

2025年度軽金属合金に対する  
異種元素添加効果の解明と力学特性評価補助事業  
研究報告書

大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻

劉 麗君

## 1. 緒言

マグネシウム(Mg)は軽量かつ高比強度を有するが、室温延性や加工性に課題を有する材料である。その主因として、六方細密構造(HCP)に起因して活動可能なすべり系が限られ、底面すべりや引張双晶が塑性変形に大きく寄与することが挙げられる。特に $\{10\bar{1}2\} < \bar{1}011 >$ 引張双晶は、結晶方位を大きく回転させることで変形を補完する重要な変形機構であり、その成長および消滅挙動は双晶界面の移動によって支配される。したがって、双晶界面移動機構の理解は、Mg合金の力学的特性を制御する上で極めて重要である<sup>1)</sup>。

一方、Mg合金では溶質元素添加により固溶強化あるいは固溶軟化が生じることが知られており、双晶変形挙動にも影響を及ぼすと考えられている。しかし、双晶界面移動開始応力と局所的な溶質分布との関係を原子スケールで体系的に検討した研究は依然として限られている。特に、実材料中に存在する濃度揺らぎや界面近傍での溶質偏析が、界面移動抵抗に及ぼす影響は十分に解明されていない。

そこで本研究は、Mg-Ca合金を対象として分子動力学シミュレーションを用い、双晶界面移動開始応力(臨界分解せん断応力:CRSS)を指標として界面移動抵抗を評価する。Ca添加量に加えて濃度揺らぎを考慮することで、双晶界面移動機構を原子スケールで明らかにすることを目的とした。

## 2. 解析モデルと計算条件

Mg-Ca合金における双晶界面移動挙動を評価するため、引張双晶 $\{10\bar{1}2\} < \bar{1}011 >$ を含む母相/双晶二層モデルを構築し、分子動力学シミュレーションを実施した。母相中にあらかじめ双晶相を導入することで、双晶界面を有する初期構造を作成した(Fig. 1)。Ca濃度は0.01-0.5 at.%とし、純Mgを参照系として解析した。さらに、界面近傍における溶質分布の不均一性を考慮するため、Ca濃度揺らぎを標準偏差 $\sigma$ で定量化し、 $\sigma = 0.001, 0.01, 0.05$ の条件を設定した。原子間相互作用にはKimらの開発したMEAMポテンシャル<sup>2)</sup>を用いた。初期構造は三方向に周期境界条件を適用し、NPTアンサンブルにより温度および圧力を制御して緩和した。その後のせん断変形解析では、 $x, y$ 方向を周期境界、 $z$ 方向をflexible境界<sup>3)</sup>とし、境界部原子に $x$ 方向のせん断ひずみ速度 $1.0 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ を付与した。変形過程で算出した応力-ひずみ応答から、双晶界面が移動を開始する際の応力を臨界分解せん断応力(CRSS)と定義した。解析温度は100-500 Kの範囲で系統的に変化させ、濃度および濃度揺らぎの影響を比較検討した。

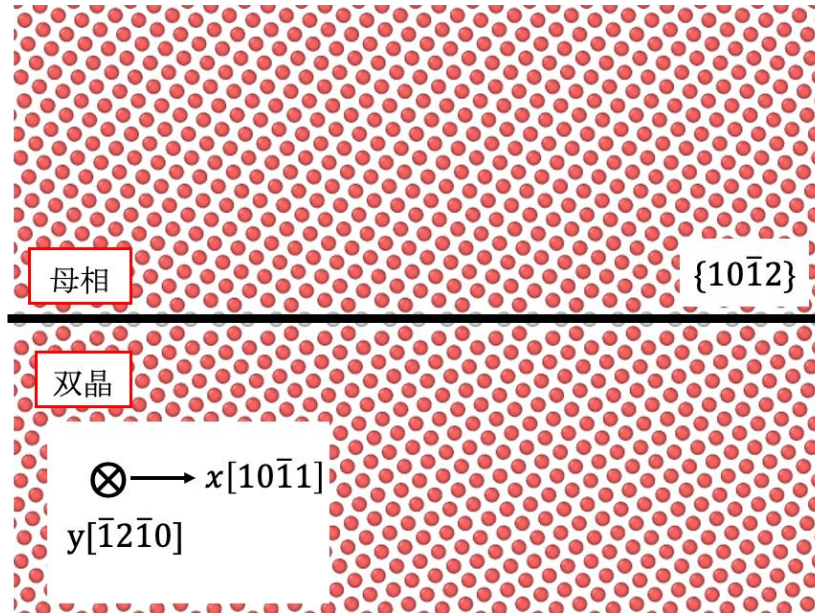


Fig.1. 双晶界面モデルの結晶方位関係と座標系.

