

要約

本論文では、Mg 合金の LPSO 構造について、その構造安定性やキック発生メカニズムを原子レベルから検討するため、分子動力学法を用いて Mg-Zn-Y 合金中の転位や圧縮シミュレーションを行い、転位の CRSS (critical resolved shear stress) 評価、双晶やキック変形の発生メカニズムを検討した。転位に関する検討では、 Zn_6Y_8 、 Zn_6Y_9 クラスタが二次元的に周期析出した LPSO 構造モデルに、さまざまなすべり面に刃状転位を導入し、せん断シミュレーションを行い CRSS を評価した。Mg 以外の元素を含まないすべり面では、転位はすべり運動が可能であったが、CRSS は、Mg 単元系の約 5 倍と高い値を示した。また Zn_6Y_8 、 Zn_6Y_9 とも、転位はクラスタ中央をカッティング出来ず、他のすべり面から転位が発生し、CRSS も著しく高くなった。次に、LPSO 構造が双晶変形の障害となる要因について、LPSO 構造の「幾何学的な構造周期」か「化学的な濃度周期」かを明らかにするため、「hcp 構造を持つ Mg (hcp-Mg)」、「18R 構造を持つ Mg (18R-Mg)」、「 Zn_6Y_9 クラスタ有する 3 元合金 (LPSO)」の三種類に対して、 $[0\bar{1}10]$ 方向に圧縮するシミュレーションを行った。全てのモデルが、局所的に bcc 構造が出現して応力上昇が鈍化し、bcc 構造が全体的に帯状組織を形成すると最初のピーク応力を示した。その後、単元系の hcp-Mg、18R-Mg では、表面から $[0001]$ すべりによって結晶回転が生じ、初期の結晶格子からそれぞれ約 90 度、85 度回転した。すべりが通過した領域でどちらのモデルでも hcp 構造となった。一方、LPSO は結晶回転を起こさず、アモルファス化による座屈を生じた。上記の結晶回転は $[0001]$ すべりを起点とするため、LPSO では Zn_6Y_9 クラスタのカッティングが困難な Y-Y 結合の切り替えが必要である事が、結晶回転に対して大きな障害になったと考えられる。最後に、 $[0\bar{1}10]$ 軸の回転によるキック変形を想定した座屈シミュレーションを 4 節と同じ 3 モデルに対して行った。 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に圧縮しつつ $[0001]$ にせん断を与えるシミュレーションを行った結果、 $[0\bar{1}10]$ 圧縮に比べて明確な応力ピークを 2 つ (Mg 単元系) または 3 つ (LPSO) 示した。これは、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 圧縮によって $[0\bar{1}10]$ 圧縮同様の bcc 構造への変態を生じるが、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ の圧縮では bcc 部分は圧縮軸に対して傾いているため鏡面对称な「双晶」の様な構造で発生し、圧縮方向のひずみを著しく緩和する。また、18R-Mg では圧縮初期からキック変形を生じた。二つ目の応力ピークでは、hcp-Mg、18R-Mg とも 4 節ともに表面からの欠陥が生成および結晶回転が起こった。

一方、LPSO は表面に欠陥を生じ、部分的に bcc 構造へ変態し、1 つ目の応力ピークを迎えた。二つ目の応力ピークでつかみ部周辺にアモルファス状の欠陥が生じ、3 つ目のピークで中央から欠陥が生じて大きく湾曲した。

The purpose of this study is to analyze the stability of LPSO (long period stacking order) structure and its deformation mechanism such as kin formation in Mg-Zn-Y alloys. We have performed various molecular dynamics simulations on the edge dislocation in LPSO structure, deformation twin, and kink formation in Mg-Zn-Y alloy. Morse potential functions for Mg, Zn and Y are calibrated by fitting to the ab-initio DFT results. First, we simulate the edge dislocation in two type LPSO structures where Zn₆Y₈ or Zn₆Y₉ clusters are periodically precipitated in 2D-plane. The edge dislocation can glide the slip plane just beneath the cluster (without Zn or Y atoms); however, the CRSS for dislocation glide increases fifth higher than that in monatomic Mg. On the other hand, the edge dislocation cannot glide on the slip plane with Zn/Y atoms, that is, the edge dislocation cannot cut the cluster, while new dislocation nucleates and glides from the other slip plane with much higher CRSS. Next, we have performed $[0\bar{1}10]$ compression simulations on monatomic “ hcp-Mg ”, “ 18R-Mg ” and LPSO with Zn₆Y₉ clusters to discuss about the effect of the structure and composition periodicity in LPSO on the resistance against deformation twin. All models shows smooth stress peak around $|\epsilon|=0.25 \sim 0.05$ and second stress increase after the stress drop. The first stress peak is caused by hcp- \rightarrow bcc transition and the crystal rotations of 90 or 85 deg. are observed in monatomic hcp-Mg and 18R-Mg, respectively. On the other hand, the crystal rotation cannot be observed in the LPSO since the rotation is derived by passage of slip while the slip is suppressed by the strong Y-Y bond in Zn₆Y₉ cluster, as same as the dislocation case. Finally, we have performed simulation of $[2\bar{1}\bar{1}0]$ compression and $[0001]$ shear, to discuss about kink formation. All models show definite stress peak, since the bcc transition largely absorbs the compression in $[2\bar{1}\bar{1}0]$ direction.

目次

第1章 緒論	1
1.1 構造材料としてのマグネシウムの現状と課題	1
1.2 Mg-Zn-Y 合金の開発とその強化機構	2
1.3 LPSO 構造と L12 クラスタ	4
1.4 本論文の目的と構成	6
第2章 解析手法	7
2.1 分子動力学法	7
2.1.1 分子動力学法の概要	7
2.1.2 原子間ポテンシャル	8
2.1.3 速度スケーリング法	8
2.1.4 高速化手法	9
2.2 ポテンシャルフィッティング	11
第3章 LPSO 構造と刃状転位の相互作用および CRSS 評価	15
3.1 シミュレーション条件	15
3.2 シミュレーション結果および考察	17
3.2.1 緩和後の構造	17
3.2.2 応力ひずみ線図と CRSS 評価	17
3.2.3 考察	24
3.3 結言	25
第4章 双晶変形を想定した圧縮シミュレーション	26
4.1 シミュレーション条件	26
4.2 シミュレーション結果及び考察	28
4.2.1 応力ひずみ曲線	28
4.2.2 hcp-Mg の変形機構	31
4.2.3 18R-Mg の変形機構	38
4.2.4 Mg-Zn-Y LPSO の変形機構	44
4.3 結言	48

第5章 キンク変形を想定した座屈シミュレーション	49
5.1 キンク変形	49
5.2 シミュレーション条件	51
5.3 シミュレーション結果および考察	52
5.3.1 応力-ひずみ曲線	52
5.3.2 hcp-Mg の変形機構	53
5.3.3 18R-Mg の変形機構	58
5.3.4 LPSO の変形機構	63
5.3.5 結言	67
第6章 結論	68
参考文献	70
謝辞	73

第1章

緒論

1.1 構造材料としてのマグネシウムの現状と課題

現在，環境問題が深刻化し，省エネ，CO₂削減の社会的重要性は増す一方であり，輸送機器の軽量化による燃費向上，各種部品のリサイクル性の向上が急務となっている．マグネシウムは，密度がアルミニウムの約3分の2，鉄の約4分の1と実用金属中最も軽い．また，地殻中に存在する原子の中で8番目に多く，同時に高いリサイクル性を持つ事から，主に輸送用機器業界を中心に期待を集めている⁽¹⁻³⁾．更に，海水中に豊富に存在し，日本でも国内自給が可能な点も魅力である．

