

マグネシウム合金における第一原理計算

The first principles calculations of magnesium alloys

京都大学大学院エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻 馬淵守

背景と目的

マグネシウム(Mg)は実用金属中最も低密度であり、軽量材料として高いポテンシャルを有しており、比強度や比剛性、リサイクル性などの点でも優れているため、近年注目を集めている金属材料の一つである。しかしながら、Mg はその hcp 構造に起因する異方性に変形のすべり系を制限し、加工性が悪いという欠点がある。近年、Mg に微量の Ca を添加することで、降伏応力が減少する固溶軟化という現象が確認できた。この固溶軟化は Mg の変形の異方性を解消する有効な手段だと考えられる。しかしながら、まだ固溶軟化についての詳細なメカニズムは明らかにされていない。そこで、本研究では、Mg の固溶軟化機構の解明に資することを目的に、様々な添加元素がすべり変形に与える影響を、1) 原子サイズ(原子半径)に由来するサイズ効果 2) 電子状態に由来する化学的効果の 2 点に分けて調べた。すべり変形の起こりやすさは転位の移動性の評価方法である Generalized Stacking Fault Energy(GSFE)を用いて整理した。

検討内容

本研究での第一原理計算には、CASTEP を利用した。Mg のバルクモデル(Pure Mg)を作成し、続いて、その Mg のすべり面上の 1 つの Mg 原子を添加元素に置換した各種 Mg 合金モデルを作成した(図 1)。本研究では、添加元素として Al, Ca, Li, Zn, Ag, Sn を用いた。作成したそれぞれのモデルに対し、すべり面を境に上下の構造をずらすことにより GSFE を計算した。また、以下の計算式を用いて添加元素が GSFE に与える影響をサイズ効果(E_m)、化学的効果(E_c)に分けて評価した。

$$E_m = E_3 - E_1 \quad E_c = E_2 - E_3$$

なお E_1 は Pure Mg モデルの GSFE、 E_2 は各種 Mg 合金モデルにおける GSFE、 E_3 は各種 Mg 合金モデルの添加元素部分を Mg に再置換し、それ以外の構造は Mg 合金モデルを保ったモデルにおける GSFE である。

結果及び考察

図 2 に Pure Mg モデルの GSFE(E_1)と各種 Mg 合金モデルの GSFE(E_2)を示す。Mg-Ag 合金モデルは Pure Mg モデルに比べて高い GSFE を示す。それに対して、Mg-Al, Mg-Ca, Mg-Zn、そして Mg-Sn 合金モデルは Pure Mg に対して GSFE が低下する傾向が見られた。

図 3、4 に各種 Mg 合金モデルの E_m (サイズ効果)、 E_c (化学的

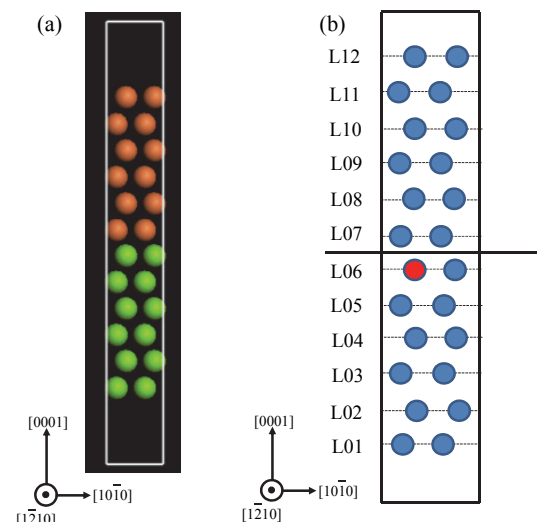


図 1(a) 計算モデル、(b)模式図、赤丸は添加元素位置

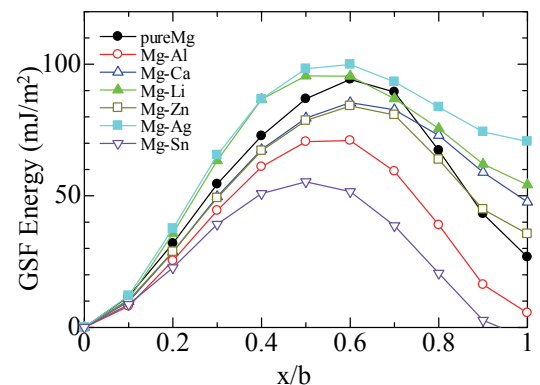


図 2 各 Mg 合金モデルにおける GSFE

効果)の値をそれぞれ示す。これらの図より、化学的効果の影響はサイズ効果よりも大きいことが分かる。また、サイズ効果は GSFE を増加させる傾向があるのに対し、化学的効果は GSFE を減少させる傾向がある。