### 3. 解析結果

Fig.2 は, 500 K における Mg-Ca 合金の応力-ひずみ曲線と双晶界面移動挙動を対応づけて示したものである. 本研究では, 応力-ひずみ曲線上で最初に現れる応力降下点に対応する分解せん断応力を, 双晶界面移動開始時の臨界分解せん断応力 (CRSS) として定義した. 図中に示すように, 丸印で示した最初の応力降下点と, 三角印で示した双晶界面間距離の変化から同定した最初の双晶界面移動点は, ひずみ軸上で良好に一致している. この結果

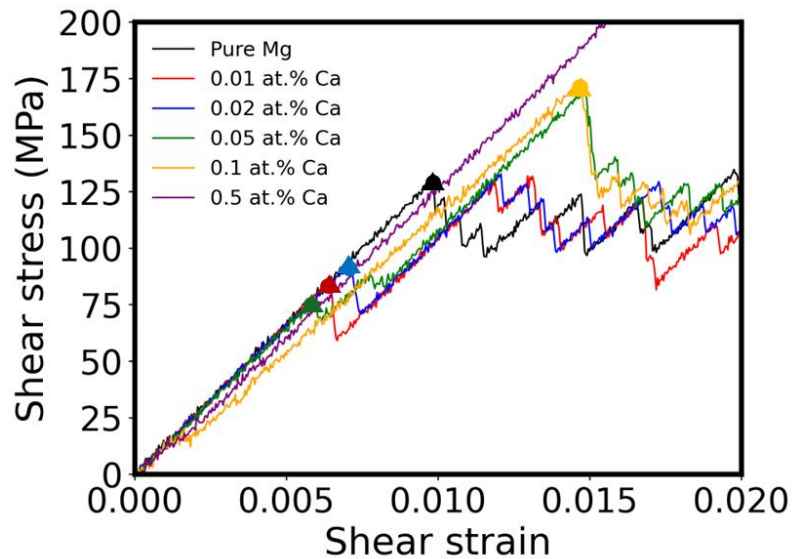


Fig.2. 500 K における Mg-Ca 合金の応力-ひずみ応答と双晶界面移動開始点. 最初の応力降下点を丸印で, 双晶界面移動点を三角印で示す.

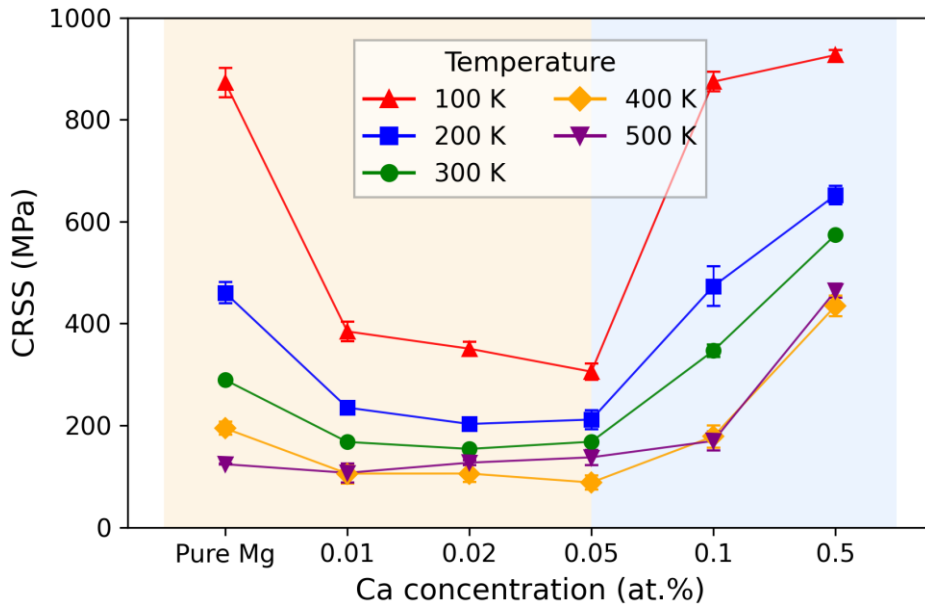


Fig.3. Mg-Ca 合金における臨界分解せん断応力(CRSS)の Ca 濃度依存性(標準偏差 0.01, 100K-500K).