マグネシウムはhcp構造をとり，塑性加工が非常に難しい金属である．図1.1に示すように，hcp構造のすべり系は5つ存在する⁽⁴⁾．室温では底面すべり(basal)系のCRSS(臨界せん断応力)が他のすべり系のCRSSに比して非常に小さいため，底面に平行な方向(a 軸)へは容易に滑るが，非底面の方向(c 軸)へはすべりにくい⁽⁵⁾．通常，底面のシュミット因子が0になるような負荷を受けた場合，hcp構造固有の双晶変形⁽⁶⁾が c 軸方向への変形をある程度担うが，大きく変形は出来ない．その変形能の異方性により，マグネシウムは圧縮時に集合組織を形成する．図1.2(a)に示す様に，圧縮軸に対して，底面が傾いて配列している場合，圧縮後底面すべりにより結晶が回転し， c 軸が圧縮軸と平行に近づく．また，軸比(c 軸方向のユニットセル長 $\div a$ 軸方向のユニットセル長)が1.73より小さいMgは，図1.2(b)に示すように，底面に平行な圧縮力(底面のシュミット因子0)を受けると(10 $\bar{1}$ 2)双晶が発生する⁽⁷⁾が，この双晶は約90度の結晶回転を伴うため，変形後 c 軸が圧縮方向とほぼ平行になる^(8,9)．圧延加工を施す際，上記の様な集合組織を容易に形成するため，常温で c 軸方向にすべり系を持たないMgは加工初期に破断に至る．また，Mgは他の構造用材料と比較すると絶対的な強度が低く，特に高温強度に課題がある．これまで，高温強度に優れた

Mg 合金や，Mg を母相とした複合材の開発が進められてきた^(10,11)が，コストや性能の点から既存の Al 合金に対して優位性が少なく，鋳造材以外の実用例は依然として少ない．構造物材料として Mg を普及させるには，加工性の向上による加工コスト削減と，常温及び高温強度の向上が必要とされる．

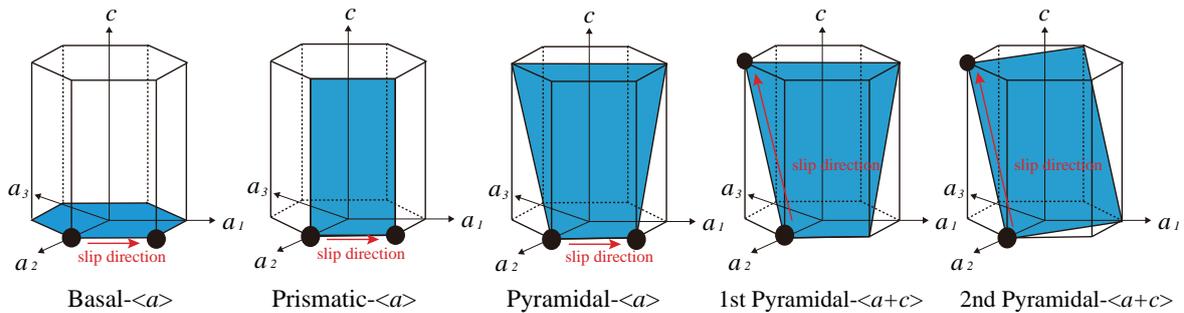


Fig.1.1 Slip systems of hcp metal

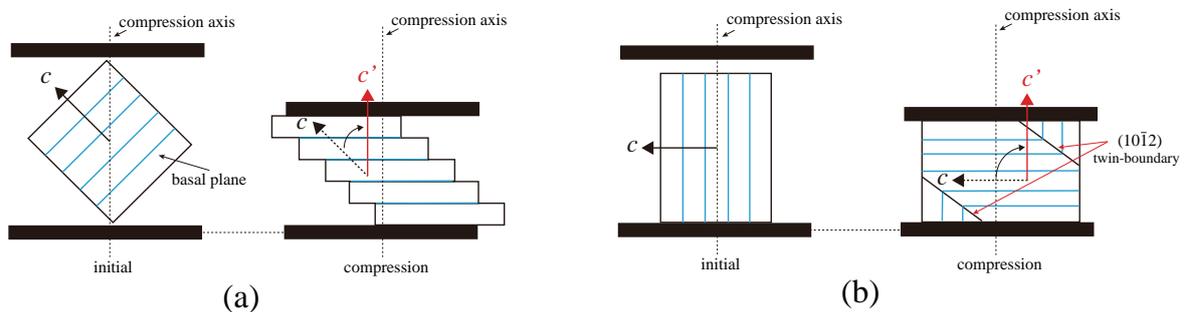


Fig.1.2 Deformation modes under compression

1.2 Mg-Zn-Y 合金の開発とその強化機構

近年，Mg に少量の遷移金属 (Zn) と希土類金属 (Y) を添加する事で，LPSO (Long-Period-Stacking-Order) 構造と呼ばれる長周期の積層構造を持った第二層を出現させた，新しい Mg 合金が開発された⁽¹²⁻¹⁴⁾．この新たな Mg 合金は，鋳造材の時点では平凡な機械的特性しか示さないが，高温で塑性加工する事によって，既存の Al 合金を上回る降伏強度を示し，伸び 5 % と高い延性を備える事から加工性にも優れてい

る⁽¹⁵⁻¹⁸⁾。また、473[K]で降伏強度300[MPa]と、比較的高い高温強度を持つ事も報告されている。LPSO構造による強化機構解明のため、これまでに様々な研究がなされ⁽¹⁹⁻²⁷⁾、報告された結果は(1)固溶強化により、LPSO相はMg相に比してCRSSが高い(2)LPSO相は双晶変形を起こさず、代わりにキンク変形を起こす(3)LPSO相近傍のMg相の動的再結晶(DRX)による結晶粒の微細化(4)LPSO相近傍以外のMg相とLPSO相の底面集合組織形成、などが強化因子として報告されている。

すなわち、図1.3に模式的に示すように、結晶粒微細化により破断の起点となる双晶変形が抑制され、また、ランダムな結晶方位を持つ延性に富んだMg相中(DRXed Mg)に、集合組織を形成した目の粗いMg相(Coarse Worked Mg)やキンクバンドを持つLPSO相の様な、降伏しにくい相が均質に分散することで、延性と強度をバランスした、複合材料の様な強化機構である。一方、LPSO相がMg相に比して底面のCRSSが高い事は分かっているが、そのメカニズムは不明であり、またLPSO相が双晶変形を起こさない要因が、構造変調によるものか、濃度変調によるものかも明らかにされていないため、原子論的なアプローチに期待が寄せられている。

