

# マグネシウムの破壊挙動に関する 分子動力学解析

松 中 大 介\* 渋谷 陽 二\*\*

## 1. はじめに

マグネシウム(Mg)は構造用金属材料の中で比重が低く、自動車や航空機などの輸送機器をはじめとして様々な用途への適用に期待が高まっており、省エネルギー社会の実現に資する軽量構造材料として注目されている<sup>(1)(2)</sup>。しかし、室温域における延性や靱性が低く、成形性に劣ることや、耐食性、耐熱性、耐クリープ性が低いことなどが、Mg材料の幅広い実用化のための課題として残っている。特に、Mg材料を構造用部材に対して使用するためには破壊靱性の向上は重要である。

多結晶材料の十分な塑性変形のためには、フォン・ミーゼスの条件から5つの独立なすべり系が必要である。HCP構造を持つMgにおいては、室温で駆動するすべり変形が底面すべりに限られており、非底面すべりに対する臨界分解せん断応力(CRSS)は非常に高い<sup>(3)</sup>。そのため、すべり系の不足を補うために双晶変形が重要な役割を担う。c軸に対して引張応力で駆動する(10 $\bar{1}$ 2)双晶はCRSSが極めて低く<sup>(4)</sup>、変形初期から発生して塑性変形に寄与する<sup>(5)</sup>。また、(10 $\bar{1}$ 1)双晶や二重双晶に関しては、双晶界面に沿った破壊が観察されている<sup>(6)(7)</sup>。したがって、塑性変形の過程で発生する変形双晶が破壊に関係しており、Mg材料では延性と破壊靱性を分けて理解することができないことになる。そのため、き裂・転位・双晶といった欠陥間の相互作用を理解することが重要である。

本稿では、著者らが分子動力学法(MD)を用いて行ってきたMg中のき裂に関する原子論的解析<sup>(8)-(10)</sup>について紹介する。

## 2. バルク中のき裂先端場

き裂進展に対して、生成されるき裂面の表面エネルギーは重要なパラメータである。MgはHCP構造で対称性が低いことから、それぞれの面方位の表面エネルギーの違いがき裂

進展に影響することになる。また、応力の負荷方向によって活動するすべり系や双晶系が異なるため、き裂先端に生じる塑性変形機構が進展の方位に依存する。そのためMgにおけるき裂先端場は方位に依存することが考えられる。そこで、バルク中でのき裂先端場の挙動を解析するために、図1に示すような初期き裂を導入した円柱形の原子モデルを用いた解析を行った<sup>(8)</sup>。モデルの直径は22 nm、軸方向(z方向)のサイズは2 nmであり、原子数は約25000個である。この原子モデルの全原子に対して、Sihらによる異方性線形弾性体のモードIき裂に対する変位場<sup>(11)</sup>を応力拡大係数 $K_I = 0.7 \text{ MPam}^{1/2}$ として与え、外周の原子を固定して300 psの緩和を行った。

Mg原子間の経験的原子間ポテンシャルとして、SunらによるEmbedded Atom Method (EAM)ポテンシャル<sup>(12)</sup>とZhouらによるGeneralized Embedded Atom Method (GEAM)ポテンシャル<sup>(13)</sup>を適用した。この2つのポテンシャルは格子定数や弾性定数がほぼ同じであるが、表面エネルギーが異なる。表面エネルギー $\gamma_{\text{surf}}$ 、ヤング率 $E$ 、参考値と

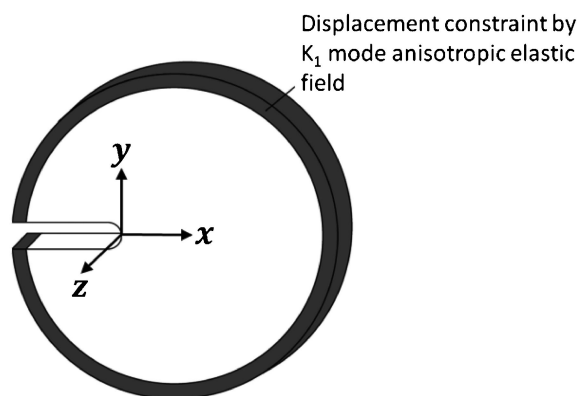


図1 き裂先端場の解析モデル図<sup>(9)</sup>。

\* 信州大学学術研究院工学系；准教授(〒380-8553 長野市若里 4-17-1)

