

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：34310

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18238

研究課題名(和文)電子状態計算に基づく高加工性マグネシウム合金設計指針の構築

研究課題名(英文) Alloy design of high formability Mg alloys based on first-principles calculations

研究代表者

湯浅 元仁 (YUASA, Motohiro)

同志社大学・理工学部・助教

研究者番号：70635309

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：マグネシウム合金の底面すべりと柱面すべりのすべりの異方性に着目し、高加工性マグネシウム合金設計指針の構築を試みた。まず、第一原理計算から各マグネシウム合金のすべりの異方性の指標となるパラメータを導出した。計算モデルのマグネシウム合金を実際に作製し、成形性評価を行った結果、一部の例を除き、第一原理計算から算出されるすべりの異方性が低いものほど、実際の成形性がよい、という結果を得ることができた。異方性の指標と成形性が対応しなかった例については、底面・柱面すべり以外のすべりが起こっていることがわかり、高加工性合金の設計のためには、さらに異なるすべり系を含めた指標を見つける必要があることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Focusing on the plastic anisotropy between basal and prismatic slip in Mg alloys, I explored the high formability magnesium alloys design. The plastic anisotropy factor was obtained from the first-principles calculations. I fabricated the magnesium alloys and evaluated their formability by Erichsen tests. As a result, the lower plastic anisotropy factor obtained from the first-principles calculations, the higher plastic formability in the magnesium alloys, with an exception. The reason why the plastic anisotropy factor did not correspond to the formability is that the slip system other than the basal and prismatic slip was activated by alloying elements. It is suggested that it is necessary to determine another plastic anisotropy factor including other slip systems for designing high formability magnesium alloys

研究分野：構造・機能材料

キーワード：マグネシウム合金 第一原理計算 合金設計

1. 研究開始当初の背景

マグネシウム(Mg)は実用金属の中で最も低密度であり、優れた比強度および比剛性、金属特有の易リサイクル性を有することから、次世代輸送機器用部材として国内外から注目が集まっている。しかし、アルミニウム合金や鉄鋼材料と比較して室温成形性に劣り、室温プレス成形により部材を大量生産できないことが、実用化に際してのボトルネックとなっている。

Mgの低い成形性は、その結晶構造(HPC:六方最密構造)に起因して、塑性変形を担う結晶のすべり変形が、室温では底面すべりに限定されてしまうことに起因する。また、圧延により作製した板材には、c軸が板面に垂直に配向する集合組織が形成されるため、それが変形異方性をより助長し、室温成形性を劣悪にしている。

近年、微量のCaを添加したMg-Zn合金(Mg-Zn-Ca合金)において、c軸が板幅方向に35°傾いた特異な集合組織(TD-split texture)が形成されることが見出されている。このTD-split textureを形成したMg合金圧延材は、既存のMg合金と全く異なる変形異方性を示し、アルミニウム合金並みの室温張出し成形性を示すことから、室温プレス成形可能なマグネシウム合金として注目を集めている。

申請者は、これまで金属材料の変形・破壊について、その素過程(変形なら転位すべり、破壊なら原子結合の破断など)に着目して、第一原理計算からそのメカニズムを考察してきた。近年は、Mg-Zn-Ca合金の優れた成形性の原因について第一原理計算を用いて解明することを目指している。例えば、Mg-Zn-Ca合金においては、室温では活動しにくいすべり系が活動することが実験から示唆されている。そこで、各種すべり系の活動しやすさを、第一原理計算を用いて評価し、上記合金において各種すべり系の異方性が緩和していることを明らかにしている。また、各種すべり系の活動しやすさと電子状態の関連について調査し、電子密度の低下と柱面すべりの活動しやすさに関連があることを突き止めている。