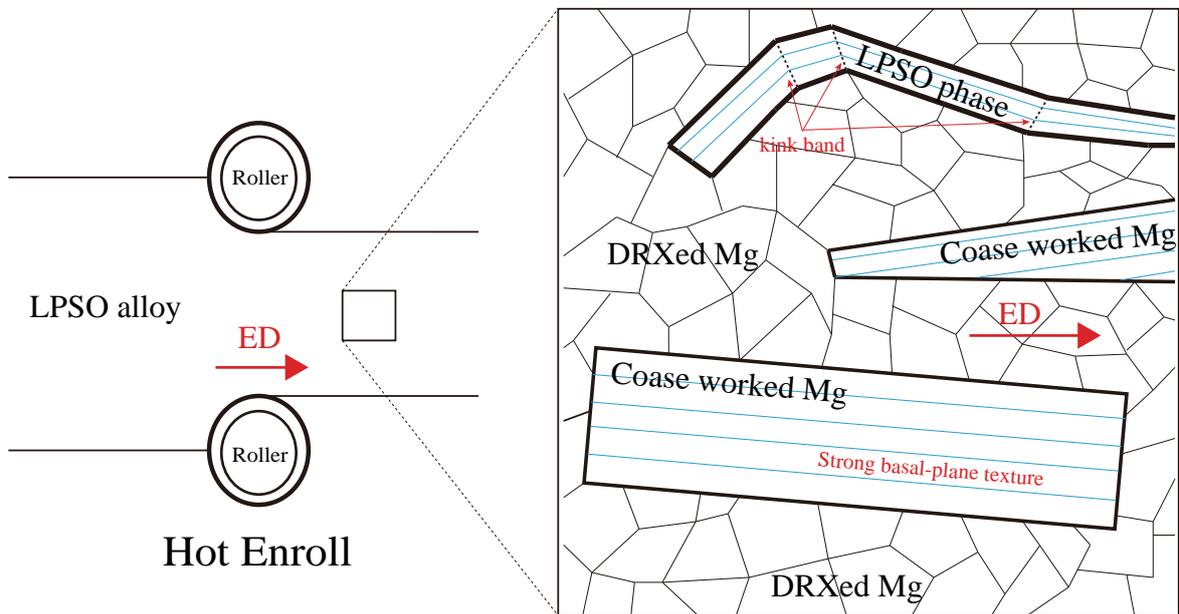


Fig.1.3 Microstructure formed in LPSO alloy after hot rolling

1.3 LPSO 構造とL12クラスター

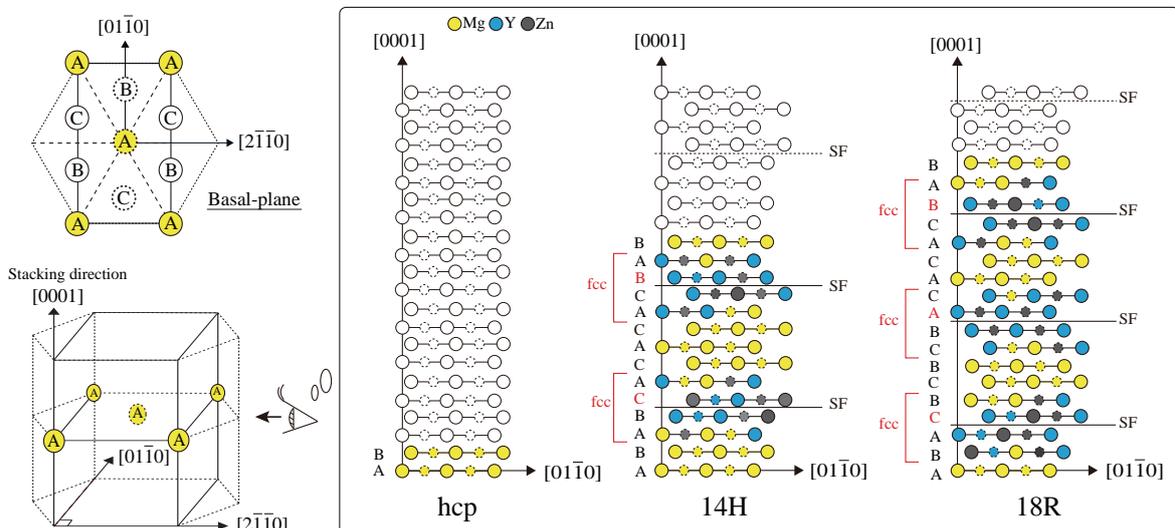


Fig.1.4 Stacking sequence of basal planes in hcp, 14H, 18R

図 1.4 に、hcp 構造と、最も頻繁に観察される LPSO 構造である 14H, 18R 構造の原子配列を模式的に示す。通常のマグネシウムは、積層方向に ABAB... といた様に、2 周期の原子配列 (hcp) を持つが、LPSO 構造は、10 周期 (10H), 14 周期 (14H), 18 周期 (18R), 24 周期 (24R) の原子配列を持つ。それらは hcp 構造中にそれぞれ 5~8 周期ごとに積層欠陥を持ち、その積層欠陥を挟む 4 原子層 (fcc) 中に添加元素が濃化している事から、構造周期と濃度周期が同期した、シンクロナ型 LPSO 構造とも言われる。また、Al-Gd 系の LPSO 合金においては、添加した Al, Gd が図 1.5(a) に示すような L12 型の Al_6Gd_8 クラスターを形成し、合金中で同図 (b) の様に析出する。なお、図中の 1, 2, 3, 4 は原子の対応関係を表している。また、図 1.5(d) に示すようにクラスターは (0001) 底面内で二次元的には周期性を持つが、積層方向 ([0001]) へはそれを持たない OD (Order Disorder) 構造を持つ事が報告されている^(28,29)。図 1.5(e) および (f) に、18R 中に L12 クラスターが周期析出した構造を、 $[0\bar{1}10]$, $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向から見た図を示す。図 1.5(e) で、上下クラスターの位置関係に注目すると、図 1.6(a) に模式的に示すように、L12 クラスターが周期析出した 6 原子層からなる構造ブロックが、積層方向に積み上げられた構造をしている事が分かる。底面での 2 次元周期パターンを保ちつつ、18R 構造の積層周期を満たすには、図 1.6(b) に示す 3 パターンで構造ブロックを積層した構造が考えられる。本論文では、この 3 つのパターンをそれぞれ、

trigonal, monoclinic-v, monoclinic-p と称する。なお, Zn-Y系の LPSO 合金では, 完全な周期性を持たないものの, 部分的に L12 型の Zn_6Y_8 クラスタを組む事が分かっている^(29,30)。また, 第一原理計算から, Zn_6Y_8 クラスタにおいては, 図 1.5(c) の様な中心に Y をもう一つ埋め込んだ Zn_6Y_9 クラスタの方が安定である事も報告されている⁽³¹⁾。