は、応力-ひずみ曲線に現れる初期の応力降下が、原子スケールでの双晶界面移動開始に直接対応していることを示している。さらに、この対応関係は Ca 濃度に依らず一貫して確認されており、応力-ひずみ応答に基づいて CRSS を定義する本手法の妥当性を支持する結果である。

Fig.3 は、上記の定義に基づいて求めた CRSS の Ca 濃度依存性を温度別に整理した結果である。いずれの濃度条件においても、温度上昇に伴い CRSS は低下しており、双晶界面移動が熱活性化過程に支配されることが示される。一方、濃度依存性に着目すると、低濃度域 (0.01-0.05 at.%) では CRSS が純 Mg より低下し、双晶界面移動が促進されるのに対し、高濃度域 (0.1 at.% 以上) では CRSS が増加し、界面移動が抑制される。これらの結果は、Ca 添加が濃度に応じて固溶軟化および固溶強化の両挙動を引き起こすことを示している。

Fig.4 は、Ca 濃度揺らぎ (標準偏差) と双晶界面移動開始時の CRSS の関係を示す。(a) と (b) はそれぞれ 200 K と 500 K の結果に対応している。0.01 at.% Ca 添加材では、すべての温度条件で CRSS は純 Mg より低く、平均濃度としては固溶軟化側に位置するが、標準偏差の増加に伴い CRSS は増加し、その傾向は特に低温条件で顕著である。これは Ca 原子数が極めて少ないため、濃度揺らぎによって形成される局所的な Ca 富化点が双晶界面移動開始を律速する抵抗点として顕在化しやすいためである。一方、0.02-0.05 at.% では CRSS は引き続き低い値を示すものの、STD の増加に伴い低下し、特に 0.05 at.% で顕著となる。この濃度域では Ca 欠乏領域が低抵抗経路として機能し、界面移動開始が緩和される。さらに 0.1-0.5 at.% では固溶強化が支配的であるが、0.5 at.% では濃度揺らぎによ

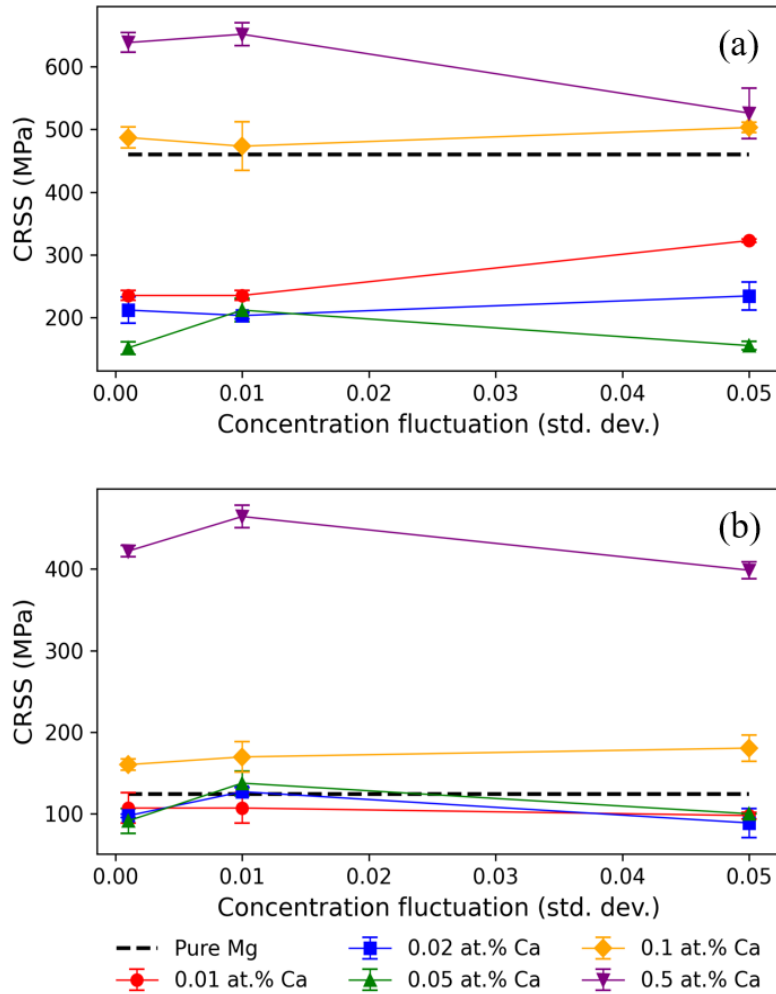


Fig. 4. Ca 濃度揺らぎ（標準偏差）と双晶界面移動開始時 CRSS の関係：(a) 200K, (b) 500K.

