マグネシウムの延性・靱性向上のための合金設計： 第一原理計算からのアプローチ†

Alloy design for improvement of ductility and toughness in magnesium alloy: First-principles-calculation approaches

都留 智仁^{1, 2, 3*}Tomohito TSURU^{1, 2, 3*}

1. 緒 言

持続可能な省エネルギー社会の実現において、構造部材や輸送機器の軽量化は重要課題の一つであり、軽金属材料が果たす役割はますます大きくなっている。なかでも、マグネシウム (Mg) は構造用金属材料で最も比重が低く、地球上の資源が豊富であることから軽量構造材料の有望な候補として期待されている¹⁾。しかし、構造材料への応用へは、軽量性だけでなく、強度・延性・靱性などの機械的性質や耐腐食性など、工業的かつ実用に耐える様々な特性が要求される。Mgの物理的特徴に着目すると、一般に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いことに加え、金属結合の弱さに由来する低い破壊靱性など、材料本来の特性に起因した構造材料と致命的な欠点を有している。そのため、成形性、疲労強度の向上の実用化に向けた機能向上に対する様々な努力がなされてきた。

構造材料の機能向上には伝統的なアプローチである加工や熱処理による組織制御や合金化が用いられ、Mg合金の機能向上にも応用されている。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^{2,3)}。しかしながら、一般にMg合金では前述のように低温での加工性が低く、加工時の温度や集合組織の制御に多くの困難を伴う。これらは、加工コストの上昇につながるため、工業的応用を目指すうえで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。

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系合金や長周期積層構造を有する合金が開発され⁴⁾、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。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、図1に示すように、ごく微量な合金元素の添加によってMg合金の延性を劇的に向上させることや⁵⁾、破壊靱性を向上させること⁶⁾が知られている。実験により、YやCaが延性を向上させる効果がある一方、CaやPbは靱性を低下させ、ZnやAgは粒界破壊を抑制することで靱性が向上することがわかっている。しかし、どのような元素が、機能向上に有効な作用をもたらすかは経験的知見に基づいており、体系的には理解されていない。また、機能向上に有効な元素には希土類元素も含まれており、資源的に希少かつ高価なことから、力学特性の機能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。特に、合金化によって延性が向上する特異な機構は、従来の古典的な強化理論で説明することは困難であることから、原子・電子構造に基づく新たなアプローチが期待されている。しかし、計算科学手法を用いた合金設計では、エネルギーに基づく熱力学的特性が大きな成果を収めてきた一方、力学特性を対象とした評価方法は確立されていない。本稿では、第一原理計算と転位論、破壊力学理論を用いて、合金化による機械的性質への影響を非経験的に評価するための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・靱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に基づく転位のすべり特性

2.1 積層欠陥エネルギー

六方晶金属の変形は、底面、柱面、錐面のすべりと双晶変形によって生じ、転位のすべり系は図2に示すように、一般に底面・柱面・一次錐面上の〈a〉転位、一次・二次錐面上の〈c+a〉転位に分類される。これらのすべり系のうち、主すべり系は底面もしくは柱面の〈a〉転位であるが、Mgで

¹ 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究センター (〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2-4) Japan Atomic Energy Agency (2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195)

² 京都大学 構造材料元素戦略研究拠点 (ESISM) Elements Strategy Initiative for Structural Materials, Kyoto University

³ 国立研究開発法人科学技術振興機構 さきがけ PRESTO (Precursory Research for Embryonic Science and Technology)

* 責任著者 E-mail: tsuru.tomohito@jaea.go.jp

† 本稿の一部は、まてりあ、第56巻第1号 (2017)、5-13⁷⁾ の内容を基に加筆修正した。

受付日: 2019年6月6日 受理日: 2019年7月12日

8

図1 Mg-M二元系合金における (a) 圧縮変形時の応力-ひずみ関係⁵⁾ と、 (b) 3点曲げ試験における荷重-変位関係⁶⁾

図2 HCP金属の転位のすべり系

は図3の経験ポテンシャルを用いた分子動力学法 (MD) を用いた解析で示されるように、底面転位の臨界分解せん断応力 (CRSS) が他のすべり系が作動する応力に比べて極めて低い。MD計算では六方晶の異方性を正當に評価するポテンシャルの構築が困難であり、各すべり系のCRSSの絶対値の