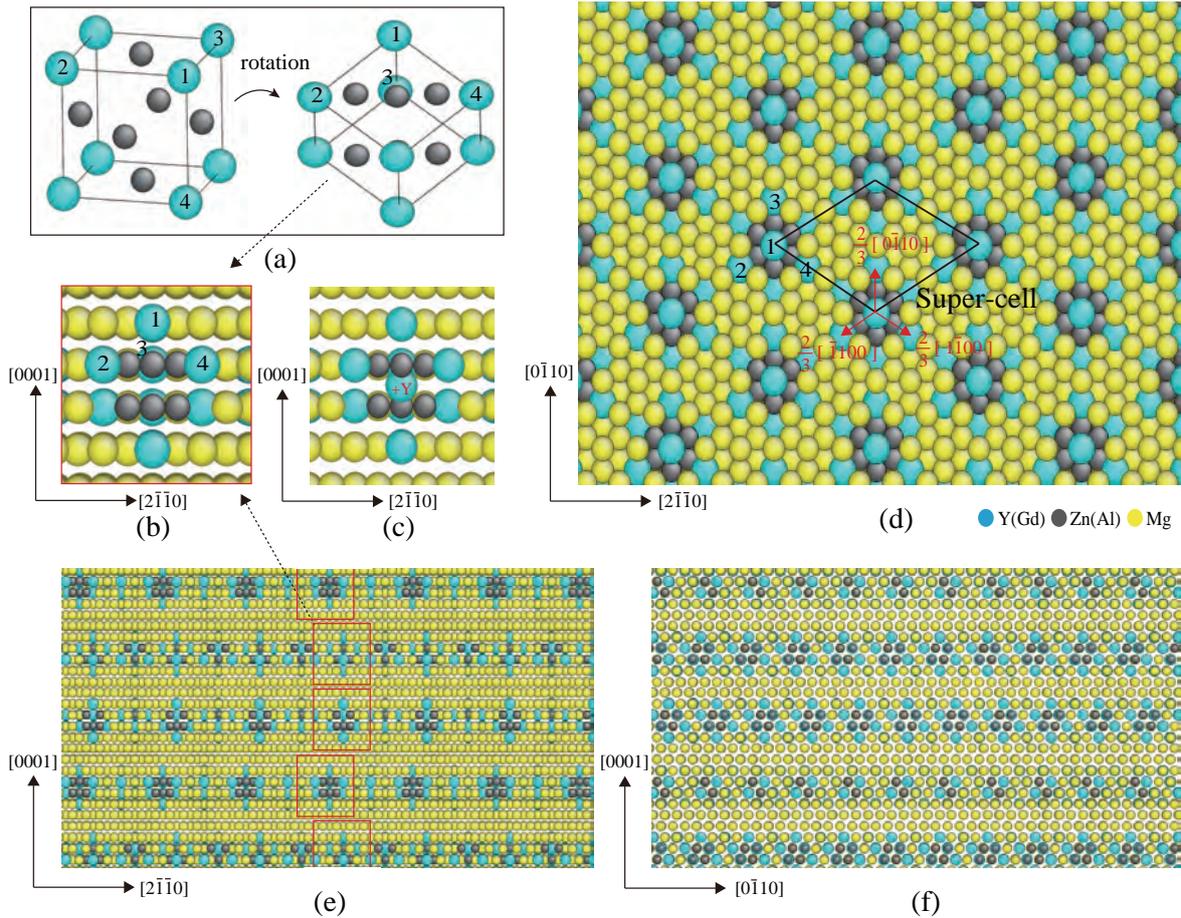


Fig.1.5 (a) L12 structure (b) Al_6Gd_8 cluster(c) Zn_6Y_9 (d) ~ (f) top hand side views of 18R structure of Mg-Al-Gd alloy

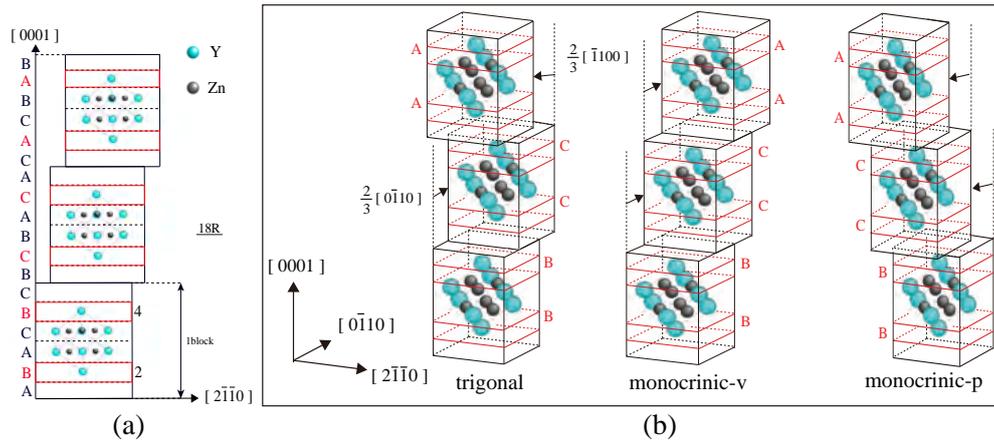


Fig.1.6 Schematic of stacking patterns of unit block with L12 cluster

1.4 本論文の目的と構成

本論文では，LPSO 構造の構造安定性，双晶およびキンク変形発生メカニズムの検討を目的として， $\text{Mg-Zn}_2\text{-Y}_1$ を解析対象とした原子シミュレーションを行う．キンク変形は転位の堆積による結晶回転であり，現在までにその回転軸の違いから 3 種類が特定されている⁽³²⁾．第 2 章では，シミュレーション手法とポテンシャルフィッティングについて述べる．第 3 章では，LPSO 構造と転位の相互作用を検討するため，分子動力学シミュレーションを用いて，LPSO 構造を構成するそれぞれの (0001) 面上に転位を導入したシミュレーションを行い，併せてそれぞれの原子層毎に CRSS を求める．第 4 章では，LPSO 構造が双晶変形の障害となる要因が，構造周期によるものか，濃度周期によるものかを検討するため，構造変調のみを導入したモデル及び，濃度変調を導入したモデルに対して， $[0\bar{1}10]$ 圧縮シミュレーションを行い，単純な Mg と比較考察する．Mg は $[0\bar{1}10]$ 圧縮および， $[0001]$ 引張において， $(2\bar{1}\bar{1}0)$ 双晶を起こす事が知られている．第 5 章では， $[0\bar{1}10]$ 軸で回転するキンク変形を想定した座屈シミュレーションを行い，構造変調，及び濃度変調が変形機構にもたらす影響を検討する．なお，構造変調は 18R 構造を想定し，濃度変調は Zn, Y を Zn_6Y_8 , Zn_6Y_9 クラスタとして析出させ，導入する．第 6 章では得られた結果を総括する．

第2章

解析手法

2.1 分子動力学法

2.1.1 分子動力学法の概要

分子動力学法 (Molecular dynamics method; MD) は、系を構成する個々の原子についてニュートンの運動方程式

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (2.1)$$

を作成し、これを数値積分することによって全原子の運動を追跡する手法である。ここで t は時間、 \mathbf{r}_i 、 m_i はそれぞれ原子 i の位置ベクトル及び質量である。原子 i に作用する力 \mathbf{F}_i は系全体のポテンシャルエネルギー E_{tot} の空間座標についての勾配ベクトルから次式のように求められる。

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.2)$$

式 (2.1) の数値積分には、Verlet の方法が簡便で高精度が得られるため MD 法ではよく用いられる。時刻 $t \pm \Delta t$ での原子 i の座標 $\mathbf{r}_i(t \pm \Delta t)$ を Taylor 展開すると

$$\mathbf{r}_i(t \pm \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) \pm \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \pm \frac{(\Delta t)^3}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i}{dt^3} + O((\Delta t)^4) \quad (2.3)$$

となる。両式の和をとり式 (2.1) を代入すると

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + O((\Delta t)^4) \quad (2.4)$$

を得る。これより、時刻 $t - \Delta t$ と t における全原子の位置を既知として、時刻 $t + \Delta t$ における任意の原子 i の位置を求めることができる。

2.1.2 原子間ポテンシャル

系のポテンシャルエネルギー E_{tot} の評価は、以下の3つに大別される。

- (1) 経験的ポテンシャル
- (2) 半経験的ポテンシャル
- (3) 非経験的手法 (第一原理計算)

経験的ポテンシャルは、量子力学の厳密な理論に基づいて決定されるのではなく、ポテンシャルを微分可能な未定係数を含む簡単な関数形で仮定し、従来の実験的事実に合致するようにその未定係数が決められる。半経験的ポテンシャルは、密度汎関数論より導出される形で定義されるが、そのポテンシャルパラメータは平衡状態でのマクロな物性値や、あるいは *ab-initio* な計算により求められた値に対してフィッティングされる。非経験的手法とは、従来の特性値などを一切用いず、原子核の位置ならびに種類のみを必要情報とし、各時刻における電子状態を量子力学に基づいて解くことで、逐次原子に働く力を精密に評価する手法である。

MD法において、原子 i に作用する力 F_i は系のエネルギー E_{tot} の空間微分によって求めるため (式 (2.2))、系のポテンシャルエネルギー E_{tot} をいかに精度よく評価するかが重要となる。(3) の第一原理分子動力学法は、計算量が極めて膨大になるため、変形・破壊のような多数の原子の動的挙動への直接的な適用は困難である。そこで、原子間相互作用を簡略評価する (1), (2) の原子間ポテンシャルが通常用いられる。本解析の原子間ポテンシャルでは、

2.1.3 速度スケーリング法

分子動力学法で温度制御する場合、もっとも簡単で直接的な方法として速度スケーリング法がよく用いられる。熱統計力学より系の運動エネルギー K は次のように表される。

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.5)$$

ここで、 m_i は原子 i の質量、 \mathbf{v}_i は原子 i の速度、 N は系の全原子数、 k_B はボルツマン定数、 T は系の温度である。式 (2.5) より、系の温度 T は原子速度を用いて、次のように求められる。

$$T = \frac{\sum m_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i)}{3Nk_B} \quad (2.6)$$

設定温度が T_C , 式 (2.6) より求めたある時刻の温度が T のとき , 速度スケールリング法では , 各原子の速度 v_i を $\sqrt{T_C/T}$ 倍し設定温度 T_C に近づける . ベルレ法では ,

$$\Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} \quad (2.7)$$

を $\sqrt{T_C/T} \Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ で置き換えることに相当する . 平衡状態では , 能勢の方法^(?) など外部との熱のやりとりをする変数を考慮した拡張系の分子動力学法によって得られるカノニカルアンサンブルに一致することが示されている .