\*\* 大阪大学大学院工学研究科；教授

Molecular Dynamics Study of Fracture Behavior of Magnesium; Daisuke Matsunaka\*, Yoji Shibutani\*\* (\*Department of Mechanical Systems Engineering, Shinshu University, Nagano. \*\*Department of Mechanical Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: crack, twin boundary, dislocation, defect interaction, molecular dynamics, magnesium

2017年4月20日受理[doi:10.2320/materia.56.493]

表1 原子間ポテンシャルによる表面エネルギー  $\gamma_{\text{surf}}$  [J/m<sup>2</sup>], ヤング率  $E$  [GPa], Griffith 理論による臨界応力拡大係数  $K_{\text{Ic}}$  [MPa m<sup>1/2</sup>]<sup>(9)</sup>.

		(0001)	(10 $\bar{1}$ 0)	(10 $\bar{1}$ 1)	(10 $\bar{1}$ 2)
$\gamma_{\text{surf}}$	EAM	0.167	0.230	0.165	0.274
	GEAM	0.308	0.337	0.259	0.309
	DFT(GGA)	0.549	—	—	—
$E$	EAM	65.4	58.2	59.0	60.0
	GEAM	59.8	39.6	36.8	38.7
$K_{\text{Ic}}$	EAM	0.148	0.164	0.139	0.181
	GEAM	0.192	0.160	0.138	0.155

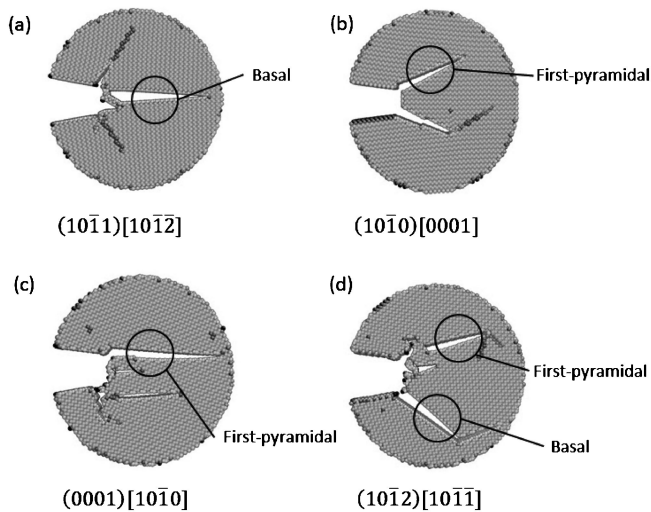


図2 EAM を用いたバルク中のき裂先端場の解析のスナップショット<sup>(8)</sup>.

して Griffith 理論による  $K_{\text{Ic}}$  値 ( $K_{\text{Ic}} = \sqrt{2E\gamma_{\text{surf}}}$ ) を表1に示す<sup>(9)</sup>. EAM では底面と(10 $\bar{1}$ 1)の表面エネルギーが低く, 一方 GEAM ではそれらの表面エネルギーは比較的高く評価されている. 底面の表面エネルギーに関して, 第一原理計算による計算値<sup>(14)</sup>に比べて EAM と GEAM のいずれのポテンシャルの値も低い, 2つのポテンシャルをそれぞれ用いた解析から表面エネルギーの変化がき裂進展に及ぼす影響を調べることができる.