図3 MD計算によるせん断変形におけるCRSS

図4 純Mgのすべり面に対するSFエネルギー表面⁷⁾ (横軸は底面, 柱面, 柱面 (I) は $[1120]$ 方向, 柱面 (II) は $[1100]$ 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)

妥当性は議論しないが、Schmid因子が小さい場合でも他のすべり系の分解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起源となっている。

積層欠陥 (SF) エネルギー⁸⁾ 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の上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 (DFT) に基づく電子状態解析コードとしてVienna *Ab initio* Simulation Package (VASP)⁹⁾ を用いた。以降のすべての計算に対して、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¹⁰⁾, k 点サンプリングに Monkhorst-Pack アルゴリズム¹¹⁾ を用い, 平面波のエネルギーカットオフは 400 eV とした。ここでは各問題の詳細な解析条件は割愛する。

六方晶金属のすべり特性を理解するため, Mg に対する各すべり面に対する SF エネルギー表面を図 4 に示す。ここで, それぞれの面状の矢印がエネルギーの低い経路を示し, $\langle a \rangle$ 転位と $\langle c+a \rangle$ 転位の Burgers ベクトルに対応する。比較のため, Mg と Ti に対して, それぞれの経路に沿った SF エネルギーを図 5 (a) と (b) にそれぞれに示す。Mg では, 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, 柱面 $\langle a \rangle$ すべりは底面 $\langle a \rangle$ すべりに次いで低い。 c 軸方向のすべり変形は $\langle c+a \rangle$ すべりとして生じ, 柱面でなく一次錐面と二次錐面がすべりやすいことも確認できる。Ti では, c/a 比が Mg より小さく, 柱面 $\langle a \rangle$ 転位の SF エネルギーが底面 $\langle a \rangle$ 転位のものより小さくなることから, 主すべり系が柱面となることが予測される。

2.2 Peierls-Nabarro モデルの理論と応用

2.1 節の方法を用いて SF エネルギーを評価することで転位のすべり傾向が予測される一方, 転位の弾性場の寄与は考慮されていない。転位の自己エネルギーは, 局所的な格子ひずみによる弾性エネルギーと SF エネルギーで記述されるため, 実際の転位芯構造や転位運動は両者によって決定される。Peierls¹²⁾ と Nabarro¹³⁾ は二次元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,

すべり面における相対的な変位をすべり面を挟んだ格子ミスマッチ (Disregistry) を記述し, さらに Burgers ベクトル方向 (x 軸) に沿って変位が分布を持つことを許容している。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 (1) の全領域における積分が Burgers ベクトルと等しい。

$$db(x') = \left(\frac{d\delta(x)}{dx} \right)_{x=x'} dx' \equiv \rho(x') dx' \quad (1)$$

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。

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

ここで, K はエネルギー係数と呼ばれる弾性係数であり¹⁴⁾, 復元力をシノ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。

$$U_{tot}[\rho(x)] = U_{elastic} + U_{misfit} \quad (3)$$

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

$$U_{misfit} = \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(\delta(x)) dx \quad (5)$$

転位の安定構造は式 (3) のエネルギー汎関数の変分によって得られる。Joós と Duesbery はミスフィットポテンシャルと復元力を SF エネルギーとその勾配として PN モデルに導入し, 最大復元力と転位分布の半値幅を用いて転位の Peierls 応力を解析的に記述した¹⁵⁾。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, PN モデルによる解析モデルでは 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, 最大復元力の精度に大きく依存するためである。

2.3 準離散変分 PN モデル

古典 PN モデルの欠点を補うため, Bulatov らはミスフィットポテンシャルを第一原理計算によって求め, 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¹⁶⁾。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。

