

# 分子動力学法を用いたマグネシウム合金の 双晶と転位の相互作用の解析

湯 浅 元 仁<sup>1)</sup> 千 野 靖 正<sup>2)</sup>  
馬 淵 守<sup>3)</sup> 宮 本 博 之<sup>2)</sup>

## 1. はじめに

マグネシウムは、その六方晶系の結晶構造に起因して、底面すべりの臨界分解せん断応力が、非底面すべりより小さく、室温においては1/100程度の値となることが知られている<sup>(1)</sup>。そのため、立方晶系の鉄、アルミニウムに比べて室温におけるすべり系の数が少なく、多くのマグネシウム合金では、双晶変形が塑性変形における重要な変形機構となる。ここで形成される変形双晶、特に $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1\rangle$ 双晶と $\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}2\rangle$ 双晶は、マグネシウム合金の力学特性に大きく影響することが知られている。例えば、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶は変形初期に形成され転位の障害となり、加工硬化を引き起こすこと、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶は変形の後期に形成され、材料破壊の起点となることなどが報告されている<sup>(2)(3)</sup>。しかしながら、変形中の転位と双晶がどのように相互作用し、力学特性に影響を及ぼしているのかを明らかにすることは、実験だけでは困難である。

分子動力学法は、原子シミュレーションの一種であり、温度や外部負荷を作用させることにより、原子レベルで材料中の格子欠陥の安定性や相互作用などを解析することができる手法である<sup>(4)</sup>。実際にマグネシウムを含む様々な金属材料を対象に、転位と粒界や双晶との相互作用が計算されている<sup>(5)-(7)</sup>。

筆者らは、マグネシウムにおける双晶と転位の相互作用<sup>(8)-(10)</sup>や双晶形成<sup>(11)</sup>について、分子動力学法を用いて計算を行ってきた。本稿では、マグネシウムの $\{10\bar{1}2\}$ 双晶、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶と転位の相互作用、双晶への偏析原子がその相互作用に及ぼす影響について、原子挙動やエネルギー状態から解析した事例を紹介する。

## 2. 双晶と転位の相互作用の分子動力学計算

作成した $\{10\bar{1}2\}$ 双晶、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶モデルの模式図を図1に示す。モデル中の原子数は約14000個であり、セルサイズは $20 \times 14 \times 1.3 \text{ nm}^3$ である。原子間相互作用として、tight-bindingポテンシャル<sup>(12)</sup>を用い、温度は5 Kとした。主すべり系である底面すべりを扱うため、これら双晶モデルの母相側の底面にらせん転位を導入した後、 $x$ 軸方向のせん断ひ

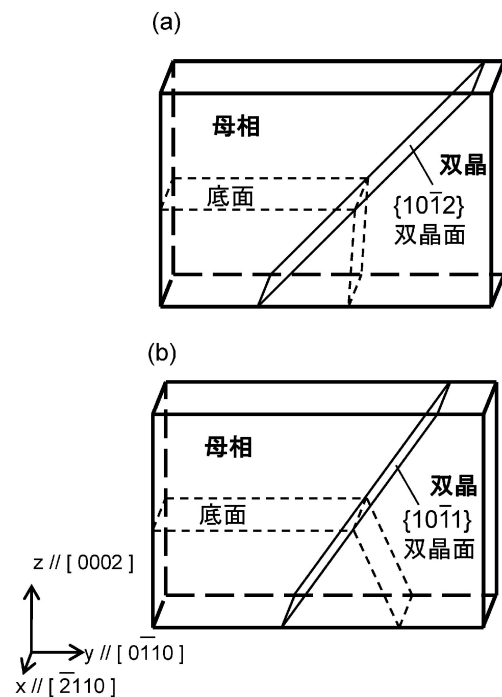


図1 マグネシウム双晶モデル(a)  $\{10\bar{1}2\}$ 双晶、(b)  $\{10\bar{1}1\}$ 双晶<sup>(8)</sup>。

<sup>\*</sup> 同志社大学理工学部 1)助教 2)教授(〒610-0394 京田辺市多々羅都谷 1-3)