2.1.4 高速化手法

領域分割による高速化

N 個の原子からなる系では , E_{tot} の評価に $N \times (N - 1)$ 回の原子対の計算が必要となる . 一方 , 実際の結晶中では近接原子による遮蔽 (screening) 効果により第二近接距離程度より離れた原子はほとんど作用を及ぼさないことが知られている . このため , 分子動力学計算では相互作用打ち切り (カットオフ) 半径 r_c を導入し (図 2.1) , その半径内の原子からの寄与のみを考慮する .

しかしながら , 相互作用する原子対の検索に $N \times (N - 1)$ 回の試行を要するため , 系が大きくなるにつれ計算負荷が飛躍的に増加する . これを避けるために r_c よりひとまわり大きい半径 r_{fc} (図 2.1) 内の原子をメモリーに記憶し , r_{fc} 内での原子対の探索とすることによりオーダー N の計算に近づける方法 (粒子登録法) がこれまでよく用いられてきた . しかしながら , 粒子登録法では r_{fc} 半径より外の原子が r_c 内に達すると力の評価が適切でなくなるので , 一定のステップ毎に登録粒子の更新 ($N \times (N - 1)$ 回の探査) を行わなければならない . このため , 系がある程度の規模以上に大きくなると ,

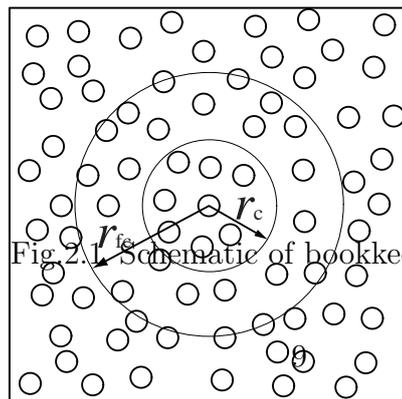
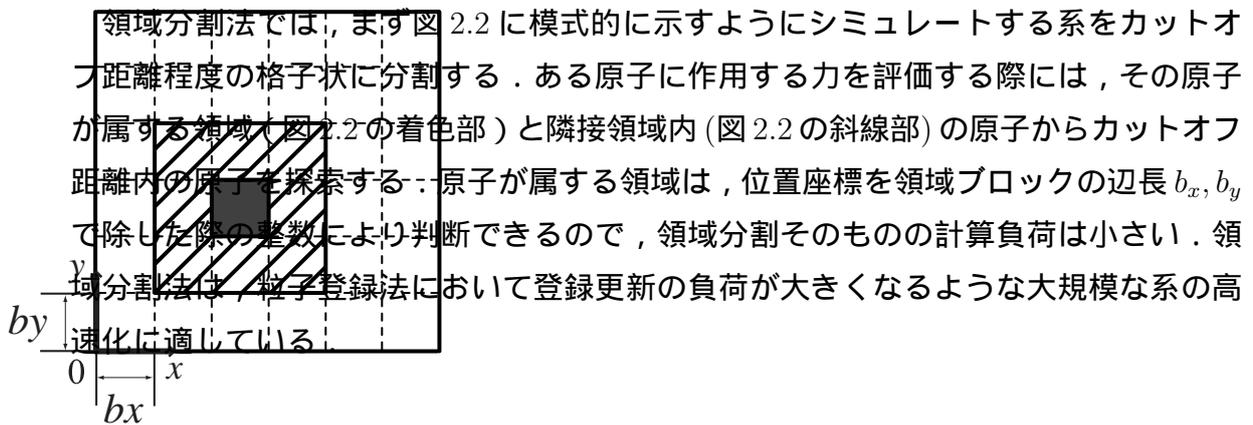


Fig. 2.1 Schematic of bookkeeping method

Fig.2.2 Schematic of domain decomposition

粒子登録による高速化は登録更新の負荷により打ち消される。



2.2 ポテンシャルフィッティング

Morse-Potential では，2原子間の相互作用は以下で表される．

$$\phi(r) = D_e [\exp \{-2A(r - r_0)\} - 2 \exp \{-A(r - r_0)\}] \quad (2.8)$$

ここで， r は粒子間距離， D ， A ， r_0 はそれぞれエネルギー，長さの逆数，長さの次元を持つパラメータである．フィッティングの自由度を上げ，カットオフ距離近傍でのエネルギー変化を滑らかにするために次のカットオフ関数を導入する．

$$\rho_c = \begin{cases} \frac{\left(\frac{r - r_c}{h}\right)^4}{1 + \left(\frac{r - r_c}{h}\right)^4} & (r < r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (2.9)$$

ここで， r は粒子間距離， h ， R_c は長さの逆数の次元を持つパラメータである．以下，フィッティングの手順と詳細を示す．まず，hcp 構造の単位格子をスーパーセルとして，Mg，Y，Zn について第一原理計算を行い，格子定数 a の変化に対する全自由エネルギーを求めた． a ， c は格子定数と格子の高さであり，軸比 a/c は物質によって異なる．なお第一原理計算には Kress らにより開発された平面波基底ウルトラソフト擬ポテンシャル法に基づく第一原理計算コード VASP を用いた．求めたエネルギーから，Mg，Y，Zn がそれぞれ原子一つで孤立して存在する時の自由エネルギーを引く事で，単位格子内の結合エネルギーの格子長さに対する変化を求めた．そして，上記のポテンシャル関数 $\phi(r) \times \rho_c$ で，hcp 構造において同じエネルギー曲線が得られるように最小二乗法によってパラメータ D_e ， A ， r_0 ， r_c ， h を決定した．なお，異種元素間の相互作用は単純な平均則を用いて決定する．今回，LPSO 構造中に Zn_6Y_8 ， Zn_6Y_9 クラスタを周期的に析出させた系を対象とするので，それらの緩和後の形状が第一原理計算から求められたそれと定性的に一致する様，フィッティング時にカットオフ距離を変え，クラスタの種類毎にパラメータを決定した．それぞれのパラメータを表 1 に示す．なお，Potential-1 は下記に示すパラメータ r_c とは別に，第四近接までをカットオフ距離とし計算している．図 2.5 に第一原理計算から得られたエネルギー曲線を，図 2.6，2.7 に得られた Potential-1，Potential-2 の Mg，Y，Zn 得られた曲線を示す．図 2.3(a)，(b) に Zn_6Y_8 ，図 2.4(a) (b) に Zn_6Y_9 クラスタの xy ， yz 平面における緩和前後での原子配置変化を示す． Zn_6Y_8 については，Y，Zn の位置変化からクラスタが収縮している事が分かる．また z 方向にも収縮が起こっており，図 7 中に赤い で示したように，outer-layer 内の Y 原子がクラスタ方向へ引き寄せられている事が確認できる．図 5

から, Zn_6Y_9 中の Y は収縮しているが, Zn は中心の Y に押し広げられ, 膨張している事が確認できる. この Zn_6Y_8 , Zn_6Y_9 の緩和後の構造は, 第一原理計算より求められた Al_6Gd_8 , Zn_6Y_9 のそれと定性的に一致している.