図 5 最小エネルギー経路に沿った (a) Mg と (b) Ti の SF エネルギーと変位の関係⁷⁾

8

図6 格子位置に対する $[11\bar{2}0]$ 方向の格子ミスマッチ $(\delta(x))$ と転位芯密度 $(\rho(x))$ の分布¹⁷⁾。(a), (b) 底面転位と (c), (d) 柱面転位の場合

$$U_{elastic} = \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi} \chi_{ij} [K_e(\rho_i^{(1)}\rho_j^{(1)} + \rho_i^{(2)}\rho_j^{(2)}) + K_s\rho_i^{(3)}\rho_j^{(3)}] \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \chi_{ij} &= \frac{3}{2} \phi_{i,i-1} \phi_{j,j-1} + \psi_{i,j-1} + \psi_{i,j} - \psi_{i,j-1} - \psi_{j,i-1} \\ \phi_{i,j} &= x_i - x_j, \quad \psi_{i,j} = \frac{1}{2} \phi_{i,j}^2 \ln |\phi_{i,j}| \\ U_{misfit} &= \sum_i \Delta x \gamma_{3d}(\delta_i) \end{aligned} \quad (7)$$

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(6)と式(7)の和で与えられ、転位芯の安定構造は全エネルギーを変分的に求め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ときの仕事を合わせた全エネルギーを変分的に求めることで、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る。このとき、転位が運動を始めるときの最小の負荷応力が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(7)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。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、SFエネルギー表面のサンプリングに対して双三次スプライン関数による補間を行い、任意の変位成分に対するエネルギー表面の勾配を数値的に求めた。純Mgの底面と柱面の $\langle a \rangle$ 刃状転位に対して、図4の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6に示す。底面転位

図7 合金元素添加に対する柱面の $\langle a \rangle$ 方向に沿ったSFエネルギーと復元力の変化¹⁷⁾。(a) Mg-Yと (b) Mg-AlのSFエネルギー、および (c) Mg-Yと (d) Mg-Alの復元力

は二つのピークを持ち、実験で観察される部分転位への分解に対応するとともに、柱面転位は完全転位が安定な転位芯構造となることがわかる。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わかった。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。Mg合金で用いられるAl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4の矢印に沿ったSFエネルギーの変化と復元力をそれぞれ図7(a)~(d)に示す。本解析では、Al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SFエネルギー表面を用いてSVPN解析を行った。その結果、SFエネルギーの低下に伴って、弾性ひずみを緩和するために転位芯は拡張し転位芯構造が大きく変化することが確認され、転位構造に有意な影響を及ぼすことがわかった。さらに、Yの面内占有率が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¹⁷⁾。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。以上のように、第一原理計算によって得られた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やPeierls応力を低い計算コストで予測することがで

きる。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、合金系への評価では二つの欠点を有している。まず、合金元素の影響はSFエネルギーへの寄与として導入されるが、第一原理計算で得られた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。さらに、Disregistryの勾配の最も大きな転位芯近傍の合金元素の弾性的、化学的相互作用が考慮されていないという問題がある。

3. 合金元素の転位構造とすべり運動への影響

3.1 周期系の転位双極子の弾性場

実際の合金元素が転位に及ぼす影響は、SFエネルギーだけでなく、転位芯と合金元素の弾性的・化学的相互作用によってもたらされる。近年、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り、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によって、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。しかし、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るため、欠陥構造が生じる遠距離の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、また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つため¹⁸⁾、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合は、孤立転位の場合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^{19, 20)}、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^{21, 22)}。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す。

$$\underline{\underline{\Delta}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \underline{\underline{\tilde{\Delta}}}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (8)$$

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。

$$W_c = \frac{1}{2} A_c c_{ijkl} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{A}_{ij}(\mathbf{G}) \tilde{A}_{kl}^*(\mathbf{G}) \quad (9)$$

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拘束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。転位は x, y 軸方向に単位格子を 12×6 並べた288原子

図8 周期系の転位構造の弾性解²⁵⁾。(a) 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、(b) 双極子と四重極子配置に対する z 方向の変位分布