2. 研究の目的

Mg合金の成形性を改善するTD-split texture形成メカニズムを電子論の観点から探求し、高加工性マグネシウム合金の創製を目指す。応募者は、TD-split textureを形成するMg-Zn-Ca合金を対象として、金属材料の変形の素過程(転位すべり)に着目し第一原理計算を行うことで、TD-split texture形成の原因が、微量元素添加によるマグネシウム合金のすべり変形の異方性の緩和であることを提言している。本研究では、上記知見を異なる合金系に展開し、マグネシウム合金のすべり変形のしやすさに及ぼす添加元素の働きを電子状態から解明する。最終的に、優れた室温成形性を示すマグネシウム合金の合金

設計指針を、計算科学の視点から構築することを目指す。

3. 研究の方法

研究目的を達成するため、大きく分けて以下の3項目を実施した。

(1) 各種3元系Mg合金の基本情報の抽出:

本研究で対象とする合金は3元系であるため2種類の添加元素(Znなど:第2元素、Caなど:第3元素)の位置を求めるための構造最適化計算を行った。ここでは、第2元素の位置を固定し、第3元素の位置を第2元素の第1近接から第3近接の範囲で配置し、構造最適化計算を行った上で、凝集エネルギーを算出する。凝集エネルギーとはモデルの全エネルギーから各原子の孤立状態のエネルギーを差し引いた値を指し、結晶構造の安定性の指標となるものである。一連の計算結果より、第2元素と第3元素が最も安定して存在する原子位置を特定し、それを計算モデルとして採用した。

作成した計算モデルに対して、すべり面に対してせん断変形を与える「第一原理せん断試験」を実施した。第一原理せん断試験により得られる「すべり変形のしやすさ(転位の移動性:GSFE(Generalized Stacking Fault Energy))」を、各種すべり系について算出し、GSFEの異方性を評価した。さらに、第一原理計算から算出される電子状態を解析することにより、TD-split textureを形成する高加工性Mg合金に特徴的なGSFEおよび電子状態を抽出した。

(2) 新Mg合金群の抽出

準網羅的に新しい3元系Mg合金モデル(Mg-Zn-X合金)を作成し、(1)で得られた知見に基づいて新Mg合金群の抽出を行う。新合金群を選定するに当たっては、すべての添加元素を網羅的に扱うのではなく、X元素としては、SrとBaを選定した。当初、より多くの元素を扱う予定であったが、計算に想定していたよりも多くの時間がかかったため、SrとBaに集中して解析を行うこととした。

これらの候補を組み合わせたMg-Zn-Sr、Mg-Zn-Ba合金モデルについて、構造最適化計算を実施し、その変形前の電子状態を算出し、第一原理せん断試験によりGSFEを算出した。

(3) 新Mg合金の作製と評価

Mg-Zn-Sr、Mg-Zn-Ba合金の試作を実施し、室温成形性向上の確認と機械的特性の評価を行った。溶解・鑄造・熱間押し出し・熱間(温間)圧延により作製し、その組織・集合組織を評価するとともに、エリクセン試験により室温成形性を確認した。

4. 研究成果

まず、3 元系 Mg 合金モデルに関しては、凝集エネルギーを計算した結果、合金元素によらず、全て同じ添加元素の配置で合金モデルが最安定となった。最安定となった添加元素配置において、底面すべり、柱面すべりの GSFE 計算のためのモデルを図 1 に示す。