EAM と GEAM を用いて解析を行った場合のスナップショットを図2と図3に示す. 初期き裂を底面に平行に導入したモデルでは, 底面すべりは力学的に生じにくく, 1次錐面すべりがき裂先端から駆動した. その後, 表面エネルギーの低い EAM を用いた場合では, き裂開口が生じた. この新生表面は図2(a)のスナップショットに見られるように元のき裂面と同じ底面である. 一方, 表面エネルギーを比較的高く評価する GEAM を用いた場合では, き裂先端で双晶が形成された(図3(a)). この双晶は(10 $\bar{1}$ 2)双晶であり, き裂先端での  $c$  軸引張応力によって双晶変形が駆動したものである.

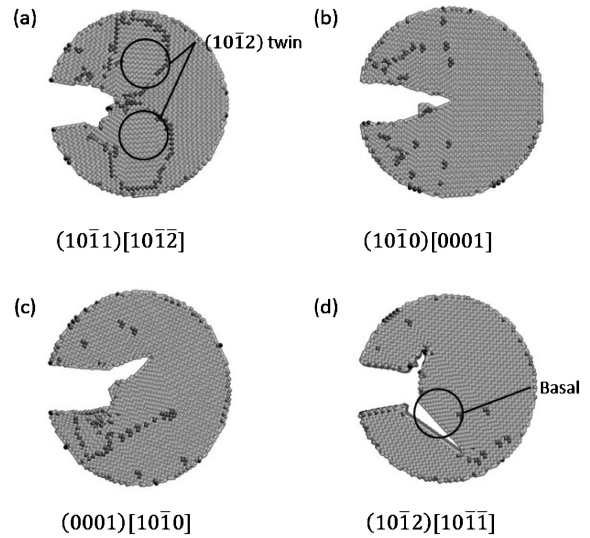


図3 GEAM を用いたバルク中のき裂先端場の解析のスナップショット<sup>(8)</sup>.

き裂先端では新生表面の形成と転位の射出が競合しており, 2種類の原子間ポテンシャルによって相対的に表面エネルギーを変化させたことにより, EAM での脆性的なき裂進展から GEAM でのき裂先端の塑性変形へと遷移したと考えられる. そのような表面エネルギーによるき裂先端場の挙動の違いは, 他の初期き裂面の原子モデルに対しても見てとれる. EAM を用いた場合, き裂先端から底面転位をいくつか射出するものの, 底面あるいは(10 $\bar{1}$ 1)のへき開によるき裂進展が見られた. 表面エネルギーの高い GEAM の場合では, 先端での新生表面の形成が抑制され, 継続して転位が射出されていき, 上下対称に底面転位を射出する柱面の方向に鈍化しながら進展した. このように Mg 中のき裂先端場の挙動は表面エネルギーと塑性変形機構の違いのために方位依存性が強い. また, ここでは表面エネルギーの異なる2つの原子間ポテンシャルを用いた解析を比較したが, 現実の合金系では添加元素によって表面エネルギーや塑性変形機構が変化することでき裂先端場の挙動が影響を受けると考えられる.

### 3. 双晶近傍でのき裂伝播

Mg の塑性変形においては双晶変形も駆動するため, 双晶境界近傍でのき裂の伝播について明らかにする必要がある. き裂先端からは転位の射出が生じるため, き裂・転位・双晶の欠陥間相互作用を考慮する問題となる. そこで, 図4に示すように双晶境界に対して平行な片側き裂を導入した原子モデルを用いて解析を行った<sup>(9)</sup>. 解析対象として, (10 $\bar{1}$ 2)双晶と(10 $\bar{1}$ 1)双晶を考え, [10 $\bar{1}$ 1]または[10 $\bar{1}$ 2]を  $x$  方向, 双晶の各  $K_1$  面に垂直な方向を  $y$  方向, [1 $\bar{2}$ 10]を  $z$  方向とした. (10 $\bar{1}$ 2)双晶のモデルサイズは,  $L_x = 34.3$  nm,  $L_y = 30.2$  nm,  $L_z = 1.9$  nm であり, 原子数は約76000個である. ま