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関数を用いて再構成(smearing)すると、 $N_G=40$ で十分収束しひずみ場の解が得られる。双極子と四重極子配置によるひずみ場は図8(a)に示すように周期的であることが確認される。次に、任意の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の二つの転位芯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。

$$u_j(\mathbf{r}_b) = u_j(\mathbf{r}_a) + \int_{\text{path } a \rightarrow b} dl_k A_{kj} \quad (10)$$

式(10)から図8(a)に対して得られた z 方向の変位場 u_z の分布を図8(b)に示す。ここで、実空間上の x, y 方向に数値的に経路積分を行った。図8(b)かららせん転位の拘束条件が満たされるとともに、 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り境界であることがわかる。以上のように、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考えることで、弾性解を満たす転位構造の原子モデルを構築することが可能となる。

3.2 転位運動の第一原理計算

3.1節で得られた転位モデルを用いて純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、Nudged elastic band (NEB) 計算²³⁾によってエネルギー変化と遷移状態を求めた。NEB計算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9(a)と(b)に示す。ここで、転位芯構造をDifferential displacement (DD) ベクトル²⁴⁾を用いて示している。第一原理計算の結果から、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、

図9 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) 柱面上で転位が移動する際の転位芯構造の変化²⁵⁾

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。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、柱面と錐面上で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、いったん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確認される。

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原子の電子状態を検討した。図10(a)と(b)の拡張した転位と収縮した転位の転位芯近傍のMg原子の局所状態密度から、純Mgの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

図10 純Mgの転位芯を構成するMg原子の局所状態密度²⁵⁾。(a) 拡張した転位と (b) 収縮した転位の局所状態密度 (黒線は無欠陥のMg原子、赤線と青線は転位芯近傍の原子に対応する)

図11 Mg中に合金元素が固溶した状態の局所状態密度²⁵⁾。(a) 合金元素近傍のMgに対するs,p軌道、(b) Mg中に固溶した合金元素のd軌道

元素が添加されたときの第一、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11(a),(b)に示す。Al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ではFermi準位近傍のp軌道が変化することがわかった。この状態は、図10(b)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

図12 AlとY近傍の転位芯構造のDDベクトルと電子密度分布²⁵⁾ 図13 Y元素近傍で転位が柱面上を運動する際のエネルギー変化²⁵⁾

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。Fermi準位近傍でMgに固溶した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られと考える。Mg中で d 軌道の状態が異なるAlとYに対して、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12に示す。Alでは図11(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転位芯近傍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、Yが固溶した場合の転位が運動する際の障壁エネルギーを図13に示す。その結果、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のものとは比べて大きく低下することがわかった。なお、Yが転位と相互作用を生じる影響半径から、1at%程度の溶質原子濃度でこのような転位構造の変化が十分生じることを確認している²⁵⁾。以上の解析から、Y元素は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。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詳細に検討され、一次・二次錐面上の転位が収縮することなく原子のシャッフリングを経てすべり面を移動することがわかって²⁶⁾。

4. 合金元素による界面凝集と破壊靱性

実験における破壊靱性 J_{IC} は、ASTM E1820規格によって、曲げ試験によって図1(b)のように得られた荷重-変位関係から得られる吸収エネルギーを用いて次式のように評価される²⁷⁾。

$$J_{IC} = \frac{2S}{B(W-a_0)} = \frac{2}{B(W-a_0)} \int_0^{dis} P du \quad (12)$$