り形成される Ca 欠乏領域が局所的な界面移動開始を許容し、CRSS の低下として現れる。

Fig.5は、双晶界面近傍の原子配置を示したものであり、溶質原子が双晶界面移動に及ぼす影響を原子スケールで可視化した結果である。純 Mg では、双晶界面は平滑な形状を保ったまま連続的に前進しており、界面移動を著しく阻害する局所的な障害は認められない。一方、Ca 添加材では、界面移動は Ca 原子の存在しない領域から優先的に開始しており、Ca 原子が双晶界面移動に対する局所的なピン留め点として作用していることが確認できる。高濃度条件では、このピン留め効果が界面全体に及ぶことで界面移動抵抗が増大し、固溶強化機構として解釈できる。一方、低濃度条件ではピン留め点が空間的に連続せず、界面全体を拘束する強い抵抗場が形成されないため、界面移動開始応力が低下する。この結果は、溶質原子が条件によっては界面移動を促進する方向にも作用し得ることを示しており、固溶軟化の発現と整合する。

以上より、双晶界面移動は平均 Ca 濃度のみによって決定されるのではなく、界面上の局

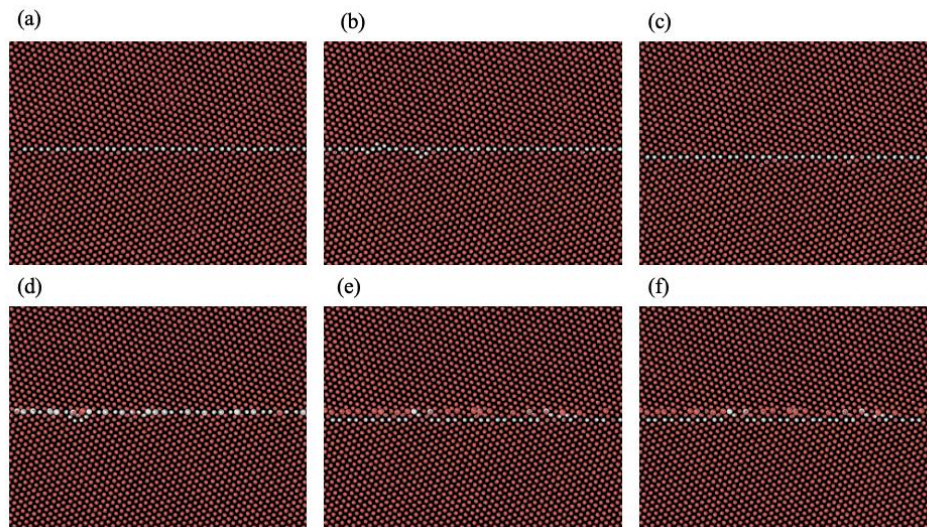


Fig.5. 双晶界面移動過程における原子配置の時間変化. (a)~(c)は純 Mg, (d)~(f)は 0.05 at.%Ca の時の時系列の界面の様子. 大きな原子は Ca, 小さな原子は Mg を表す.

所的な溶質分布と温度との相互作用によって支配されることが示された. 低濃度域では固溶軟化が, 高濃度域では固溶強化が発現し, その差異は溶質原子によるピン留め効果の連続性および応力蓄積様式の違いとして理解できる. したがって, CRSS は界面の平均的特性というよりも, 双晶界面移動開始を支配する局所条件を反映した量であると結論付けられる. 本研究は, Ca 添加 Mg 合金における双晶界面移動機構を, 濃度効果, 濃度揺らぎ, および温度依存性の観点から統一的に整理したものである.

#### 4. 結言

本研究では, 純 Mg および Ca 添加 Mg 合金を対象に, 分子動力学シミュレーションを用いてせん断変形下における双晶界面移動挙動を解析し, 応力-ひずみ応答, 臨界分解せん断応力 (CRSS), および原子配置変化を関連付けることで, 双晶界面移動機構を原子スケールで明らかにした. その結果, CRSS は Ca 濃度および温度に強く依存し, 低濃度域では双晶界面移動が促進され固溶軟化が発現する一方, 高濃度域では Ca 原子によるピン留め効果により界面移動が抑制され, 固溶強化が支配的となることを示した. また, 温度上昇に伴い CRSS が低下することから, 双晶界面移動が熱活性化過程に支配されることを確認した. さらに原子スケール解析より, Ca 原子は双晶界面近傍で局所的な抵抗点として作用し, 界面移動開始は平均濃度ではなく, 溶質分布の不均一性と温度により形成される局所条件に支配されることを明確にした. 本研究は, Mg 合金における双晶変形機構の原子論的理解を深化させ, 変形制御を指向した材料設計への基礎的指針を与えるものである.

## 参考文献

- [1]. L. Zhang et al., *J. Magnesium Alloys*, **12** (2024), 4741–4767.
- [2]. K. -H. Kim et al., *Calphad*, **48**(2015), 27-34.
- [3]. W. Jian et al., *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **28** (2020), 045004.

## 謝辞

本研究は公益財団法人 JKA 補助事業「2025 年度軽金属合金に対する異種元素添加効果の解明と力学特性評価補助事業」として実施した。ここに謝意を記す。