た、 $(10\bar{1}1)$ 双晶のモデルサイズは、 $L_x=39.2$  nm,  $L_y=29.4$  nm,  $L_z=1.9$  nm であり、原子数は約85000個である。x方向には自由境界条件、y方向とz方向には周期境界条件を課し、同じ厚さの母相・双晶のブロックがy方向へ交互に積み重なるモデルを考えている。そのため双晶境界間の距離は $d_{TB}=L_y/2$ である。y方向のセルサイズを変化させてモードI型の変位を与え、z方向にセルを緩和して平面応力状態で解析を行った。なお、温度は1 Kで、セル全体のひずみ速度は $1 \times 10^8$  s<sup>-1</sup>とし、Mg原子間にはSunらのEAMポテンシャル<sup>(12)</sup>を適用した。

$(10\bar{1}2)$ 双晶に対する解析のスナップショットを図5に示す。き裂先端から射出された底面転位と双晶境界の反応によって双晶転位が生じている。また表面からも双晶転位の導入が見られた。これは $(10\bar{1}2)$ 双晶の双晶転位のエネルギーが小さいことを反映していると思われる<sup>(15)</sup>。さらに、双晶境界に平行なパーガースペクトルを持つ双晶転位は双晶境界上を運動することができ双晶の生長・縮小に寄与するが、 $(10\bar{1}2)$ 双晶の双晶転位は極めて易動度が高い。Nudged Elastic Band(NEB)法によって評価されたパイエルズ障壁は

0.004 meV/Å程度であり非常に小さい<sup>(15)</sup>。そのため、変位を加えていくと容易に移動して最終的には双晶の領域が消失した。 $(10\bar{1}2)$ 双晶はCRSSが低く変形初期から活発に駆動するが、この解析結果から、き裂との相互作用によって $(10\bar{1}2)$ 双晶境界上で新たなき裂核の形成やき裂の伝播は難しいと考えられる。

次に $(10\bar{1}1)$ 双晶境界近傍のき裂について考える。図6にき裂の位置を双晶境界上とした場合の解析のスナップショットを示す。き裂先端からの底面転位の射出が起きにくく、先端領域の原子配列が乱れた。そしてき裂が進展するよりも先にセル中のもう一方の双晶境界と表面の交わる領域から $(10\bar{1}3)$ 双晶が形成され、母相・双晶ブロックの両方へ生長した。その後さらに変位を加えることで、双晶境界上で不安定なき裂進展が生じた。