<sup>\*\*</sup> 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 構造材料研究部門;グループ長

<sup>\*\*\*</sup> 京都大学大学院エネルギー科学研究科;教授

Interaction of Twin Boundaries and Screw Dislocations in Mg Alloys Using Molecular Dynamics Simulations; Motohiro Yuasa\*, Yasumasa Chino\*\*, Mamoru Mabuchi\*\*\*, Hiroyuki Miyamoto\* (\*Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Kyotanabe. \*\*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Nagoya. \*\*\* Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: molecular dynamics, magnesium, dislocation, twin boundary, segregation

2017年4月26日受理[doi:10.2320/materia.56.488]

ずみをセル全体に0.1%刻みで負荷し、構造緩和計算を繰り返すことにより、双晶と転位の相互作用を解析した<sup>(8)</sup>。ここで、導入したらせん転位は、 $a_0/3[2\bar{1}10] \rightarrow a_0/3[\bar{1}100] + a_0/3[10\bar{1}0]$ の反応に従って部分転位に分解し、双晶に向かって移動した。

図2に、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶とらせん転位の相互作用の原子挙動を示す。まず、部分転位の先頭転位がせん断ひずみ0.7%を負荷した時点で双晶界面に到達した(図2(a))。しかしながら、先頭転位は双晶界面に吸収されず、双晶界面から斥力を受けているように、双晶界面と一定の距離を取り続けた。この先頭転位と双晶界面の間の距離は、負荷するせん断ひずみを大きくしていくと徐々に小さくなり、せん断ひずみ1.3%で双晶界面に完全に吸収された(図2(b))。その後、せん断ひずみ1.5%で後続転位も双晶界面に到達、吸収され、先頭転位と合体した(図2(c),(d))。その後、合体した転位は、双晶界面を通過、再び部分転位に分解して双晶側の底面をすべっていった(図2(e))。このように、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶においては、転位は容易には双晶に吸収されず、双晶と転位は斥力的な相互作用をし、最終的に転位は双晶を通過することがわかった。

$\{10\bar{1}1\}$ 双晶とらせん転位の相互作用の原子挙動を図3に示す。先頭転位は、せん断ひずみ0.5%の時点で双晶界面に到達し、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の場合と異なり、その時点で双晶界面に吸収された(図3(a),(b))。その後、せん断ひずみ1.2%で後続転位が双晶界面に到達、吸収され、先頭転位と合体した(図3(c))。合体した転位は、すぐに2つの双晶転位に分解し、双晶界面を互いに反対方向に移動した(図3(d))。本解析で生じた双晶転位は、双晶界面に対し2原子列分のステップをもっており、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶とらせん転位の相互作用に

おいて過去に報告されているものと一致した<sup>(13)(14)</sup>。 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶においては、先頭転位、後続転位がともにそれぞれ同一のせん断ひずみで双晶界面に吸収されたことから、双晶と転位は引力的な相互作用をすることが示唆された。

前記の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶と転位の相互作用の違いは、転位の通過や双晶転位への分解といった相互作用が起こる際のエネルギー変化に起因していると考えられる。そこで、図1で示される双晶モデルの双晶界面から一定範囲内にある原子群を抽出し、転位エネルギー差  $E_{\text{partial}} - E_{\text{no partial}}$  を定義し、エネルギー変化を検討した<sup>(15)</sup>。 $E_{\text{partial}}$ は、原子群に部分転位が存在しているときの各原子の内部エネルギーの和であり、 $E_{\text{no partial}}$ は、同じ原子群において部分転位が存在していない時のエネルギーの和である。転位エネルギー差を後続転位と双晶の距離に対して計算した結果を図4に示す。転位エネルギー差は、後続転位の双晶からの距離が0の時は、らせん転位が完全に双晶に吸収されたときのエネルギー  $E_{D+TB}$  を表しており、双晶からの距離が0以外の時は、双晶エネルギー  $E_{iTB}$  と転位のエネルギー  $E_{iD}$  に加え、双晶と転位の相互作用によるエネルギー変化を含んだ値となる。