	D_e [eV]	A [\AA^{-1}]	r_0 [\AA]	r_c [\AA]	h [\AA^{-1}]
Mg	5.97434	0.381944	4.55796	6.5	6.38505
Y	4.37548	0.265065	5.65946	7.55308	4.99626
Zn	0.460404	1.30469	2.96259	5.5	3.02966

	D_e [eV]	A [\AA^{-1}]	r_0 [\AA]	r_c [\AA]	h [\AA^{-1}]
Mg	0.28871	1.02457	3.39895	6.2	2.06145
Y	2.63862	0.393852	4.87357	8.0	5.04901
Zn	0.150104	1.78959	2.88776	6.0	0.816618

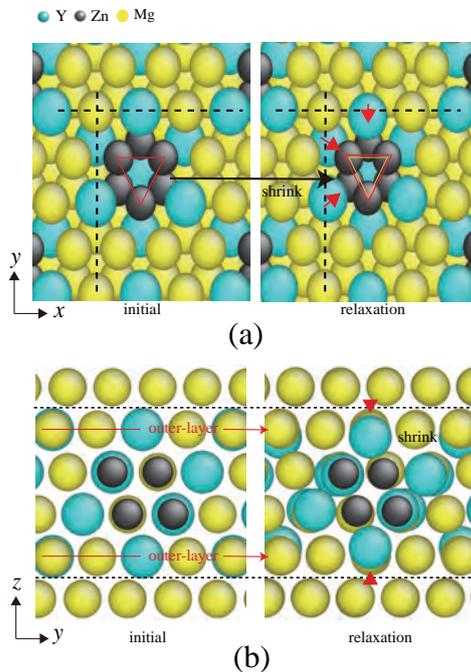


Fig.2.3 Structural change of Zn_6Y_8 cluster in xy, yz plane after relaxation

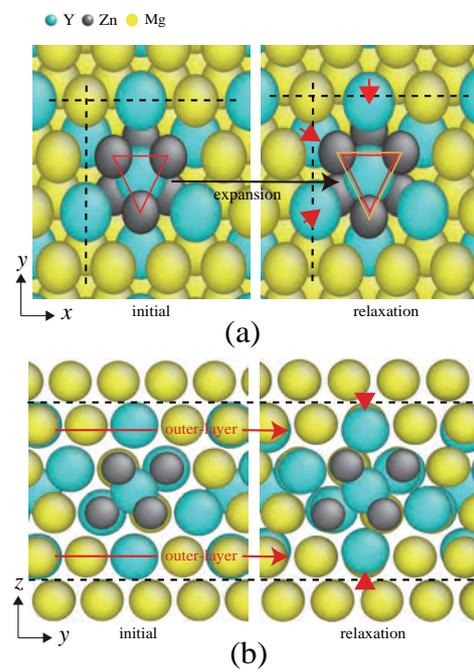
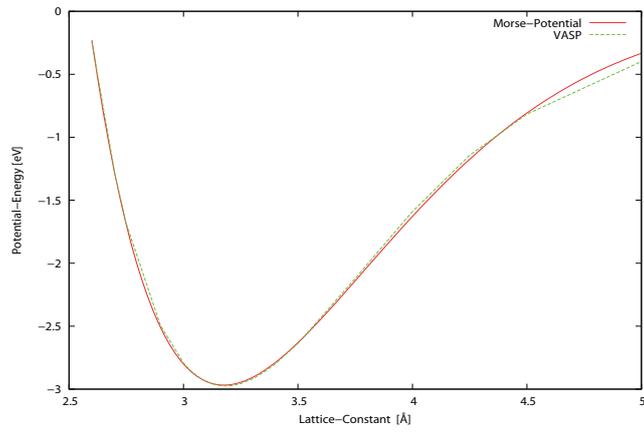
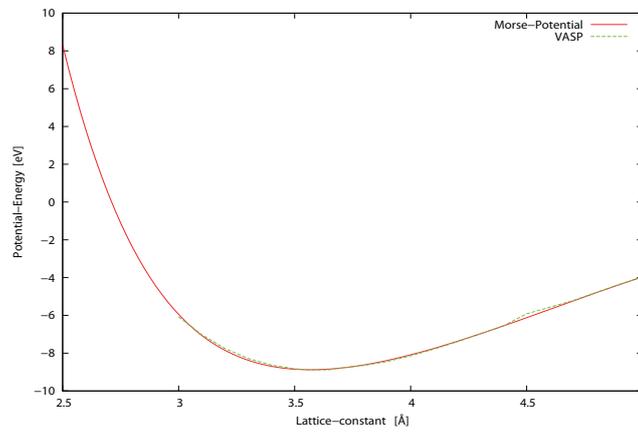


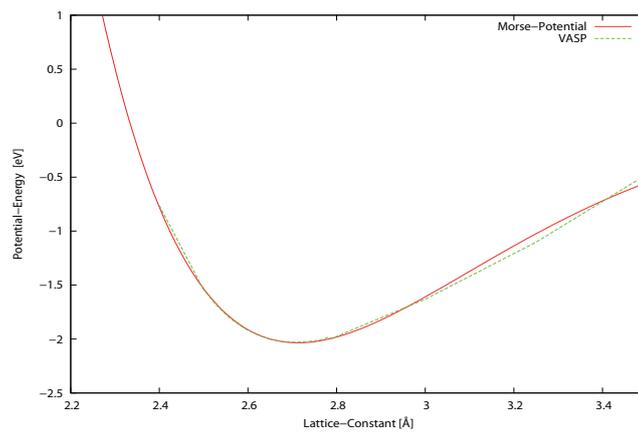
Fig.2.4 Structural change of Zn_6Y_9 cluster in xy, yz plane after relaxation