ここで、 S は荷重-変位曲線が作る面積、 B と W はそれぞれ試験片の厚さと幅、 dis は荷重 P が最大値から半分値にまで減少した時の変位の値、 u は変位を示す。実験によって得られる荷重-変位関係の面積は弾性変形と塑性変形の寄与の両方が含まれるため、原子モデルを用いて理論的に評価・予測することは困難である。き裂先端で小規模降伏が成立し、塑性変形をほとんど生じないと仮定すると、 J_{IC} は線形弾性体に基づく破壊靱性値 K_{IC} と解析的な対応関係がある。Mgは一般の金属材料と比べて脆性的であり、塑性変形の寄与が小さいと仮定できるため、実験によって得られた吸収エネルギーを、Griffith理論²⁸⁾に基づくエネルギーによって評価する方法を検討した。局所応力 σ^* 、ヤング率 E 、Poisson比 ν によって記述される局所応力拡大係数を $k_{IC} = \sigma^* \sqrt{\pi a}$ とすると、エネルギー解放率は $(1-\nu^2) k_{IC}^2/E = 2\gamma_s$ で表され、弾塑性体における塑性変形による仕事 γ_p を考慮すると $(1-\nu^2) k_{IC}^2/E = 2\gamma_s + \gamma_p$ で表すことができる^{29,30)}。ここで、塑性仕事量は破壊に至るまでに蓄えられるエネルギーに相関すると仮定すると間接的に表面エネルギー γ_s の関数と表すことができ、 $(1-\nu^2) k_{IC}^2/E = 2\gamma_s + \gamma_p(\gamma_s)$ となる³¹⁾。このような最も単純な仮定を置くと、 γ_s は破壊靱性を記述する唯一の特性と考えることができる。次に、粒界のような界面における破壊を考える場合、界

面における過剰エネルギーをエネルギー平衡に導入し、表面エネルギー項を $2\gamma_s \Rightarrow 2\gamma_s - \gamma_{GB} \equiv 2\gamma_{int}$ のように修正する。Rice と Wang は、この $2\gamma_{int}$ に対する合金元素の偏析による脆化をエネルギー的に議論した³²⁾。表面と粒界において、合金元素が偏析する際のエネルギーをそれぞれ ΔE_s^{seg} と E_{GB}^{seg} とすると、弾性体における偏析を考慮した理想破壊仕事 $2\gamma_{int}^{seg}$ は次式のように表される。

$$2\gamma_{int}^{seg} = (2\gamma_s + \Delta E_s^{seg} \Gamma) - (\gamma_{TB} + \Delta E_{GB}^{seg} \Gamma) \quad (13)$$

ここで、 Γ は溶質原子が界面に偏析する場合の面密度であり、用いた原子モデルの面積の逆数と溶質の原子数を用いて与えられる³³⁾。純金属に対する界面と偏析した界面の差を $\Delta 2\gamma_{int}^{seg}$ とすると次式が得られる。

$$\Delta 2\gamma_{int}^{seg} = (\Delta E_s^{seg} - \Delta E_{GB}^{seg}) \Gamma \quad (14)$$

この $\Delta 2\gamma_{int}^{seg}$ は合金元素の偏析による界面の凝集エネルギーの変化を表す特性であり、界面破壊を理解する重要な因子となる。一般の金属材料では、系に与えられた負荷による仕事は転位運動などの塑性変形に費やされるため、このような単純化は厳密には有効でないが、DFT 計算を用いた解析によって

脆化因子を特定するなどの成果を挙げている³³⁻³⁶⁾。前述のように Mg では塑性変形能が小さく、Pugh³⁷⁾ および Pettifor³⁸⁾ による延性・脆性の判定基準からも脆性的な特徴を示すことから³⁹⁾、比較的应用が可能な金属系と仮定して、DFT 計算によって $\Delta 2\gamma_{int}^{seg}$ を評価した。Al 合金に関して、粒界および析出物などの界面構造に対する溶質原子や水素の凝集エネルギーへの影響が第一原理計算によって評価されており、破壊挙動の予測への有効性が示されている^{40,41)}。本研究では、界面の特徴による影響を議論するため、図 14(a) に示す3つの双晶および粒界構造を構築した。ここで、図 14(b) に示すように Voronoi 多面体解析から界面サイトにおける完全結晶から体積の比を求め、あらかじめ圧縮・引張サイトを特定している。我々の計算から、界面におけるサイトでは、合金元素の原子半径によって比較的確に圧縮と引張でエネルギー的に好ましいサイトが決まるが、表面サイトでは界面の種類やサイトの違いは小さく元素ごとの特徴が支配的となることがわかっている。さらに、 $\Delta 2\gamma_{int}^{seg}$ には後者の影響が大きく影響することから、界面の性格より元素の違いが破壊靱性に寄与することがわかっている³⁸⁾。いくつかの合金元素を対象として DFT 計算によって得られた、界面における占有率に対する界面凝集エネルギー変化を図 15 に示す。ここで、界面ごとの違いは小さいため、(10 $\bar{1}$ 1) 双晶の場合の例のみを示している。また、界面凝集エネルギー変化は、正の値を示す Ti, Y, Zr, Mn, Ni, Zn, Ag 元素が界面を強化する役割を果たし、負の値を示す Li, Ca, Sn, Pb が脆化元素であることが予測される。最後に、本評価手法の妥当性を示すため、実験における吸収エネルギーと計算による界面凝集エネルギー変化の関係を図 16 に示す。界面凝集エネルギー変化がゼロに近い値にばらつきはあるものの、強化と脆化傾向の強い元素に対してはよい相関が見られ、Zr が靱性を顕著に向上するという実験結果をよく捉えている。