図4(a)より、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶では、双晶界面からの距離が-1 nm(後続転位が母相側1 nmの位置に存在)付近から転位エネルギー差が増加し、双晶に完全に吸収されたときに最も高い値をとった。これは、後続転位が双晶に近づくこと、特に双晶界面に吸収されることはエネルギー的に不安定であることを示している。この不安定性のため $\{10\bar{1}2\}$ 双晶と転位の相互作用は斥力的であったと考察できる。また、転位が双晶界面に吸収された状態が不安定であるため、合体したらせん転位は、双晶界面から放出され、双晶界面を通過したと考え

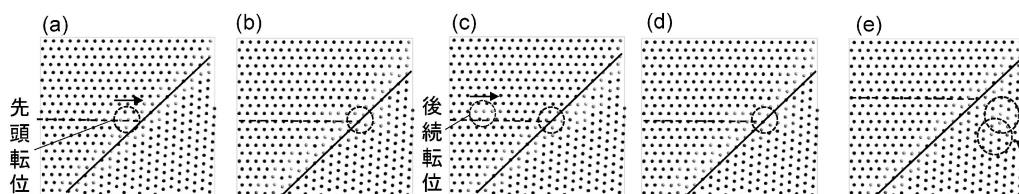


図2  $\{10\bar{1}2\}$ 双晶と転位の相互作用<sup>(8)</sup>：(a)せん断ひずみ0.7%，緩和時間5.0 ps，(b)せん断ひずみ1.3%，緩和時間2.5 ps，(c)せん断ひずみ1.5%，緩和時間2.7 ps，(d)せん断ひずみ1.5%，緩和時間9.1 ps，(e)せん断ひずみ1.5%，緩和時間11.0 ps。破線は母相における先頭転位のすべり面を示す。

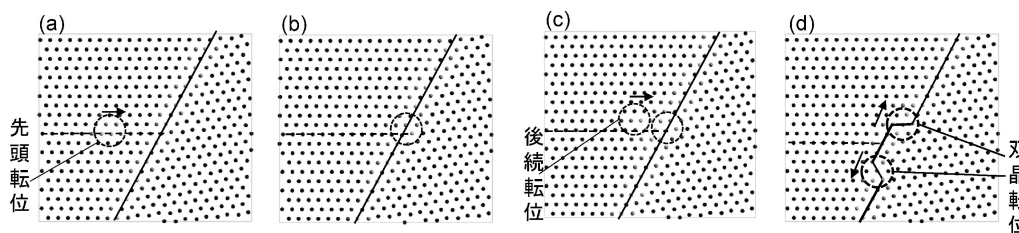


図3  $\{10\bar{1}1\}$ 双晶と転位の相互作用<sup>(8)</sup>：(a)せん断ひずみ0.5%，緩和時間9.6 ps，(b)せん断ひずみ0.5%，緩和時間10.7 ps，(c)せん断ひずみ1.2%，緩和時間0.2 ps，(d)せん断ひずみ1.2%，緩和時間3.6 ps。破線は母相における先頭転位のすべり面を示す。

られる。

一方で、 $\{10\bar{1}1\}$  双晶においては、図 4(b) に示される通り、後続転位が双晶に近づくことと転位エネルギー差は減少し、双晶に吸収されたときに最も低い値をとった。これは、後続転位が双晶に近づくことがエネルギー的に安定であり、双晶に吸収された状態が最も安定であることを示唆している。この安定性のため  $\{10\bar{1}1\}$  双晶と転位の間には引力的な相互作用が存在したと考えられる。なお、図 4(b) で双晶からの距離が 0 より大きい値において転位エネルギー差が存在しないのは、 $\{10\bar{1}1\}$  双晶ではらせん転位は双晶と相互作用した後、双晶転位に分解し双晶界面上をすべるため、エネルギーが定義できないからである。