これら添加元素が GSFE に及ぼすサイズ効果と化学的効果について、それぞれ関係があると思われる原子半径と電気陰性度に着目して考察した。表 1 に母相である Mg と各添加元素の原子半径と電気陰性度をそれぞれ示す。

サイズ効果と添加元素の原子半径については相関関係が得られなかった。Mg と添加元素の原子半径の差が大きい順は $\text{Ca} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Ag} > \text{Sn} > \text{Li}$ であったが、 E_m については高い順に $\text{Ag} > \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Li} = \text{Sn}$ であった。そこで、添加元素と周辺の Mg 原子の結合距離の平均を評価すると E_m の値とよい相関が見られた(図 5)。このように添加元素が GSFE に及ぼす影響は単純な原子サイズの違いではなく、添加元素原子—Mg 原子の結合距離によって説明できることが示唆された。

化学的効果と添加元素の電気陰性度についても強い相関関係は得られなかった。添加元素の電気陰性度が母相 Mg より高い場合、Mg に属する電子が添加元素に奪われ、Mg-添加元素結合が弱くなるため、 E_c の減少は大きくなることが示唆される。 E_c は高い順に $\text{Sn} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Ag} > \text{Li}$ であったが、電気陰性度は高い順に $\text{Ag} > \text{Sn} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{Ca} = \text{Li}$ となっており、Ca、Li は Mg より電気陰性度が小さいため E_c の減少が小さい一方で、Ag、Zn については E_c から外れている。電子状態密度(DOS)を観察すると Mg-Ag 合金モデルは他の原子に比べて Mg-Ag 間の共有結合が強いことがわかった。すなわち、Ag は電気陰性度は高く、Mg から電子を奪うが、強い共有結合を形成するため E_c の減少が小さかったと推察される。また、Zn については、変形中を加えると奪った電子を Mg 原子に戻す働きがあり、そのため E_c の減少は Al に比べて小さくなったと考えられる。

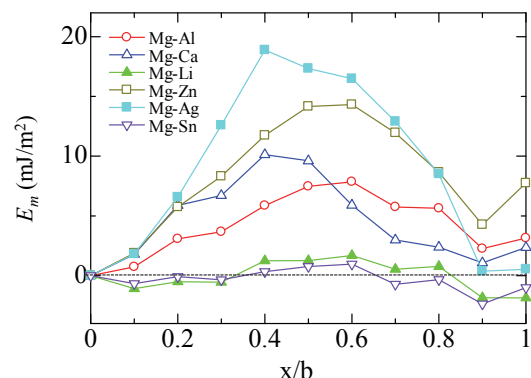


図 3 各 Mg 合金モデルにおける添加元素が GSFE に及ぼすサイズ効果

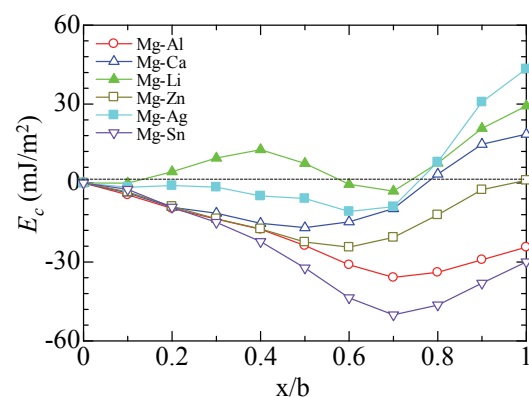


図 4 各 Mg 合金モデルにおける添加元素が GSFE に及ぼす科学的効果

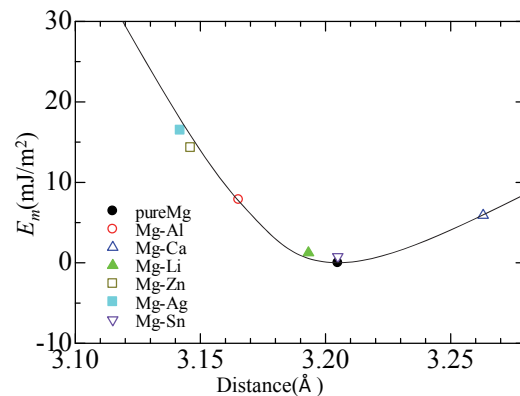


図 5 E_m と Mg-添加元素平均距離の関係

表 1 Mg と添加元素の原子半径、電気陰性度

	Mg	Al	Ca	Li	Zn	Ag	Sn	
Atomic radius(Å)		1.60	1.43	1.97	1.52	1.33	1.44	1.51
Electronegativity		1.2	1.5	1.0	1.0	1.6	1.9	1.8

発表論文

なし

参考論文

なし