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、機能向上に加えて、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。

5. 結 言

本稿では、合金化による機械的特性の向上に着目し、転位論と破壊力学理論に第一原理計算を応用した非経験的な合金設計手法を提案し、Mg 合金の欠点である低延性・低破壊靱性に対して、延性と靱性それぞれに対して合金元素の影響を評価した一連の結果について紹介した。延性に関する解

図 14 界面構造の原子モデル。(a) (10 $\bar{1}$ 1)TB, (10 $\bar{1}$ 2)TB, (30 $\bar{3}$ 2)GBの緩和構造と (b) Voronoi 多面体解析による界面サイトにおける局所体積³⁸⁾

図 15 粒界凝集エネルギーによる界面強化と脆化傾向³⁸⁾

図16 実験による吸収エネルギーと計算による粒界凝集エネルギーの比較³⁸⁾

析に関して、Yなどの一部の合金元素によって、柱面転位のPeierls応力の低下や、底面の拡張転位の収縮による非底面転位の活性化をもたらす、塑性異方性が低減されることが示された。これらの特性は、これまでの弾性応力場や転位の張出しなどの古典的なモデルから予測することは不可能であり、合金元素の化学的相互作用によって転位芯構造に劇的な変化を生じ、その結果、延性を向上させることがわかった。また、破壊靱性への影響に関して、エネルギーに基づく破壊力学理論を応用した。Mgのような脆性的な破壊を生じる場合という前提条件の下では、合金元素の界面凝集エネルギーの変化を評価することによって、粒界脆化を促進・抑制する傾向を評価することが可能であることを示した。このように、第一原理計算を用いて熱力学、変形、破壊などの重要な特性を非経験的に評価することが可能になり、機能向上を導く有力な合金元素や代替元素の探索において、元素の電子状態に基づき特性を予測する高効率な元素戦略的アプローチの役割はますます大きくなると考えられる。

本研究の一部は、H23～H27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」、JSPS科研費JP19K04993, JP18H05453, JP17H03409, JST さきがけJPMJPR1998の助成を受けて行われたものである。原子力機構の山口 正剛 博士、板倉 充洋 博士、物質・材料研究機構の染川 英俊 博士、カリフォルニア大学バークレー校のD. C. Chrzan教授をはじめ、共同研究を通じて多くの方々から有益な助言をいただきました。深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) M. M. Avedesian and H. Baker (eds.): Magnesium and Magnesium Alloys, ASM International, Materials Park, OH, (1999).
- 2) T. Mukai, M. Yamanoi, H. Watanabe, K. Ishikawa and K. Higashi: Mater. Trans., **42** (2001), 1177–1181.
- 3) B. Q. Shi, R. S. Chen and W. Ke: J. Magnesium Alloys, **1** (2013),

210–216.