以上をまとめると、双晶と転位の距離が 0 であるときの転位エネルギー差、すなわち  $E_{D+TB}$  の値とそれ以外の距離における転位エネルギー差の大小により、双晶と転位の相互作用は分類できると考えられる。 $E_{D+TB}$  の値が転位エネルギー差の値より大きい場合は、双晶と転位は斥力的な相互作用となるとともに、双晶界面に強制的に導入された転位は、双晶界面を通過し、双晶側に放出される。 $E_{D+TB}$  の値の方が小さい場合には、双晶と転位は引力的な相互作用となり、転位は双晶に吸収され、双晶転位として双晶界面上を移動する。

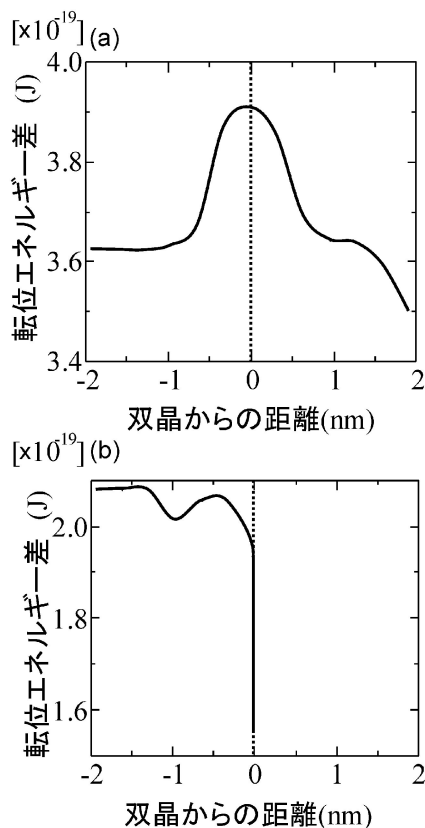


図 4 転位エネルギー差と後続転位の双晶からの距離の関係<sup>(8)</sup>: (a)  $\{10\bar{1}2\}$  双晶, せん断ひずみ 1.5%, (b)  $\{10\bar{1}1\}$  双晶, せん断ひずみ 1.2%.

### 3. 双晶偏析が双晶と転位の相互作用に及ぼす影響

近年、マグネシウム合金の双晶界面に合金元素が周期的に偏析することにより、その力学特性が変化することが話題となっている<sup>(16)</sup>。しかしながら、合金元素の偏析がマグネシウム合金の双晶と転位の相互作用に及ぼす影響はよくわかっていないのが現状である。そこで、2章で紹介した、双晶と転位の相互作用の分子動力学計算を応用し、 $\{10\bar{1}2\}$  双晶、 $\{10\bar{1}1\}$  双晶に合金元素が偏析したときの双晶と転位の相互作用を解析した<sup>(10)</sup>。

分子動力学法で、複数の元素で構成されるモデルを扱う場合、モデルに含まれるすべての元素の相互作用を扱うことのできるポテンシャルを用いる必要がある。マグネシウム合金の相互作用を扱えるポテンシャルは多くはないが、ここでは AMEAM ポテンシャル<sup>(17)</sup>を原子間相互作用として用いた。AMEAM ポテンシャルでは、マグネシウム(Mg)、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ネオジム(Nd)の原子間相互作用を扱うことができる。図 5 に本研究で用いた偏析双晶モデルにおける偏析原子の配置を示す。偏析原子(Sc, Y, Nd)の濃度の影響を調べるため、 $\{10\bar{1}2\}$  双晶、 $\{10\bar{1}1\}$  双晶それぞれの偏析双晶モデルに対し、low モデルと high モデルの合計 4 種類のモデルを準備した。モデル中の原子数、セルサイズはそれぞれ約 14000 個、 $20 \times 14 \times 1.3 \text{ nm}^3$  とした。

