

令和 5 年 4 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05131

研究課題名（和文）第一原理計算と統計的手法によるAl合金中の空孔 - 溶質原子クラスタの構造解明

研究課題名（英文）Elucidation of structures of vacancy-solute clusters in aluminum alloys by first-principles calculations and statistical method

研究代表者

水野 正隆 (Masataka, Mizuno)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50324801

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）：時効硬化型Al合金では空孔と溶質原子の相互作用が機械的特性に大きく影響する。本研究課題では第一原理計算と統計的手法によりAl-Mg-Si合金における空孔 - 溶質原子クラスタの安定構造を明らかにした。析出強化相に遷移するのは最安定のクラスタではなく、準安定の層状空孔 - 空孔溶質原子クラスタであるため、室温放置による最安定空孔 - 溶質原子クラスタの形成が、室温放置で析出強化相の形成が抑制される「負の効果」の一因になっていると考えられる。Al-Mg-Zn合金では空孔が溶質原子クラスタの形態や安定性の影響が小さいことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Al-Mg-Si合金における空孔 - 溶質クラスタの形成については多くの研究が行われてきたが、詳細な構造や析出強化相への遷移過程は明らかではなかった。第一原理計算と統計的手法により、網羅的な原子の配置の検討を行い、空孔 - 溶質原子クラスタの安定構造を初めて明らかにした。最安定クラスタではなく準安定クラスタが析出強化相に遷移することも明らかにし、室温時効での最安定クラスタの形成が析出強化相形成を抑制するメカニズムを示した。これは、工業的にも問題になっている室温時効による「負の効果」の抑制方法の提案に寄与する研究成果である。

研究成果の概要（英文）：The interaction between vacancies and solute atoms has a great influence on the mechanical property of age-hardening Al alloys. In the present work, the stable structures of vacancy-solute clusters in Al-Mg-Si alloys have been clarified using first-principles calculations and statistical method. Not the most stable but the second most stable vacancy-solute cluster, which has layered type structure, evolves into the precipitation hardening phase, which contributes to the negative effect of natural aging: the precipitation of the precipitation hardening phase is suppressed by natural aging. In Al-Mg-Zn alloys, the effect of vacancies on the structure and stability of solute clusters is not significant, which contributes to the age-hardening of furnace-cooled specimen.

研究分野：計算材料科学

キーワード：Al-Mg-Si 第一原理計算 溶質クラスタ 空孔 Siリッチクラスタ モンテカルロ計算 析出強化

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、自動車の軽量化のために Al 合金のボディシート材への適用が増加しており、その代表的な合金が時効硬化型の Al-Mg-Si 合金である。これは Al-Mg-Si 合金が有するベークハード性を利用するもので、約 180°C で行う焼き付け塗装時の時効硬化によって強度を得ることができる。一方、焼き付け塗装前に室温での保持時間が長くなると、焼き付け塗装後の強度が低下する問題があり、負の効果と呼ばれている。これは室温保持で Si 濃度が過剰な空孔 - 溶質原子クラスタが形成され、焼き付け塗装時に強度上昇に寄与する  $\beta''$  相の形成が抑制されるためであると考えられている。また、焼き付け塗装前の 100°C 程度の予備時効により、GP ゾーンが形成され逆に強度が上昇する現象がおり、正の効果と呼ばれている。すなわち焼き付け塗装前に形成される空孔 - 溶質原子クラスタの形態が、焼き付け塗装後の強度に大きく影響する。したがって、焼き付け塗装後の強度を制御するためには、このような複雑な二段時効現象の機構を明らかに必要があり、予備時効の条件や合金組成が及ぼす空孔 - 溶質原子クラスタの形態への影響の解明は産業界からも強く望まれている。一方、Al-Mg-Zn 合金では Al-Mg 合金で見られる加工時の応力変動が抑制されるが、空孔-Mg-Zn クラスタの形成が関与していると指摘されている。Al 合金における空孔 - 溶質原子クラスタの研究は電子顕微鏡による観察に加え、近年では 3 次元アトムプローブ (3DAP) による分析が行われている。3DAP は合金中の原子分布を 3 次元的にとらえることにより、空孔 - 溶質原子クラスタのサイズや組成の分析が可能な手法である。しかし、結晶構造を再現できる位置精度はないため、空孔に関する情報を得ることができない。また、これらの手法は試料作製に手間がかかるため室温時効初期の変化をとらえることは困難である。空孔を直接検出できる手法としては陽電子消滅測定法があり、近年は Al 合金の空孔 - 溶質原子クラスタの研究にも適用されている。陽電子消滅法は ppm オーダーの空孔を直接とらえることができることに加え、非破壊での測定が可能であることから、時効処理に伴う空孔 - 溶質原子クラスタの挙動の観測に非常に適した手法である。申請者の研究グループでも Al-Mg-Si 合金および Al-Mg-Zn 合金の陽電子寿命測定に着手しており、室温時効に伴う空孔 - 溶質原子クラスタの挙動を陽電子寿命値の変化として観測できることを確認している。陽電子寿命値の変化が空孔 - 溶質原子クラスタのどのような変化により生じているのかを解析するには、空孔 - 溶質原子クラスタの陽電子寿命や生成エネルギーの理論計算値との比較による議論が必要となる。しかし、空孔 - 溶質原子クラスタの理論計算は溶質原子の配置の自由度が大きくモデル化が困難であるため、これまで理論計算の報告例はない。

