hcp 構造と長周期積層構造の変形挙動に関する原子モデル解析

Atomistic analysis of deformation behavior of hcp and long-period stacking ordered structures

○正 松本 龍介 (京大工)

Ryosuke Matsumoto, Department of Mechanical Engineering and Science,
Graduate School of Engineering, Kyoto University,
Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, 606-8501 Kyoto, JAPAN

浦長瀬 正幸 (京大工)

Masayuki Uranagase, Department of Mechanical Engineering
and Science, Graduate School of Engineering, Kyoto University,
Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, 606-8501 Kyoto, JAPAN

正 宮崎 則幸 (京大工)

Noriyuki Miyazaki, Department of Mechanical Engineering
and Science, Graduate School of Engineering, Kyoto University,
Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, 606-8501 Kyoto, JAPAN

Key Words: Molecular Dynamics, Kinking, Twinning, LPSO, Magnesium, Deformation

1. 緒言

近年, $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ 合金などの長周期積層(LPSO; Long Period Stacking Ordered)相を持つマグネシウム合金が見いだされ, それらの優れた力学特性が実験的に示されている⁽¹⁾. hcp 構造を有する従来のマグネシウム合金は圧縮変形下で双晶変形を生じるが, LPSO 構造では双晶変形のように境界面において特定の結晶方位関係を有さないキンク変形を生じることがわかってきている⁽²⁾. しかしながら, LPSO 相に生じるキンク変形の素過程や, 優れた力学特性との関わりについては具体的には明らかにされていない.

本研究では, Mg を想定した単元素の hcp 構造および LPSO 構造に対して圧縮変形の分子動力学(MD; Molecular Dynamics)解析を行う. このとき, 積層構造の違いのみによる変形挙動の違いを調べることで, 原子レベルから変形機構解明のための基礎的知見を得る.

2. 計算手法と解析モデル

2-1 LPSO 構造のモデル化 これまでに LPSO 構造において 10H(hexagonal)型, 18R(rhombohedral)型, 14H 型, 24R 型などの種々の構造多形が観察されている⁽³⁾. 通常のマグネシウムが持つ hcp 構造は, AB, AB, AB というように 2 周期の原子配列となっている(2H)が, 例えば, $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ 合金が持つ 18R 型の LPSO 構造は ABABABCACACA BCBCBC, AB... というように 18 周期の原子配列となっている. すなわち, LPSO 構造では hcp 構造の間に, 周期的に fcc 構造が入り込むような構造になっている. また, Mg 以外の添加元素が fcc 構造部分に濃化した濃度変調を有することも明らかにされている.

MD 法では原子の相互作用は原子間ポテンシャルによって表現されるため, その選定は非常に重要である. 現在のところ Mg-Zn-希土類系の 3 原系の原子間ポテンシャルは存在せず, またその開発は非常に困難であると考えられる. そこで本研究では, モデルポテンシャルを用いて LPSO 構造を再現することで, 積層の違いのみに着目した解析を実施する.

2-2 原子間ポテンシャルについて 本研究では, LJ(Lennard-Jones)ポテンシャル(ϕ_{LJ})をカットオフ距離 r_c でエネルギーとその一次微分(力)が 0 になるように変更を加えた SLJ (Smoothed Lennard-Jones) ポテンシャル(ϕ_{SLJ})を用いる. ポテンシャル関数は以下の通りである.

$$\begin{aligned}\phi_{\text{SLJ}}(r) &= \phi_{\text{LJ}}(r) - \phi_{\text{LJ}}(r_c) - (r - r_c) \phi'_{\text{LJ}}(r_c) \\ \phi_{\text{LJ}}(r) &= \varepsilon \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\}\end{aligned}\quad (1)$$

r は 2 原子間の距離, ε は結合エネルギーを決めるパラメータ, r_0 は第 1 隣接原子間距離を決めるパラメータである.