き裂が双晶境界から $0.2d_{TB}$ 離れた場合では、図7に示す

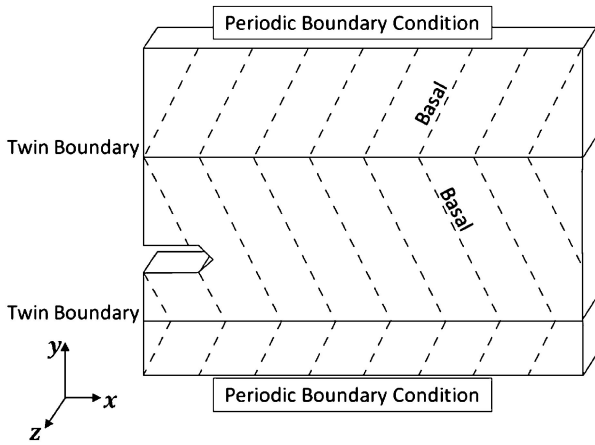


図4 き裂と双晶境界を含む解析モデル<sup>(9)</sup>。

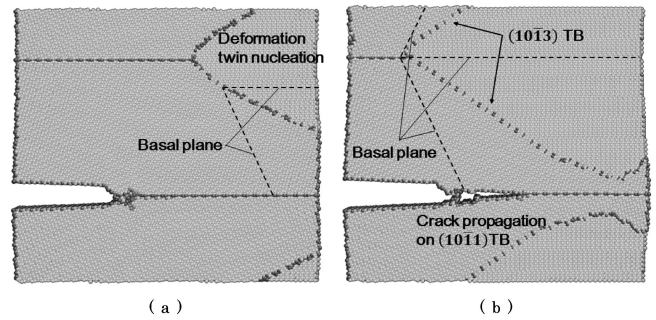


図6  $(10\bar{1}1)$ 双晶境界上のき裂に対するMD解析のスナップショット<sup>(9)</sup>。

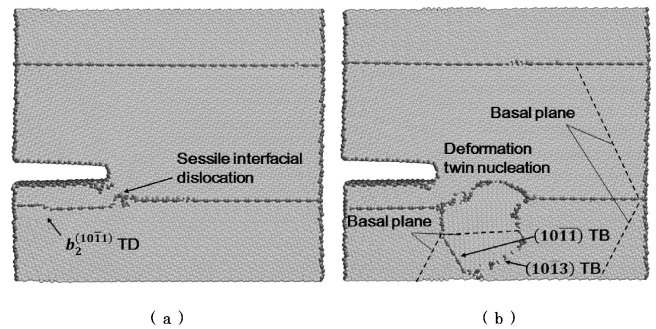


図7  $(10\bar{1}1)$ 双晶境界近傍( $0.2d_{TB}$ )のき裂に対するMD解析のスナップショット<sup>(9)</sup>。

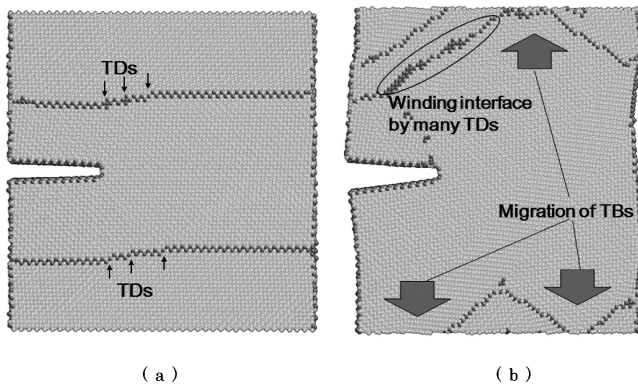


図5  $(10\bar{1}2)$ 双晶境界とき裂のMD解析のスナップショット<sup>(9)</sup>。

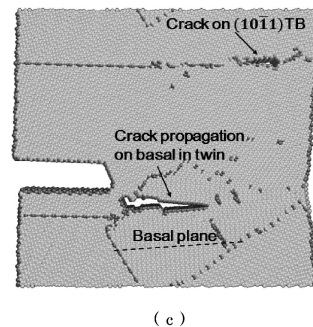


図7  $(10\bar{1}1)$ 双晶境界近傍( $0.2d_{TB}$ )のき裂に対するMD解析のスナップショット<sup>(9)</sup>。

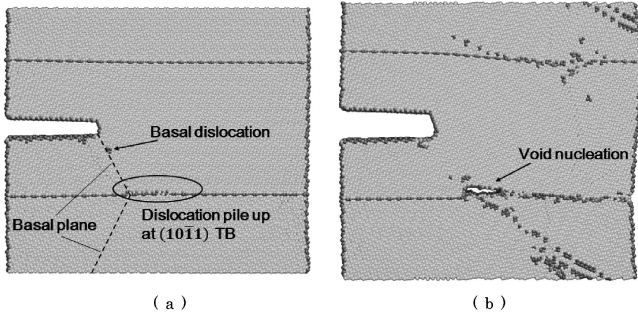


図8 (10 $\bar{1}1$ )双晶境界から離れた(0.5 $d_{TB}$ )のき裂に対するMD解析のスナップショット<sup>(9)</sup>.