### 2. 研究の目的

本研究課題では時効硬化型 Al-Mg-Si、Al-Mg-Zn 合金について、第一原理計算と統計的手法により空孔 - 溶質原子クラスタの安定構造を解明し、空孔 - 溶質原子クラスタを制御する材料設計指針を得ることを目的とする。具体的には Al-Mg-Si 3 元系合金について、空孔と第一近接の 12 原子までを考慮した空孔 - 溶質原子クラスタの溶質原子の増加に伴う構造および安定性の変化を第一原理計算と統計的手法による網羅的な探索により解明する。更に得られた空孔 - 溶質原子クラスタの安定構造から析出強化相である  $\beta''$  相に遷移する過程を解明する。同様の手法により Al-Mg-Zn 合金における空孔 - 溶質原子クラスタの安定構造を解明する。

### 3. 研究の方法

(1) 空孔の第一近接に存在する 12 原子を 2 種類の溶質原子で置換する場合の全ての配置に対して、申請者が独自に開発したプログラムにより対称性を考慮して等価な配置をもつ構造を取り除くと独立な配置の数は 11824 通りとなる。これらの配置の中から溶質原子数が 6 と 12 の場合について第一原理計算を行い、生成エネルギーを得た。空孔 - 溶質原子クラスタ中の各結合種の数を記述子として重回帰分析により生成エネルギーの予測式を得た。配置の数が少ない溶質原子数が 1~4 の場合についてはすべての配置について、5~11 の溶質原子数の場合については予測式と実際の計算値のずれ ( $\pm 0.015$  eV) を考慮し、予測式から安定構造の候補となる構造について第一原理計算を行った。得られた安定構造から有限温度による存在確率を考慮して溶質原子数の増加に伴う組成や陽電子寿命の変化を陽電子寿命測定から得られる情報と比較し検証を行った。各項のエネルギーの計算には平面波擬ポテンシャル基底を用いた第一原理電子状態計算プログラムである VASP コードを利用し、FCC 単位格子を  $3 \times 3 \times 3$  倍した 108 格子点からなるスーパーセルを用いて計算を行った。

(2) (1) で得られた空孔の近接原子がすべて溶質原子になった場合の安定構造である空孔 -  $Mg_4Si_8$  クラスタを基準にして、更に溶質原子が増えた場合の安定性の評価と構造変化の調査を行った。また、第一原理計算を利用したモンテカルロ計算により、溶質原子がランダムに分布した固溶体から空孔 - 溶質クラスタへの遷移過程を調べた。同様に Al-Mg-Zn 合金についてもモンテカルロ計算により空孔 - 溶質クラスタの形成過程を調べた。