(a) Mg



(b) Y



(c) Zn

Fig.2.5 Free energy curves of Mg, Y, Zn in hcp structure

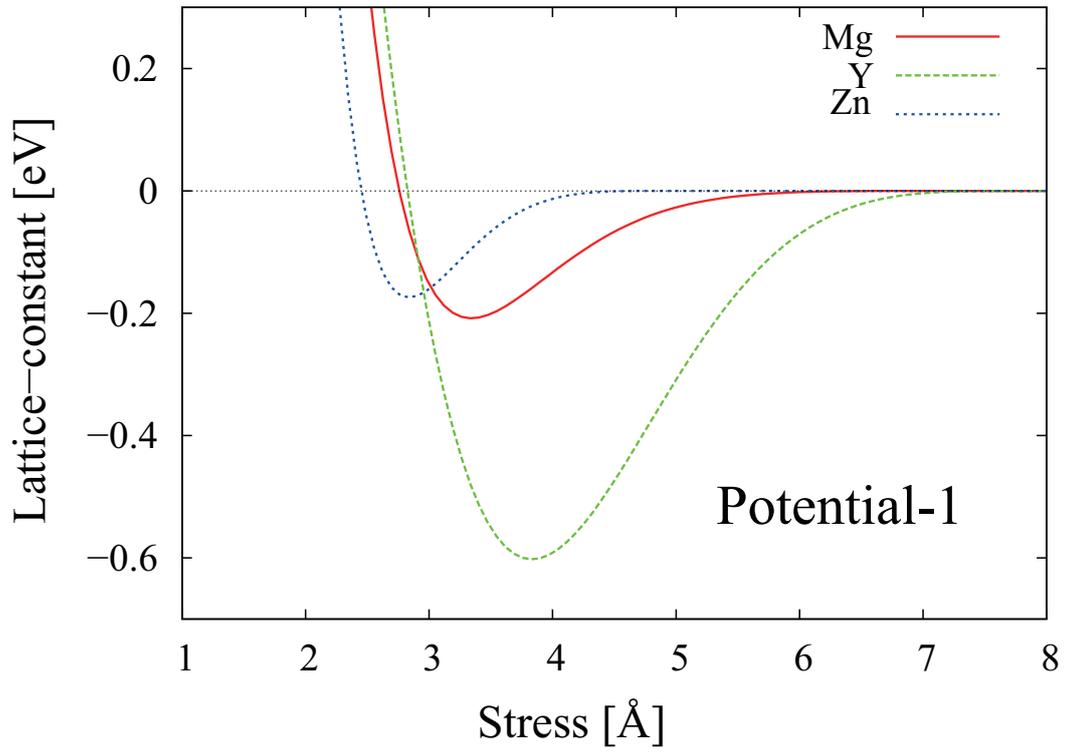


Fig.2.6 Potential functions for Mg, Y, Zn

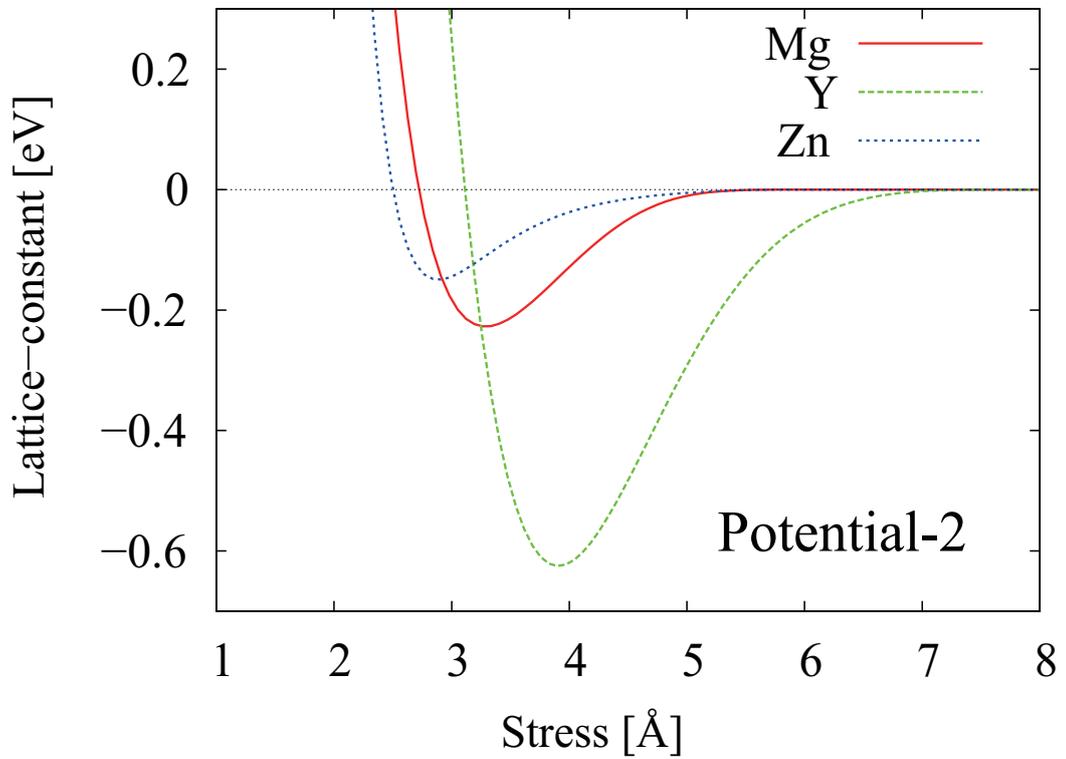


Fig.2.7 Potential functions for Mg, Y, Zn

第3章

LPSO 構造と刃状転位の相互作用およびCRSS評価

3.1 シミュレーション条件

Mg-Zn-Y 合金を解析対象とし，1.3 節で述べたような，添加元素が $L1_2$ クラスタをを組み，(0001) 面内で二次元的に周期性を持つ LPSO 構造を想定する．ブロックの積層順序は trigonal とした．図 3.1 にこの構造 (18R) の模式図を，図 3.2 に原子を配置した直方体セルを示す．図 3.1 の (a) に示すように，この構造はクラスタを中心とした 6 原子層からなる構造ブロックを最小単位とするため，転位を導入するすべり面は図 3.1(b) に示した 6 層が考えられる．そこで本章では，クラスタの上下方向の幾何学的な対称性を考え，同図 (b) の赤字で示した 1~4 のすべり面に，らせんおよび刃状転位を導入する解析を行う．

図 3.3 に刃状転位を導入したモデルの模式図を示す．転位を入れるすべり面の上部を 1 バーガスベクトル押し込む事で，二次元的な周期性を乱さずに LPSO 構造へ直接転位を導入している．図 3.1(b) の 1~4 のすべり面を layer1 ~ layer4 とし， Zn_6Y_8 ， Zn_6Y_9 クラスタの各々のすべり面に刃状転位を導入した計 8 モデルを作成した．全てのモデルのセル長は揃えてあり，例として Zn_6Y_8 の原子数とセル長を表 3.1 に示す．また，併せて単体の Mg に対する解析も行う．転位線方向 (y 軸) を周期境界条件とし，他の 2 方向は表面 3 原子層を固定している．温度 10[K] で緩和後，分子動力学法を用いて，毎ステップ 1.0×10^{-6} のひずみ増分を与え， zx 方向にせん断するシミュレーションを行った．なお，周期境界方向の応力が 0 になるように，セル長を制御している．

3.2 シミュレーション結果および考察

3.2.1 緩和後の構造

図 3.4 に Zn_6Y_8 モデルにおける layer1, layer2, 図 3.5 に layer3, layer4 の緩和前後の転位構造を示す。可視化ソフト Atomeye を用いて、局所的なミーゼスせん断ひずみにより着色しており、寒色になるほどひずみの値が小さい。通常、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 転位は最密面内で $[1\bar{1}00]$, $[10\bar{1}0]$ 成分を持つ二本の部分転位に拡張している。図 3.4 および図 3.5 の暖色の転位芯部分を見ると、layer1, layer2 では中心が寒色となり、周囲に 2 つの暖色の帯が形成されていることから、転位が拡張している事が分かる。しかし、layer3, layer4 では暖色の帯が中心にとどまっており拡張していない。また、layer3, layer4 では、転位を導入するために 1 バーガースベクトル押し込んだ領域で緩和初期に $[0\bar{1}10]$ すべりに相当する原子移動を（図中上向きの矢印）生じ、積層欠陥を形成している。従って、緩和後の layer3, layer4 における転位は、通常の $[1\bar{1}00]$, $[10\bar{1}0]$ 成分に加えて、 $[0\bar{1}10]$ 成分を持つ転位と考えられる。また、 Zn_6Y_9 モデルも Zn_6Y_8 モデルと同様に layer1, layer2 転位を導入した場合は拡張転位を形成した。一方、layer3, layer4 も拡張幅を持たなかったが、 $[0\bar{1}10]$ すべりに相当する原子移動は生じていない。

3.2.2 応力ひずみ線図と CRSS 評価

図 3.6 に単体の Mg モデルから得られた応力ひずみ曲線を示す。本研究では、クラスターの緩和後の原子配置を第一原理計算から得られたものと定性的に一致させるため、 Zn_6Y_8 , Zn_6Y_9 クラスターそれぞれに 3 元素のポテンシャルを作成しており、Potential-1, Potential-2 はそれぞれ Zn_6Y_8 , Zn_6Y_9 モデルの Mg に対して用いたポテンシャルである。図中には初期の線形勾配を実線で示している。線形近似からずれ始める点から転位が動き始めており、この点における応力を CRSS とした。図 3.6 から、Potential-1, Potential-2 に対する CRSS はそれぞれ、0.02[GPa], 0.015[GPa] である。図 3.7 および 3.9 に Zn_6Y_8 および Zn_6Y_9 モデルのシミュレーションから得られた応力ひずみ曲線を、図 3.8 および 3.10 に各モデルにおける layer1 ~ layer4 の応力ひずみ曲線をそれぞれ分けて拡大して示した。図中の \sim は、それぞれ layer1 ~ layer4 の応力ひずみ曲線が線形でなくなった点を表す。 Zn_6Y_8 モデル (Potential-1) において、layer1 ~ layer3 はそれぞれ \sim 点で転位が動き始め、その CRSS はそれぞれ 0.091[GPa], 0.16[GPa], 0.3[GPa] であった。layer4 は \sim において他の原子面から転位が発生した。図 3.11 に