ようにき裂先端から射出された底面転位が双晶境界上で堆積し、その不均一領域にき裂近傍の応力集中が影響して双晶境界上にステップが形成された。図7(a)の左側に見られる双晶境界上のステップは $K_1$ 面2層分であり、 $b_2^{(10\bar{1}1)} = (4r^2 - 9/8r^2 + 6)[10\bar{1}2] \pm (1/6)[1\bar{2}10]$ のバーガースベクトルを持つ双晶転位だと考えられる。ここで、 $r = c/a$ である。発生した $b_2^{(10\bar{1}1)}$ 双晶転位はき裂後方に移動して表面に抜けた。一方、図7(a)においてき裂近傍にあるステップは反応によって残されたものであり、双晶境界に平行でないバーガースベクトルを持つ界面転位だと考えられる。この界面転位は双晶境界上を移動せず、図7(b)のように、き裂先端から後続して射出された転位とさらに反応し新たな双晶を形成した。この双晶はき裂を含まない双晶ブロックに対して(10 $\bar{1}\bar{1}$ )双晶境界および(10 $\bar{1}3$ )双晶境界を持っており、その底面は $xz$ 平面と平行に近い結晶方位である。そして、さらに変位を加えていくと、図7(c)に示すように、この形成された双晶内部での底面に沿ったき裂の発生・進展が見られた。

双晶境界からの距離が0.5 $d_{TB}$ でき裂が領域の中央に位置する場合も、き裂先端から底面転位が射出され、双晶境界上で堆積していった(図8(a))。そして図8(b)のように堆積した転位によってポイドが発生した。コヒーレントな(10 $\bar{1}1$ )双晶境界は、第一原理計算による(10 $\bar{1}1$ )双晶境界エネルギーが84 mJ/m<sup>2</sup>で(10 $\bar{1}2$ )双晶境界エネルギーの125 mJ/m<sup>2</sup>よりも低く、比較的安定な面欠陥であり、(10 $\bar{1}1$ )双晶の双晶転位のエネルギーは高い<sup>(15)</sup>。そのため、転位と双晶境界は反応しにくく、き裂先端から射出された転位は双晶境界近傍に堆積していったと考えられる。

最近著者らは、より大きいモデルサイズを用い、き裂と(10 $\bar{1}1$ )双晶境界の距離をさらに変化させて解析を進めた<sup>(10)</sup>。き裂と双晶境界が離れた状態では、き裂がそのままバルク内を伝播する場合と、図9に示すように、先端から射出された底面転位が同一すべり面上に堆積し、その後双晶境界上にポイドが発生した場合が見られた。き裂進展が見られたときの $y$ 方向の変位 $v_c$ を用い、両端面が一様に変形を受ける等方弾性体中の片側き裂の解析解<sup>(16)</sup>に対して応力拡大係数を見積もると、バルク内を伝播した場合はおおそ

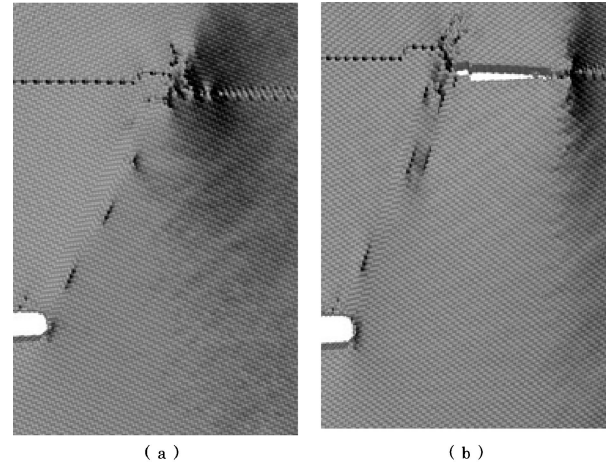


図9 (10 $\bar{1}1$ )双晶境界に堆積した転位による遮蔽効果<sup>(10)</sup>.

