

# 第一原理計算によるマグネシウム合金の すべり変形挙動評価

山口 正 剛\*

## 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<sup>(1)-(3)</sup>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<sup>(4)-(12)</sup>、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<sup>(13)</sup>。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<sup>(4)(14)-(16)</sup>。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<sup>(4)(17)-(20)</sup>。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<sup>(18)</sup>。

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<sup>(21)</sup>。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)<sup>(22)(23)</sup>を用いて第一原理から計算した。Perdew, Burke, Ernzerhof<sup>(24)</sup>の一般化勾配近似を用いたProjector-Augmented Wave (PAW)法<sup>(25)(26)</sup>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、 $[11\bar{2}0]$  (0.319 nm)、 $[0001]$  (0.519 nm) および  $[\bar{1}100]$  (3.813 nm) である。このセルは、18原子層からなるスラブと、 $[\bar{1}100]$  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、 $13 \times 8 \times 1$  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( $\sigma_p$ )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  $[11\bar{2}0]/3$  および  $[0001]$  軸ベクトルの方向について  $2 \times 1$ ,  $2 \times 2$ ,  $3 \times 3$  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  $2 \times 1$ ,  $2 \times 2$  および  $3 \times 3$  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<sup>(27)</sup>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( $\sigma_P$ )を理論的に推定するには, 次のようにする. Joos and Duesbery<sup>(28)</sup>は, GSF エネルギーマップから  $\sigma_P$  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( $\tau_{max}$ ), バーガースベクトルの長さ( $b_v$ ), 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  $K$ <sup>(29)</sup>を必要とする.

$$\sigma_P = \frac{Kb_v}{a'} \exp\left(-\frac{Kb_v}{2a'\tau_{max}}\right) \quad (1)$$

バーガースベクトルが $[11\bar{2}0]/3$ 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

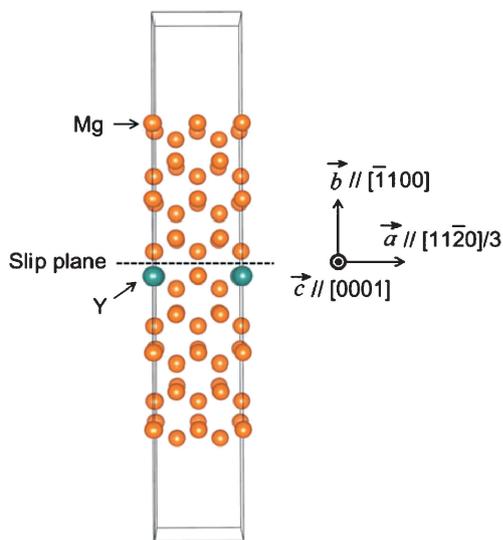


図1 Hcp Mg 柱面上の GSF エネルギーマップ計算のためのユニットセルモデリング. このセルは  $2 \times 1$  セル(Y = 50%)の場合であり, hcp Mg 結晶単位格子の  $a$  および  $c$  軸ベクトルの長さにそれぞれ 2 および 1 を掛けた長さの軸で柱面が構成されている. (文献(21)の Fig. 1 より転載)(オンラインカラー).

数  $K$  ( $= 26.4$  GPa)を計算し<sup>(30)</sup>,  $b_v$ 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<sup>(18)</sup>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  $\sigma_P$  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( $\tau_{max}$ )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,  $a$  ( $[11\bar{2}0]/3$ ) 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,  $a$  ( $[11\bar{2}0]/3$ ) 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.

$a$  ( $[11\bar{2}0]/3$ ) 方向の柱面すべりに対する Y の促進効果は,  $a$  ( $[11\bar{2}0]/3$ ) 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( $\tau_{max}$ )と呼ばれる. これは, 式(1)から得られるパイエルス応力( $\sigma_P$ )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,  $a$  ( $[11\bar{2}0]/3$ ) 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  $\tau_{max}$  と  $\sigma_P$  の変化は, 以下のとおりである. ( $\tau_{max}$ ,  $\sigma_P$ ) 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