$\{10\bar{1}2\}$  偏析双晶とらせん転位の相互作用は、すべて図 2 で示される純 Mg モデルと同じであった。すなわち、先頭転位が双晶界面に吸収された後、後続転位が双晶界面に到達、界面を通過し、双晶側の底面を移動した。しかしながら、偏析原子の種類と濃度により、双晶界面を転位が通過したひずみが増加した。その結果をまとめたものを表 1 に示す。いずれの偏析双晶モデルにおいても、純 Mg モデルに

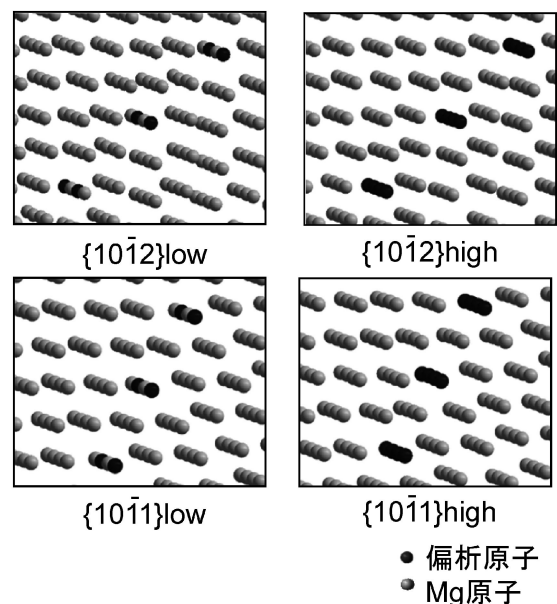


図 5 偏析双晶モデル<sup>(10)</sup>.

表1 各計算モデルで転位が $\{10\bar{1}2\}$ 双晶界面を通過したひずみ<sup>(10)</sup>.

純 Mg	Mg-Sc		Mg-Y		Mg-Nd	
	low	High	low	High	low	High
1.9%	2.1%	2.4%	2.3%	3.0%	2.3%	2.6%

表2 各計算モデルにおける $\{10\bar{1}1\}$ 双晶と転位の相互作用<sup>(10)</sup>.

モデル	濃度	相互作用
純 Mg	—	パターン1: 後続転位が界面に吸収された後, 双晶転位となり界面をすべる
Mg-Sc	Low	パターン1: 後続転位が界面に吸収された後, 双晶転位となり界面をすべる
	High	パターン1: 後続転位が界面に吸収された後, 双晶転位となり界面をすべる
Mg-Y	Low	パターン2: 後続転位が界面に吸収された後, 部分転位が双晶内をすべる
	High	パターン4: 後続転位が界面に吸収される前に, 部分転位が双晶内をすべる
Mg-Nd	Low	パターン3: 後続転位が界面に吸収された後, 部分転位が母相内をすべる
	High	パターン4: 後続転位が界面に吸収される前に, 部分転位が双晶内をすべる

比べて双晶を通過したひずみが増加しており, しかも low モデルに比べて high モデルの方が, そのひずみは大きかった. すなわち,  $\{10\bar{1}2\}$ 双晶への Sc, Y, Nd 原子の偏析は, 相互作用における原子挙動自体は変化させないが, 転位の通過を妨げ,  $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の転位の堆積力を向上, すなわち, 加工硬化能を向上させる可能性が示唆された.

$\{10\bar{1}1\}$ 偏析双晶とらせん転位の相互作用は,  $\{10\bar{1}2\}$ 偏析双晶の場合と異なり, その相互作用の原子挙動自体が変化した. その結果を表2にまとめて示すとともに, その原子挙動を図6に示す. 表2より, Mg-Sc モデルは, 純 Mg と同じパターン1の相互作用となったが, Mg-Y, Mg-Nd モデルでは, パターン2~4の異なる相互作用が観察された. パターン2では, 後続転位が双晶仮面に吸収された後, 双晶界面に残留転位を残したまま双晶内に部分転位が放出された. パターン3では, 後続転位が双晶仮面に吸収された後, 双晶界面に残留転位を残したまま母相内に部分転位が放出された. パターン4は, 後続転位が双晶界面に吸収される前に, 双晶界面から双晶内に部分転位が放出された.