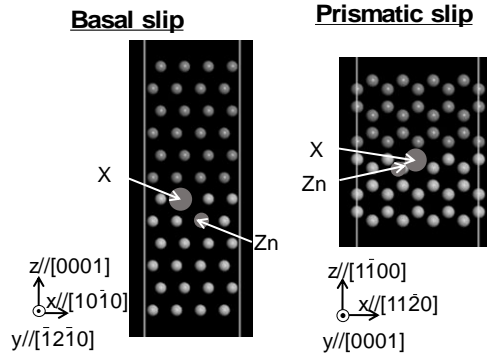


図 1 底面すべり、柱面すべり GSFE 計算用モデル

図 1 のモデルを用いて計算した底面すべり、柱面すべりの GSFE を図 2 に示す。図 2 では、比較のため、本研究で計算した Mg-Zn-Sr、Mg-Zn-Ba モデルに加え、2 元系の Mg-Zn モデル、3 元系の Mg-Zn-Ca モデルの計算結果も合わせて示した。横軸の u/b は、 u : 変位、 b : そのすべり系のパーガースベクトルを表しており、パーガースベクトル分すべり変形が起こると、 $u/b=1$ となる。図 2(a) の底面すべりにおいて、 $u/b=1$ の時に GSFE が 0 でない値を持つのは、これが積層欠陥エネルギーに対応しているためである。GSFE の値を見るとどの合金元素を添加しても、GSFE 全体が低下している傾向が見られる。また、その低下のレベルは $Ca > Sr > Ba$ の順であった。

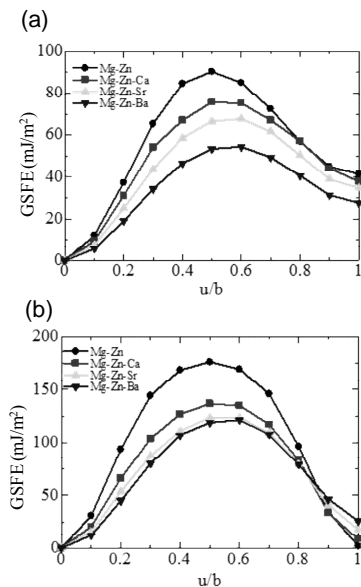


図 2 GSFE 曲線：(a)底面すべり、(b)柱面すべり

合金設計指針を構築するにあたり、何かしらの指標を導出する必要があると考え、底面すべりと柱面すべりの GSFE の最大値の比： $\gamma_{us(basal)}/\gamma_{us(prism)}$ をすべりの異方性を評価するための指標として導入した。これは、いくら柱面すべりの GSFE が下がっていても、底面すべりの GSFE も同様に下がるのであれば、すべりの異方性は解消されず、柱面すべりはすべりにくいままである、と考えたためである。 $\gamma_{us(basal)}/\gamma_{us(prism)}$ の値が高いほど、柱面すべりが底面すべりに対してすべりやすい、と評価できる。各合金モデルの $\gamma_{us(basal)}/\gamma_{us(prism)}$ をまとめたものを図 3 に示す。図 3 よりすべりの異方性は、Mg-Zn-Ca モデルで最も緩和されており、ついで Mg-Zn-Sr モデルとなった。Mg-Zn-Ba モデルは、図 2 に示される通り、底面・柱面の両すべりの GSFE を大きく低減させるが、すべりの異方性自身は、2 元系の Mg-Zn モデルよりも悪化していることが見受けられる。

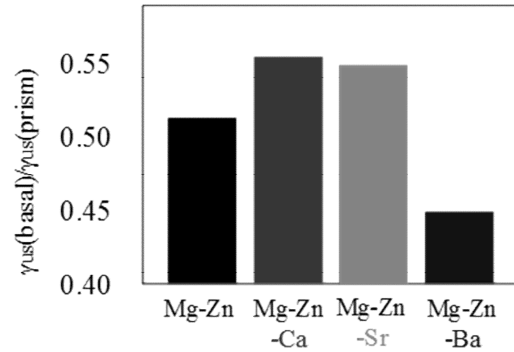


図 3 各合金モデルのすべり異方性評価指標： $\gamma_{us(basal)}/\gamma_{us(prism)}$

第一原理計算のすべりの異方性の評価指標が、妥当であるかどうかを確認するために、実際に Mg-Zn、Mg-Zn-Ca、Mg-Zn-Sr、Mg-Zn-Ba 合金を作製しエリクセン試験を行った。その結果、それぞれのマグネシウム合金のエリクセン値は、Mg-Zn:3.4、Mg-Zn-Ca:8.2、Mg-Zn-Sr:7.3、Mg-Zn-Ba:5.4、となった。第一原理計算から算出された $\gamma_{us(basal)}/\gamma_{us(prism)}$ とエリクセン値の関係を図 4 に示す。Mg-Zn-Ba モデルを除く、Mg-Zn、Mg-Zn-Ca、Mg-Zn-Sr は、第一原理計算から算出された $\gamma_{us(basal)}/\gamma_{us(prism)}$ とエリクセン値がよく対応していることがわかる。すなわち、本研究で着目したすべりの異方性の緩和が、マグネシウム合金の成形性の向上に貢献していることを示唆していると言える。よって、Mg-Zn-Ca、Mg-Zn-Sr モデルで見られたすべりの異方性の緩和により、柱面すべりが底面すべりに対してすべりやすくなり、その結果、成形性が向上したといえることができる。