#### 4. 研究成果

(1) 図 1 に Al-Mg-Si 合金における溶質原子数と網羅的検討により得られた最安定構造の空孔 - 溶質原子クラスタの生成エネルギーを示す。比較のため Al-Mg および Al-Si 合金についての結果も示している。Al 中では Mg-Mg および Si-Si の最近接結合は不安定であるため、溶質原子が 5 原子以上になると溶質原子間の最近接結合が不可避免的に生じて空孔 - 溶質原子クラスタの生成エネルギーが上昇し不安定になる。それに対して、Al-Mg-Si 合金では Mg-Si 最近接結合が非常に安定であるため、生成エネルギーは近接原子が全て溶質原子になるまで低下する傾向を示す。図 2 は得られた安定構造について空孔 - 溶質原子クラスタにおける Mg 濃度と Si 濃度の変化を示したものである。200 K の結果についてはボルツマンの確率分布を用いて準安定構造の組成も考慮に入れた濃度変化を示している。まず、溶質原子が 1~2 原子においては Si 濃度が増加し、溶質原子が 3 原子以上になると Mg 濃度が増加し始める。4~8 原子ではどちらの濃度も増加するが、8~12 原子では Mg 濃度は増加せずに Si 濃度のみ増加し、最終的に空孔 - Mg<sub>4</sub>Si<sub>8</sub> クラスタが最安定構造の組成となっている。空孔 - 溶質原子クラスタの陽電子寿命は理論計算から Si 濃度の増加とともに短くなり、Mg 濃度の増加とともに長くなることが分かっているが、図 2 に示した第一原理計算で得られた Mg 濃度と Si 濃度の変化は、室温時効による Al-Mg-Si 合金の陽電子寿命が最初に低下した後、一旦上昇し再び低下するという実験結果と対応するものである。

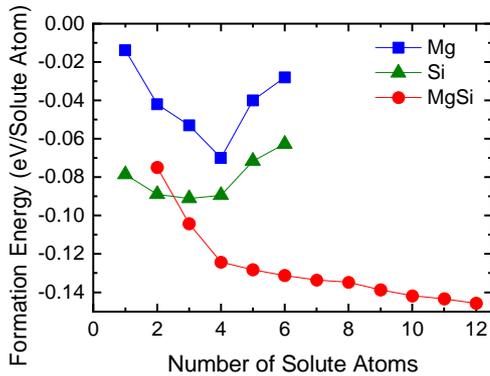


図 1 Al-Mg-Si 合金における溶質原子数の増加に伴う空孔 - 溶質クラスタの生成エネルギーの変化

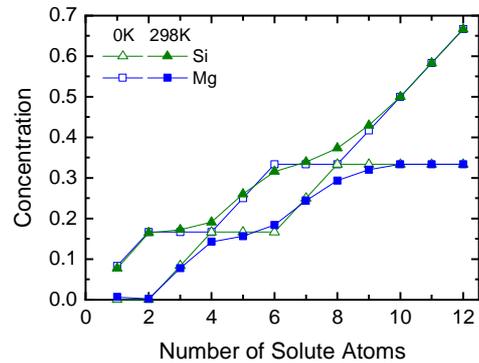


図 2 Al-Mg-Si 合金における溶質原子数の増加に伴う空孔 - 溶質クラスタにおける Mg, Si 濃度の変化

(2) (1)で得られた安定構造である空孔 - Mg<sub>4</sub>Si<sub>8</sub> クラスタを基準にして、更に溶質原子が増えた場合の安定性の評価と構造変化の調査を行った。その結果、図 3 (a)に示した空孔 - Mg<sub>4</sub>Si<sub>8</sub> クラスタの最安定構造よりも、図 3 (b)に示した Mg と Si が層状に空孔周辺に存在する準安定層状空孔 - Mg<sub>4</sub>Si<sub>8</sub> クラスタのほうが、Mg 原子の配位により安定化することが明らかとなった。更に、層状空孔 - Mg<sub>4</sub>Si<sub>8</sub> クラスタに Mg 原子が 5 原子配位すると、中心の Mg 原子が層状空孔 - Mg<sub>4</sub>Si<sub>8</sub> クラスタの Si 層の中心部にエネルギー障壁なしに変位することが明らかとなった。この構造は図 3 (c)に示した Al-Mg-Si 合金の析出強化相である β''相のコアになっている構造である β''-eye 構造と呼ばれる構造と一致するものであり、世界で初めて空孔 - 溶質クラスタから β''-eye 構造への遷移過程を明らかにした。Al-Mg-Si 合金の特徴は焼付塗装時に β''相の析出が進行する点であるが、焼付塗装前の室温放置が長くなると、β''相の析出強化が抑制されてしまう「負の効果」が問題となっている。β''-eye 構造へ遷移するのは最安定の空孔 - Mg<sub>4</sub>Si<sub>8</sub> クラスタではなく、準安定の層状空孔 - Mg<sub>4</sub>Si<sub>8</sub> クラスタであるため、室温放置による最安定空孔 - Mg<sub>4</sub>Si<sub>8</sub> クラスタの形成が、β''相による析出強化が抑制される一因であると考えられる。また、第一原理計算を利用したモンテカルロ計算により、図 4 (a), (b)に示したように溶質原子がランダムに分布した固溶体から層状空孔 - Mg<sub>4</sub>Si<sub>8</sub> クラスタを経て、β''-eye 構造への遷移も再現することができた。