本ポテンシャルにおいてカットオフ距離 r_c を変化させると, 相互作用原子数の変化とポテンシャル曲線上の位置との関係で, 図 1 に示すように hcp 構造と fcc 構造のエネルギー差 ($\Delta E_{\text{hcp-fcc}} = E_{\text{hcp}} - E_{\text{fcc}}$) が変化する. よって hcp 構造部の原子(初期 hcp 原子)には $\Delta E_{\text{hcp-fcc}}/\varepsilon$ が最小になる $r_c = 1.740r_0$ を, fcc 構造部の原子(初期 fcc 原子)には $\Delta E_{\text{hcp-fcc}}/\varepsilon$ が最大になる $r_c = 1.936r_0$ を用いることで LPSO 構造を表現する. 原子間結合力 (ϕ) は 2 原子間の結合力が Mg に対する LJ ポテンシャルの値⁽⁴⁾である 0.16 eV になるように決定し, r_0 には初期 fcc 原子と初期 hcp 原子の両方に対して Mg の第 1 隣接原子間距離である 0.3184 nm を用いる. 初期 hcp 原子と初期 fcc 原子間のパラメータは以下の式によって決定した.

$$\begin{aligned}r_{c_fcc-hcp} &= \frac{(r_{c_fcc} + r_{c_hcp})}{2} \\ \varepsilon_{fcc-hcp} &= \sqrt{\varepsilon_{fcc} \times \varepsilon_{hcp}}\end{aligned}\quad (2)$$

ポテンシャルパラメータを表 1 にまとめる.

$\Delta E_{\text{hcp-fcc}}$ は, 初期 hcp 原子に対して -0.0017 eV, 初期 fcc 原子に対して 0.0010 eV であり, 実際の Mg の約 1/10 になっている. なお, 変形解析を実施すると構造変化を生じるが, 解析途中でポテンシャルは変化させず LPSO の初期構造に対するポテンシャルパラメータを用いる. これは, LPSO 構造の初期構造においては, fcc 構造部は Mg 以外の添加元素 (Zn, 希土類元素) によって安定化されていると考えられるが, 変形過程においてそれらの原子はほとんど拡散しないと考えられるためである.

2-3 解析モデルについて 周期境界条件を用いない 3 次元モデル (18.1 nm × 31.8 nm × 18.7 nm, 約 490,000 原子) を採用し, hcp 構造(2H), fcc 構造, および, LPSO 構造 (10H, 18R, 14H, 24R) の合計 6 種類の構造に対して変形解析を実施する. 10H, 18R, 14H, 24R の順に fcc 積層の間隔が広がる. x 軸方向に [0001](c 軸), y 軸方向に [1120](a 軸), z 軸方向に $[\bar{1}100]$ がくるように結晶を配置する. y 軸方向両端から 4 層分の原子を

境界原子とし、全境界原子の x 方向と y 方向の運動を拘束する。最初に速度スケール法による 300 K の温度制御下で、33 ps の緩和計算を実施した。この際、6 ps おきに原子の速度を与え直し、平均応力 (σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz}) が 0 になるようにモデル寸法を制御した。緩和計算後、境界原子の運動を拘束した状態でモデル内の全原子に毎ステップ変位勾配を与えることで変形を加える。この際、相当ひずみ速度 $\dot{\epsilon}^{eq}$ を一定 ($1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) にして、 $\dot{\gamma}_{xy}$ と $\dot{\epsilon}_{yy}$ の比 (変形方向比: $\alpha = -\dot{\gamma}_{xy}/\dot{\epsilon}_{yy}$) を変化させることで変形方向を変えた解析を実施する。変形解析中も温度を 300 K の一定に制御する。全ての解析でタイムステップ Δt は 2 fs とした。図 2 に 18R の積層を持つ LPSO 構造の初期構造を示す。

Fig. 1 Energy difference between hcp and fcc structures obtained by the SLJ potential

Table 1 Parameters for SLJ potential

	ϵ	r_c/r_0 ($r_0 = 0.3184 \text{ nm}$)
hcp-hcp	0.2127	1.740
fcc-fcc	0.1873	1.936
hcp-fcc	0.1996	1.838

Fig. 2 Initial structure (3-dimensional LPSO model with 18R stacking order)