$K_{Ic} = 0.28 \text{ MPam}^{1/2}$ であった。このようなMD解析におけるき裂先端はnmサイズであるが、実際の材料中のき裂先端が $\mu\text{m}$ 程度の半径で特徴づけられると仮定すると10 MPam<sup>1/2</sup>に相当する。一方、(10 $\bar{1}1$ )双晶境界上をき裂が進展する場合は $K_{Ic} = 0.32 \text{ MPam}^{1/2}$ であり、バルク内に比べて破壊靱性が高い。しかし、き裂先端から射出された底面転位が同一すべり面上に堆積していき、き裂先端に近い転位が有効的に遮蔽効果を与えることで応力拡大係数は減少する。図9(a)に見られるMD解析における堆積した転位の位置に基づいて、遮蔽効果を含む応力拡大係数<sup>(17)</sup>を見積もると0.22 MPam<sup>1/2</sup>であり、バルク内の $K_{Ic}$ より低くなる。一方、堆積した転位による双晶境界上の応力集中によりポイドが発生した。すなわち、遮蔽効果の結果としてき裂の経路がバルク中から双晶境界へ移ったと考えられる。

#### 4. ま と め

本稿ではMD法を用いたMg中のき裂に関する原子論的解析について紹介した。HCP構造を有するMg中のき裂先端場の挙動は表面エネルギーや塑性変形機構の違いのために方位依存性が強い。また、双晶近傍でのき裂伝播の理解には、き裂、射出された転位、双晶境界の間の欠陥間相互作用が重要である。

このような計算科学的アプローチから得られた知見は、実験研究との連携によって、HCP金属の複雑な力学挙動の理解を進め、強度・延性・破壊靱性をバランス良く持つMg材料の設計につながると期待される。

#### 文 献

- (1) S. R. Agnew and J. F. Nie: Scr. Mater., **63**(2010), 671-673.
- (2) K. U. Kainer, H. Yuanding, H. Dieringa and N. Hort: Mater. Sci. Forum, **638-642**(2010), 73-80.
- (3) B. C. Wonsiewicz and W. A. Backofen: Trans. Metall. Soc.

- AIME, **239**(1967), 1422–1431.
- (4) M. H. Yoo: Metall. Trans. A, **12**(1981), 409–418.
  - (5) J. Koike: Metall. Mater. Trans. A, **36**(2005), 1689–1696.
  - (6) 吉永日出男：軽金属, **59**(2009), 450–457.
  - (7) D. Ando, J. Koike and Y. Sutou: Acta Mater., **58**(2010), 4316–4324.
  - (8) 松中大介, 大西恭彰, 渋谷陽二：日本機械学会 M&M2013 材料力学カンファレンス講演論文集, (2013), OS0420.
  - (9) 松中大介, 渋谷陽二, 大西恭彰：材料, **65**(2016), 141–147.
  - (10) Y. Shibutani and D. Matsunaka: Solid State Phenom., **258**(2017), 11–16.
  - (11) G. C. Sih, P. C Paris and G. R. Irwin: Int. J. Fract. Mech., **1**(1965), 189–203.
  - (12) D. Y. Sun, M. I. Mendeleev, C. A. Becker, K. Kudin, T. Haxhimali, M. Asta, J. J. Hoyt, A. Karma and D. J. Srolovitz: Phys. Rev. B, **73**(2006), 024116.
  - (13) X. W. Zhou, R. A. Johnson and H. N. G. Wadley: Phys. Rev. B, **69**(2004), 144113.
  - (14) E. Wachowicz and A. Kiejna: J. Phys. Condens. Matter, **13**(2001), 10767–10776.
  - (15) D. Matsunaka, A. Kanoh and Y. Shibutani: Mater. Trans., **54**(2013), 1524–1527.
  - (16) 岡村弘之：線形破壊力学入門, 培風館, (1976).
  - (17) T. Shimokawa, M. Tanaka, K. Kinoshita and K. Higashida: Phys. Rev. B, **83**(2011), 214113.

★★

松中大介

2005年 大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻 博士後期課程修了  
 2005年 日本学術振興会 特別研究員(PD)  
 2005年 大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻 助手, 助教  
 2015年 現職

専門分野：計算材料科学

◎材料特性に関する計算科学的研究に従事。第一原理計算や分子動力学法による欠陥構造解析を中心に活動。

★★



松中大介



渋谷陽二