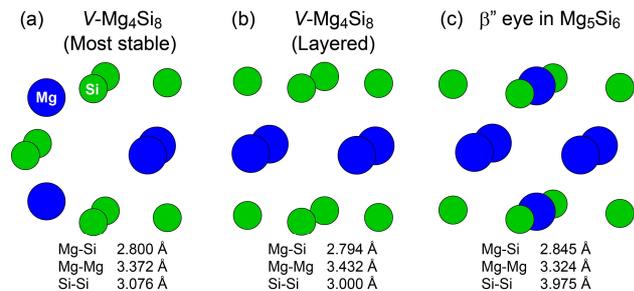


図 3 Al-Mg-Si 合金における空孔 - 溶質原子クラスタの (a) 最安定構造、(b) 準安定構造 (c) β''-eye 構造

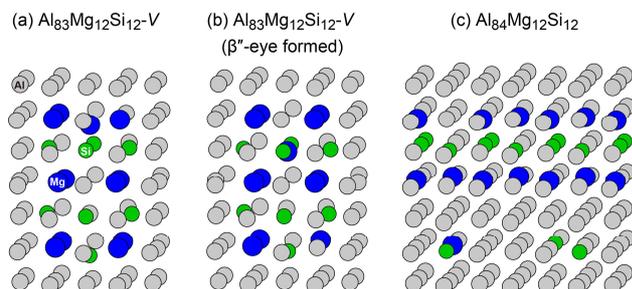


図 4 Al-Mg-Si 合金におけるモンテカルロ計算により得られた構造 (a) 空孔 - 溶質原子層状クラスタ、(b) β''-eye 構造、(c) 空孔を含まない場合の構造

なお、空孔を含まない場合は図 4 (c)に示したように Mg と Si は  $L1_0$  構造に近い層状の Mg-Si クラスタとなり、 $\beta''$ -eye 構造への遷移は起こらない。従って、Al-Mg-Si 合金で空孔が析出強化相の形成に非常に重要な役割を果たしていると考えられる。

(3) Al-Mg-Zn 合金について、第一原理計算を利用したモンテカルロ計算により、空孔 - 溶質原子クラスタの形成について調査を行った。まず、Al-Zn 合金では空孔の有無にかかわらず Zn 原子間で最近接結合が形成され、球形に近い Zn クラスタが形成された。空孔がある場合には、空孔周辺に Zn 原子が集まる傾向を示すが、空孔を含まない場合と比べるとエネルギー差は 0.13 eV 程度である。Al-Mg 合金は空孔の有無にかかわらず Mg 原子間の第 2 近接結合が形成され  $L1_2$  構造を有する  $Al_3Mg$  クラスタが形成され、空孔の有無によるエネルギー差はほとんど見られなかった。Al-Mg-Zn 合金では空孔の有無にかかわらず Mg-Zn の最近接結合を主体としてクラスタが形成されるが、エネルギーは低下する傾向を示しており安定構造を決定するまでには至らなかった。空孔を中心とした空孔 - 溶質原子クラスタが形成され析出強化相への遷移する Al-Mg-Si 合金と比較すると、Al-Mg-Zn 合金では空孔の有無による溶質原子クラスタの形態や安定性の影響は小さく、このことが Al-Mg-Zn 合金においては溶体化処理後に炉冷を行った場合も時効硬化が進行することの一因になっていると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Mizuno Masataka, Sugita Kazuki, Araki Hideki	4. 巻 12
2. 論文標題 Structural Transition of Vacancy-Solute Complexes in Al-Mg-Si Alloys	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Metals	6. 最初と最後の頁 2
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/met12010002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Masataka Mizuno, Kazuki Sugita, Hideki Araki	4. 巻 13
2. 論文標題 Structure and stability of vacancy-solute complexes in A-Mg-Si alloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 100853
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mtla.2020.100853	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------