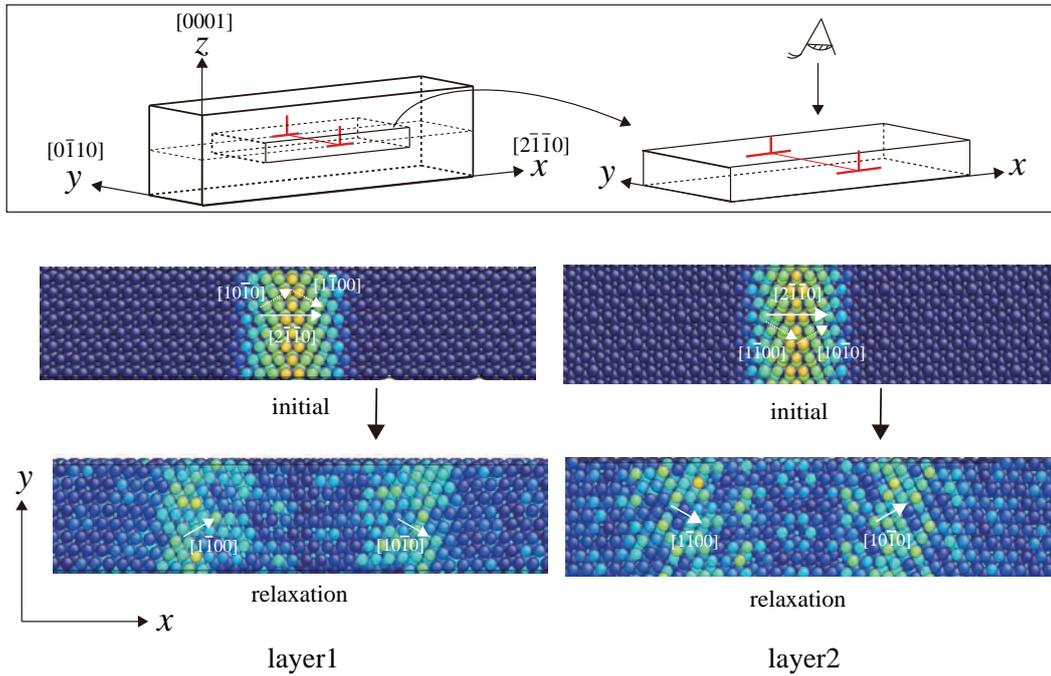


Fig.3.4 Atomic arrangement of edge dislocation in (a) layer1, (b) layer2 after relaxation

Zn₆Y₈ の layer4 における変形の様子を示す．Atomeye の Central symmetry parameter により原子配列の乱れた部分を可視化している．18R 中の 6 周期ごとに入る積層欠陥が表示されているが，転位を導入する為に 1 バーガスベクトル押し込んだ領域では [0 $\bar{1}$ 10] すべりを起こしているため，積層欠陥が消滅し，き裂のシミュレーションに見えている点に注意されたい．ひずみ 0.048 の 付近に差し掛かると，他の構造ブロック内の layer1 から新たな転位が発生している事が分かる．従って layer4 の正確な CRSS は不明だが，0.41[GPa] 以上と評価した．Zn₆Y₉ モデルについても同様に，layer1, layer2 は ， 点から転位が動き出しており，CRSS はそれぞれ 0.075[GPa]，0.09[GPa] と評価される．また，layer1, layer2 はひずみ 0.2 付近で転位が壁に抜け，応力ひずみ曲線の傾きが回復している．layer3, layer4 は，図 3.12，図 3.13 にそれぞれ示めたように（ひずみ 0.048），（ひずみ 0.074）付近において，他の構造ブロック内の layer1 から転位が発生した．このため正確な CRSS は不明だが，それぞれ 0.55[GPa]，0.081[GPa] 以上と評価される．得られた CRSS の一覧を表 3.2 に示す．いずれも Mg 単体系の CRSS 0.02 または 0.015[GPa] に比べて著しく高い値となっている．

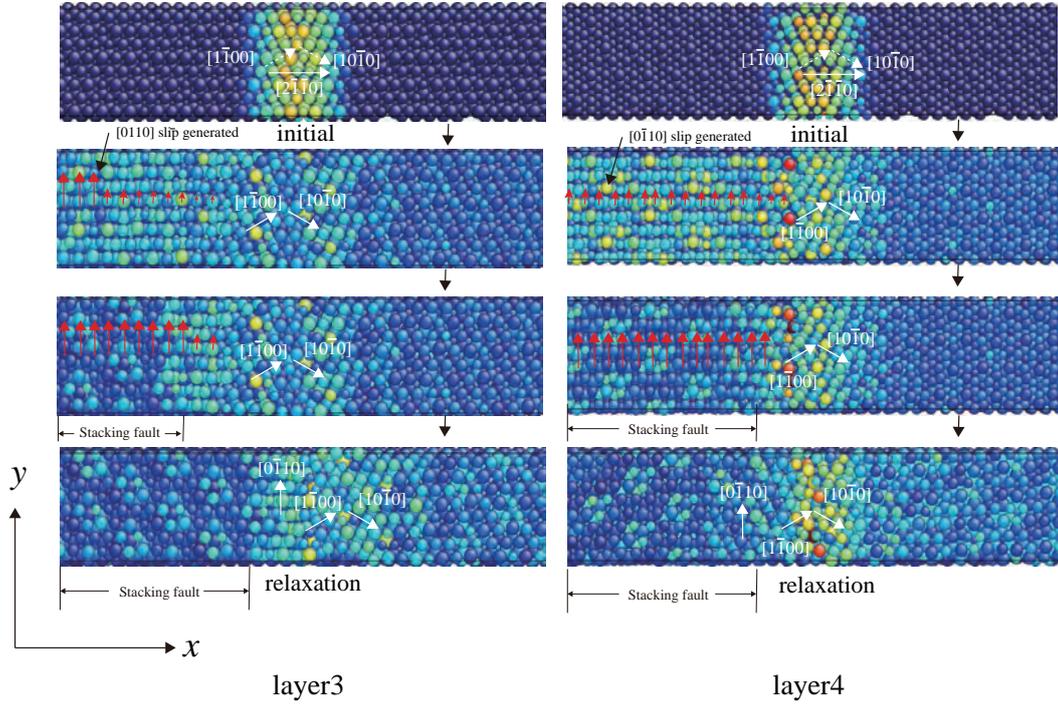


Fig.3.5 Atomic arrangement of edge dislocation in (a) layer3, (b) layer4 after relaxation

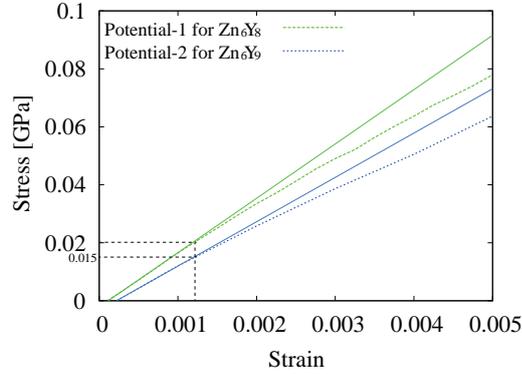


Fig.3.6 Stress-strain curves of Mg model under shear (edge dislocation model)

Table 3.2 CRSS of each layer evaluated in this simulation

	layer1	layer2	layer3	layer4
Zn ₆ Y ