、図5に示す Li, Mn, Zn, Al, Sn, Bi, Ag, Pb などの元 素は、Mg に大きな変形能を生じさせない. Pb はパイエル ス応力(σ_P)を低下させるが、Pb の電気陰性度は Mg のそれ とは大きく異なり、Mg から Pb への電子移動が大きいと考 えられ、金属結合よりもイオン結合が生じる可能性がある. 図5 で観察されたように比較的小さい σ_P を与える Bi につ いても、実験的には高い変形能は見られなかった⁽²¹⁾. これ らの結果は、高い変形能を実現するために適切な合金元素を Mg に導入するための簡単なガイドラインを提供する. つま り候補元素としては、Y と同様の電気陰性度を有し、Mg よ りも大きな原子半径を有する元素ということになった.

4. 結 言

第一原理計算により特定の結晶面をすべらせたときの障壁 エネルギーを計算し、それに対する添加元素の影響を調べる ことで、Mg合金の成形性に対する添加元素の影響を見積も った.予測した結果(パイエルス応力変化)を添加元素の原子 半径と電気陰性度で整理することで、成形性を改善する元素 を絞り込めることを示し、後に実験的にも確認された⁽²¹⁾.

材料の伸びを決定する物理・化学・材料力学的要因は複雜 であり未解明の部分が多い.今回の計算は,その多種多様な 要因の中のごく一部しか捉えていないため,予測が成功した のは多分に偶然の賜物かもしれない.しかしながらより良い 材料を見つけるためには,計算が役立つことを示唆する一例 と信じたい.最後に私事で恐縮ですが,筆者は「物質設計」 という言葉に惹かれて大学院から第一原理計算を始めたの で,本稿の結果を大変感慨深く思っています.

本研究は、トヨタ自動車株式会社との共同研究「構造用六 方晶金属の機械的性質における計算科学的研究」(H23-H27) の助成を受けて行われました.染川英俊博士,向井敏司教 授,都留智仁博士,板倉充洋博士,蕪木英雄博士を始め,多 くの方々からの協力と有益な助言をいただきました.ここに 深く感謝申し上げます.

文 献

- (1) H. Yoshinaga and R. Horiuchi: Trans. JIM, 4(1963), 1-8.
- (2) R. E. Reed–Hill and W. D. Robertson: Acta Metal., 5 (1957), 717–727.
- (3) W. F. Sheely and R. R. Nash: Trans. Metall. Soc. AIME., 218 (1960), 416–423.
- (4) S. Sandlobes, Z. Pei, M. Friak, J. F. Zhu, F. Wang, S. Zaefferer, D. Raabe and J. Neugebauer: Acta Mater., 70 (2014), 92–104.
- (5) D. H. Kang, D. W. Kim, S. Kim, G. T. Bae, K. H. Kim and N. J. Kim: Scripta Mater., 61 (2009), 768–771.
- (6) H. Somekawa, Y. Osawa, A. Singh, K. Washio, A. Kato and T. Mukai: Mater. Trans., 55 (2014), 182–187.
- (7) S. Sandlobes, S. Zaefferer, I. Schestakow, S. Yi and R. G. Martinez: Acta Mater., 59(2011), 429–439.
- (8) N. Stanford, D. Atwell, A. Beer, C. Davies and M. R. Barnett: Scripta Mater., 59 (2008), 772–775.
- (9) S. R. Agnew, M. H. Yoo and C. N. Tome: Acta Mater., 49 (2001), 4277–4289.
- (10) I. J. Beyerlenin and L. S. Toth: Prog. Mater. Sci., 54(2009), 427–510.
- (11) K. Hantzsche, J. Bohlen, J. Wendth, K. U. Kainer, S. B. Yi and D. Letzing: Scripta Mater., 63 (2010), 725–730.
- (12) J. Hirsch and T. Al-Samman: Acta Mater., **61**(2013), 818–843.
- (13) S. L. Couling, J. F. Pashak and L. Sturkey: Trans. ASM, 51 (1959), 94–107.
- (14) Y. Chino, K. Kimura and M. Mabuchi: Mater. Sci. Eng. A, 486

(2008), 481-488.

- (15) S. Sandlobes, M. Friak, S. Zaefferer, A. Dick, S. Yi, D. Letzing, Z. Pei, J. F. Zhu, J. Neugebauer and D. Raabe: Acta Mater., 60 (2012), 3011–3021.
- (16) J. Bohlen, M. R. Nurnberg, J. W. Senn, D. Letzig and S. R. Agnew: Acta Mater., 55 (2007), 2101–2112.
- (17) T. Tsuru, Y. Udagawa, M. Yamaguchi, M. Itakura, H. Kaburaki and Y. Kaji: J. Phys. Cond. Mater., 25 (2013), 022202.
- (18) J. A. Yasi, L. G. Hector Jr. and D. R. Trinkle: Acta Mater., 60 (2012), 2350–2358.
- (19) M. Muzyk, Z. Pakiela and K. J. Kurzydlowski: Scripta Mater., 66(2012), 219–222.
- (20) L. Wen, P. Chen, Z. F. Tong, B. Y. Tang, L. M. Peng and W. J. Ding: Eur. Phys. J. B, 72 (2009), 397–403.
- (21) H. Somekawa, M. Yamaguchi, Y. Osawa, A. Singh, M. Itakura, T. Tsuru and T. Mukai: Philos. Mag., 95 (2015), 869–885.
- (22) G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B, 47(1993), 558–561.
- (23) G. Kresse and J. Furthmuller: Phys. Rev. B, 54 (1996), 11169– 11186.
- (24) J. P. Perdew, K. Burke and M. P. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett., 77 (1996), 3865–3868.
- (25) G. Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B, **59**(1999), 1758–1775.
- (26) P. E. Bloechel: Phys. Rev. B, **50**(1994), 17953–17979.
- (27) T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., ASM International Materials Park, OH, (1990).
- (28) B. Joos and M. S. Duesbery: Phys. Rev. Lett., 78(1997), 266– 269.
- (29) A. J. E. Foreman: Acta Metall., 3(1955), 322–330.
- (30) S. Eros and C. S. Smith: Acta Metall., 9(1961), 14-22.
- (31) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, (1960).
- (32) E. Clementi, D. L. Raimondi and W. P. J. Reinhardt: J. Chem. Phys., 47(1967), 1300–1307.