- 4) Y. Kawamura, K. Hayashi and A. Inoue: Mater. Trans., **42** (2001), 1171–1174.
- 5) H. Somekawa, M. Yamaguchi, Y. Osawa, A. Singh, M. Itakura, T. Tsuru and T. Mukai: Philos. Mag., **95** (2015), 869–885.
- 6) H. Somekawa, T. Inoue and K. Tsuzaki: Philos. Mag., **95** (2015), 2513–2526.
- 7) 都留智仁：まてりあ, **56-1** (2017), 5–13.
- 8) V. Vitek: Philos. Mag., **18** (1968), 773–786.
- 9) G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B Condens. Matter, **47** (1993), 558–561.
- 10) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett., **77** (1996), 3865–3868.
- 11) H. J. Monkhorst and J. D. Pack: Phys. Rev. B, **13** (1976), 5188–5192.
- 12) R. Peierls: Proc. Phys. Soc., **52** (1940), 34–37.
- 13) F. R. N. Nabarro: Proc. Phys. Soc., **59** (1947), 256–272.
- 14) A. J. E. Foreman: Acta Metall., **3** (1955), 322–330.
- 15) B. Joós and M. S. Duesbery: Phys. Rev. Lett., **78** (1997), 266–269.
- 16) V. V. Bulatov and E. Kaxiras: Phys. Rev. Lett., **78** (1997), 4221–4224.
- 17) T. Tsuru, Y. Udagawa, M. Yamaguchi, M. Itakura, H. Kaburaki and Y. Kaji: J. Phys. Condens. Matter, **25** (2013), 022202.
- 18) J. P. Hirth and J. Lothe: Theory of Dislocations, 2nd Ed. Wiley, New York, (1982).
- 19) W. Cai, V. V. Bulatov, J. Chang, J. Li and S. Yip: Philos. Mag., **83** (2003), 539–567.
- 20) W. Cai, V. V. Bulatov, J. Chang, J. Li and S. Yip: Phys. Rev. Lett., **86** (2001), 5727–5730.
- 21) T. Mura: Proc. R. Soc. Lond. A, **280** (1964), 528–544.
- 22) M. S. Daw: Comput. Mater. Sci., **38** (2006), 293–297.
- 23) G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jónsson: J. Chem. Phys., **113** (2000), 9901–9904.
- 24) V. Vitek, R. C. Perrin and D. K. Bowen: Philos. Mag., **21** (1970), 1049–1073.
- 25) T. Tsuru and D. C. Chrzan: Sci. Rep., **5** (2015), 1–8.
- 26) M. Itakura, H. Kaburaki, M. Yamaguchi and T. Tsuru: Phys. Rev. Lett., **116** (2016), 225501.
- 27) ASTM E1820: Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, ASTM International, (2005).
- 28) A. A. Griffith: Philos. Trans. R. Soc. A, **221** (1921), 582–593.
- 29) E. Orowan: Rep. Prog. Phys., **12** (1949), 185–232.
- 30) G. R. Irwin: J. Appl. Mech., **24** (1957), 361–364.
- 31) M. L. Jokl, V. Vitek and C. J. McMahon Jr.: Acta Metall., **28** (1980), 1479–1488.
- 32) J. R. Rice and J. S. Wang: Mater. Sci. Eng. A, **107** (1989), 23–40.
- 33) 山口正剛：日本金属学会誌, **72** (2008), 657–666.
- 34) M. Yamaguchi and J. Kameda: Philos. Mag., **94** (2014), 2131–2194.
- 35) M. Yamaguchi, H. Shiga and H. Kaburaki: Science, **307** (2005), 393–397.
- 36) T. Hase, T. Ohtagaki, M. Yamaguchi, N. Ikeo and T. Mukai: Acta Mater., **104** (2016), 283–294.
- 37) S. F. Pugh: Philos. Mag., **45** (1954), 823–843.
- 38) D. G. Pettifor: Mater. Sci. Technol., **8** (1992), 345–349.
- 39) T. Tsuru, H. Somekawa and D. C. Chrzan: Acta Mater., **151** (2018), 78–86.
- 40) 大手里奈, 吉岡浩司, 上杉徳照, 瀧川順庸, 東 健司：軽金属, **69** (2019), 235–241.
- 41) 永野隆敏, 川崎優太, 篠嶋 妥, 伊藤吾朗：軽金属, **68** (2018), 189–193.