2-4 結晶構造の可視化方法について 構造解析手法である Common Neighbor Analysis (CNA)⁽⁵⁾を用いて、各原子周りの結晶構造解析を行い、(i) hcp 構造、(ii) fcc 構造、(iii) (i), (ii)以外の構造(欠陥原子)に分類する。さらに(i) hcp 構造に対しては、第 2 隣接原子の位置関係から c 軸([0001])の方向を求め、 c 軸ベクトルの xy 平面への射影が x 軸となす角度(ϕ)に応じて色づけを行い、結晶方位の変化がわかるようにする。具体的には、 $|\phi| = 0^\circ$, $|\phi| = 45^\circ$, $|\phi| = 90^\circ$ に対しそれぞれ赤、緑、青とし、その間を RGB カラーで連続的に色を変化させて示す。(ii) fcc 構造は灰色で、(iii)欠陥原子は黒色でそれぞれ表示する。

3. 結果および考察

図 3 に応力-ひずみ曲線、図 4 に代表的な変形過程($z = l_z/2$ の断面)、図 5 に変形状態のまとめを示す。

hcp 構造においては、底面すべり系の分解せん断応力が大きくなる場合($\alpha = 4$)も含めて全ての場合で双晶変形を生じ(図 5)、その成長速度は非常に速い(図 4(a), (b))。ここで生じた双晶は、双晶面が母相の c 軸(x 軸方向)に対して約 17°

の傾きを有し、 z 軸に対して平行であることから $\{11\bar{2}1\}$ を双晶面とする双晶変形($K_1: \{11\bar{2}1\}$, $K_2: (0002)$, $\eta_1: (1/3)\langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\eta_2: (1/3)\langle 11\bar{2}0 \rangle$)⁽⁶⁾であると考えられる。hcp 構造では、図 3 に示した応力-ひずみ曲線においても双晶の伝ばに伴う応力の急減が確認できる。また、hcp 構造では、せん断変形の成分(変形方向比 α)が大きくなると降伏応力が急減する。これは双晶変形方向の分解せん断応力が大きくなるためである。

LPSO 構造においては、いくつかのケースを除き双晶変形は生じていない(図 5)。特に、fcc 積層の間隔が最も狭くなる 10H 構造では双晶は全く生じず、18R や 14H においても 1 ケースしか生じていない。また、応力-ひずみ曲線についても、LPSO 構造において降伏後の圧縮応力が hcp 構造や fcc 構造に比べて大きくなる傾向が確認できる(図 3(a), (b))。

LPSO 構造、 $\alpha = 0$ の場合は、双晶変形を生じなかったときは非底面転位(主に柱面転位($\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$))と底面転位の活動によって変形を生じる(図 4(c))。図 5 中にはこの変形モードを Non-basal と表記している。

次に、LPSO 構造、 $\alpha = 4$ で双晶変形を生じなかった場合(特に変形速度が遅い $\dot{\epsilon}^{eq} = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ における 10H, 18R, 14H)に着目する。図 5 中には Kink と表記している。この場合、図 3(b)より、圧縮応力($-\sigma_{yy}$)の最大値が hcp 構造よりも顕著に大きくなる。また、初期降伏後も圧縮応力が増大しており、圧縮応力が減少に転じた後の低下も穏やかであり、fcc 構造や、双晶変形を生じた LPSO(24R)や hcp 構造とは明らかな違いが見られる。10H ($\alpha = 4$, $\dot{\epsilon}^{eq} = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) における変形挙動の詳細を図 4(d)に示している。変形初期は底面すべり系において半転位を生成してすべり変形を生じる(図 4(d)(i))。これらの転位は z 軸方向正負の自由表面から張り出すことで生成していることが確認できた。その後、圧縮応力が大きくなると非底面すべりが見られた(図 4(d)(i), (ii))。非底面すべりは、hcp 層と fcc 層を横切って生じるため多くの折れ曲がりが発生し、その伝ばは遅い。また、すべり面上に多くの格子欠陥を生成することがわかる。非底面すべりが発生した後は、それによって生成した格子欠陥が底面すべり系を運動したり、それらの格子欠陥から底面の半転位対を生成する様子が確認できた(図 4(d)(ii), (iii))。さらに、非底面すべりによって生成した格子欠陥から半転位対が生成すると、起点となった格子欠陥が消滅することが確認できる(図 4(d)(ii)から(iii)の変化において中央部の格子欠陥が消滅している)。この間、変形を加えているにも関わらず、せん断応力がほぼ 0 であり、圧縮応力が徐々に減少していること(図 3(b))からも、容易に底面すべり系が活動し、それに伴ってモデルの上下端に転位列が発生して方位差を形成する(図 4(d))ことで圧縮変形を担っていることがわかる。