その一方で、図 4 に示される通り、Mg-Zn-Ba モデルに関しては、第一原理計算から算出されたすべりの異方性の評価と実際の成形性が対応していない。すなわち、計

算上はすべりの異方性の緩和が Mg-Zn よりも起こっていないにも関わらず、実際の成形性は、Mg-Zn よりも優れていた。これは、活動するすべり系の違いではないかと考えられる。すなわち、今回のすべりの異方性の評価は、底面すべりと柱面すべりのみにしか着目していないため、その他のすべりが起こって変形が起こる場合は説明ができないためであると考えられる。実際に集合組織を解析すると、図4で直線上に示される3合金モデルは、主に底面すべりと柱面すべりによって変形している集合組織を示したのに対し、Mg-Zn-Ba モデルは、錐面すべりが起こっていることが示唆される集合組織を示していた。

以上のことから、すべりの異方性から高加工性マグネシウム合金の合金設計指標を確立しようとする場合、底面すべりと柱面すべりのみではなく、その他のすべり系も考慮する必要があることがわかった。

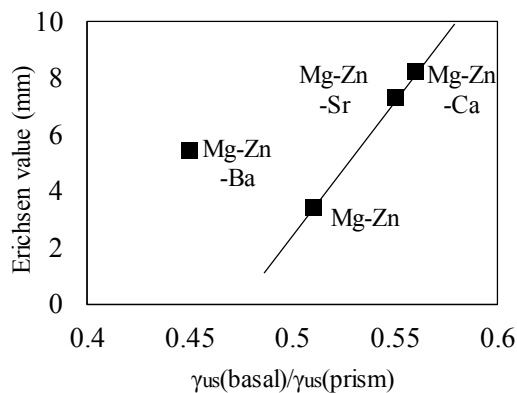


図4 すべり異方性評価指標： $\gamma_{us}(\text{basal})/\gamma_{us}(\text{prism})$ とエリクセン値の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

N. Miyazawa, T. Yoshida, M. Yuasa, Y. Chino, M. Mabuchi, “Effect of segregated Al on 10-12 and 10-11 twinning in Mg”, J. Mater. Res., 30 (23) (2015) 3629-3641.

DOI:doi.org/10.1557/jmr.2015.330

査読有

T. Yoshida, M. Yuasa, M. Mabuchi, Y. Chino, “Effect of segregated elements on the interactions between twin boundaries and screw dislocations in Mg”, J. Appl. Phys., 118(3), (2015) 034304(1)-(12).

DOI: dx.doi.org/10.1063/1.4926947

査読有

〔学会発表〕(計2件)

湯浅 元仁、 “マグネシウムの双晶と転位の

相互作用に関する原子論的解析” 関西軽金属サマースクール、関西大学(大阪府大阪市)、2016年9月2日

M. Yuasa, N. Miyazawa, M. Mabuchi, Y. Chino, “Stretch formability of Mg-Zn-X (X=Ca, Sr, and Ba) alloys: experimental and first-principles studies” International Symposium on Plasticity and Its Current Applications (Plasticity 2016), Kona (USA), (2016.1)

〔図書〕(計0件)

なし

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

湯浅 元仁 (YUASA, Motohiro)

同志社大学理工学部・助教

研究者番号：70635309

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

馬淵 守 (MABUCHI, Mamoru)

千野 靖正 (CHINO, Yasumasa)

吉田 貴志 (YOSHIDA, Takashi)

宮澤 直樹 (MIYAZAWA, Naoki)