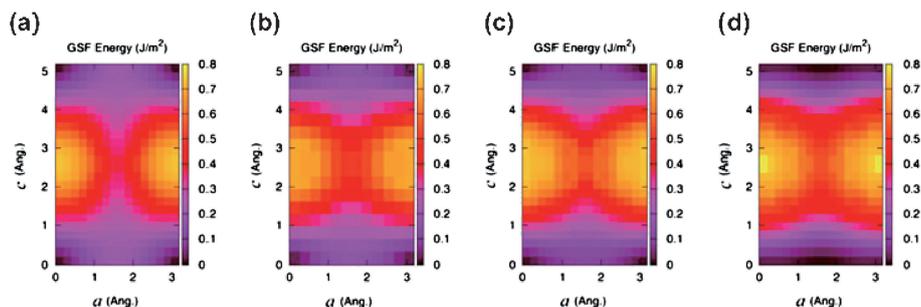


図2 (a)純粋な Hcp Mg (Y = 0%) の場合の柱面の GSF エネルギーマップの計算結果. 柱面に隣接する原子層の Mg 原子の 1 つが (b) Y = 11%, (c) Y = 25% および (d) Y = 50% の濃度で Y 原子に置換されている. (文献(21)の Fig. 2 より転載)(オンラインカラー).

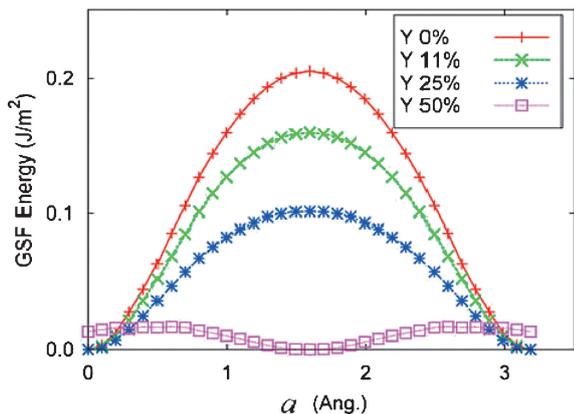


図3 Hcp Mg 柱面の図2に示す2次元GSFエネルギーマップにおける、 $a$ 軸に沿った1次元のエネルギー障壁。(文献(21)のFig. 3より転載)(オンラインカラー)。

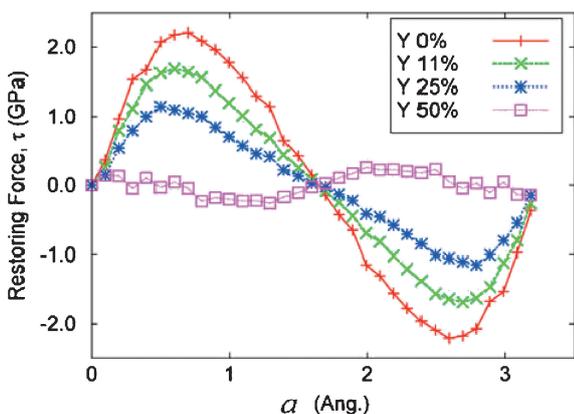


図4 1次元GSFエネルギー(図3)の微分値として計算された復元力 $\tau$ 。最大値は最大復元力 $\tau_{\max}$ と呼ばれる。(文献(21)のFig. 4より転載)(オンラインカラー)。

なった。 $\tau_{\max}$ の減少は、 $Y=11\%$ の場合にわずか10-15%であるが、 $\sigma_P$ は60-70%減少する。これは式(1)に見られるように、 $\tau_{\max}$ に対する $\sigma_P$ 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( $\sigma_P$ )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 $\sigma_P$ は図5にまとめられており、これらはPaulingの電気陰性度<sup>(31)</sup>およびClementiら<sup>(32)</sup>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( $\sigma_P$ )の著し

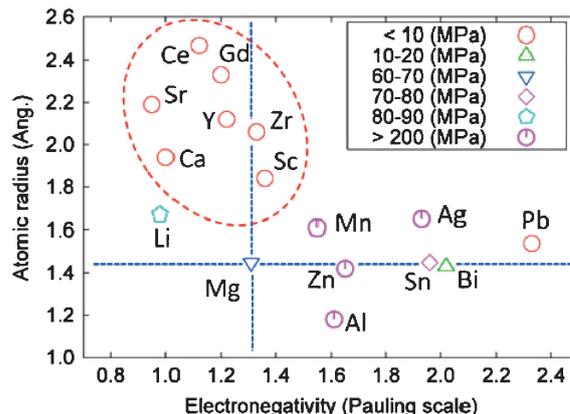


図5 各種添加元素の $X=50\%$ の場合のパイエルス応力 $\sigma_P$  (MPa)の計算結果。点線はMgの原子半径と電気陰性度の位置を示す。破線で囲まれた領域中の添加元素において、柱面すべりが強く促進されることが示唆される。(文献(21)のFig. 5より転載)(オンラインカラー)。

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<sup>(21)</sup>。

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( $\sigma_P$ )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 $\sigma_P$ 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<sup>(21)</sup>。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<sup>(21)</sup>。

材料の伸びを決定する物理・化学・材料力学的要因は複雑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