以上の解析では、圧縮軸方向のモデル寸法が小さく、さらに変位制御の境界条件であるため、境界が徐々に形成されている。また、生成した転位列の運動が上下の固定端の影響を受けて止められている。LPSO(10H)に対して y 軸方向の寸法を 3 倍にして、 $\dot{\epsilon}^{eq} = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 2$ を加えた場合の応力-ひずみ曲線を図 6 に、変形挙動を図 7 に示す(図 6 中の(i)~(vi)は図 7 の図に対応)。この場合も双晶変形を生じず、転位列による境界を形成して折れ曲がり(キンク)を生じる様子が確認できる。この際、2 つの平行な境界をペアとして徐々に方位差が形成される訳ではなく、各々の境界が応力の急減を伴って急速に形成されるのがわかる(図 7 中の矢印)。

4. まとめ

LPSO 構造は双晶変形や非底面転位による変形に対して大きな抵抗が発生するが、一度、非底面転位が発生すると残留する格子欠陥が底面すべりを活性化させることがわかった。また、LPSO 構造では、転位列の形成によって方位差を生じ、折れ曲がり変形(キンク)を生じることがわかった。非底面

すべりによって生成した格子欠陥の構造や、詳細な構造変化については、今後詳細に調べていく予定である。

Fig. 3 Stress-strain curves($\dot{\epsilon}^{eq} = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$)

Fig. 4 Structure change during deformation($\dot{\epsilon}^{eq} = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$)

α	Strain rate ($\dot{\epsilon}^{eq} \text{ 1/s}$)	LPSO (10H)	LPSO (18R)	LPSO (14H)	LPSO (24R)	HCP (2H)	FCC (3C)
0	10^8	Non-basal 120 ps	Twin 80 ps	Non-basal 120 ps	Non-basal 120 ps	Twin 80 ps	(Basal) 80 ps
	10^9	Non-basal 1.6 ns	Non-basal 1.5 ns	Non-basal 3.6 ns	Twin 1.04 ns	Twin 0.8 ns	(Basal) 1.2 ns
4	10^9	Kink 240 ps	Kink 240 ps	Twin 160 ps	Kink 160 ps	Twin 160 ps	(Basal) 200 ps
	10^8	Kink 2.0 ns	Kink 2.0 ns	Kink 2.0 ns	Twin 1.04 ns	Twin 0.8 ns	(Basal) 1500

Fig. 5 Summary of deformation behavior

Fig. 6 Stress-strain curves of long model
(LPSO(10H), $\dot{\epsilon}^{eq} = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 2$)

Fig. 7 Deformation behavior of long model
(LPSO(10H), $\dot{\epsilon}^{eq} = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 2$)

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、科学研究費補助金（新学術領域研究（研究領域提案型））「マルチスケール計算力学によるLPSO構造の変形と力学特性の解明」（領域課題名：シンクロ型LPSO構造の材料科学—次世代軽量構造材料への革新的展開—）の補助を受けた。ここに謝意を表す。

文 献

- (1) S. Yoshimoto, M. Yamasaki and Y. Kawamura, Materials Transactions, 47, (2006), pp.959–965.
- (2) T. Itoi, K. Takahashi, H. Moriyama and M. Hirohashi, Scripta Materialia, 59, (2008), pp.1155–1158.
- (3) M. Matsuda, S. Ii, Y. Kawamura, Y. Ikuhara and M. Nishida, Material Science and Engineering, 393, (2005), pp.269–274.
- (4) Y. Minonishi, S. Ishioka, M. Koizumi, S. Morozumi and M. Yamaguchi, Philos. Mag. A, 43 (1981), pp. 1017–1026.
- (5) J. D. Honeycutt and H. C. Andersen, Journal of Physical Chemistry, 91, (1987), pp. 4950–4963.
- (6) 吉永日出男, "稠密六方晶金属の変形双晶", (2007), p. 67, 内田老鶴園.