以上のように, 双晶界面に別の原子が偏析することにより,  $\{10\bar{1}2\}$ 双晶では, 転位の通過に必要なひずみが増加し,  $\{10\bar{1}1\}$ 双晶では, 転位との相互作用の原子挙動自体が変化することがわかった. この相互作用の変化を解析するため, 2章で計算したエネルギーを用いて相互作用エネルギー  $E_{D+TB} - (E_{ITB} + E_{ID})$  を定義し, エネルギー解析を行った<sup>(8)</sup>. ここで,  $(E_{ITB} + E_{ID})$ の値は, 図4において後続転位

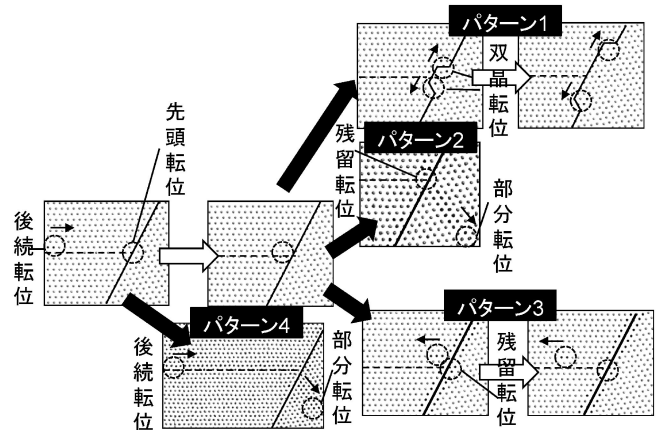


図6  $\{10\bar{1}1\}$ 偏析双晶と転位の相互作用のまとめ<sup>(10)</sup>. 破線は母相における先頭転位のすべり面を示す.

表3 各計算モデルにおける双晶と転位の相互作用エネルギー<sup>(10)</sup>.

	双晶と転位の相互作用エネルギー ( $10^{-20}$ J)						
	純 Mg	Mg-Sc		Mg-Y		Mg-Nd	
		Low	High	Low	High	Low	High
$\{10\bar{1}2\}$ 双晶	9.4	10	28	10	54	10	46
$\{10\bar{1}1\}$ 双晶	-3.3	-2.0	-6.7	4.1	4.5	3.8	4.4

が双晶から十分離れており, 転位エネルギー差が一定となっている値とした. 相互作用エネルギーが正の時, 双晶と転位は別々に存在している方が, 転位が双晶に吸収されているよりも安定となることを意味している. 一方で, 相互作用エネルギーが負の時は, 双晶と転位は別々に存在しているよりも, 転位が双晶に吸収されている方が安定であることを意味している. 各計算モデルにおいて, この相互作用エネルギーを計算した結果を表3に示す.

表3より, すべての $\{10\bar{1}2\}$ 偏析双晶モデルは, 相互作用エネルギーが正の値であった. また, 相互作用エネルギーの値と表1の双晶界面を通過したひずみは, 定性的に同じ傾向を示した. これは, 相互作用エネルギーが大きいくほど, 別々に存在している双晶と転位を合体させるために大きなエネルギーが必要であるためと考えられる. すなわち, 双晶界面に偏析原子が存在することにより, 転位が双晶に吸収されるために必要なエネルギーが増加し, それに伴って双晶を通過するためのひずみが大きくなったと考えられる.

$\{10\bar{1}1\}$ 偏析双晶モデルにおいては, 純 Mg と Mg-Sc モデルでは, 相互作用エネルギーが負であったが, Mg-Y, Mg-Nd モデルでは, 正となった. 相互作用エネルギーが負であった Mg-Sc モデルは, 双晶界面に Sc 原子が偏析したとしても, 転位は双晶に吸収された方が安定であるため, 純 Mg モデルと同じパターン1の相互作用のままであったと言える. それに対して, 相互作用エネルギーが正となった Mg-Y, Mg-Nd モデルでは, 双晶界面に Y, Nd 原子が偏析した

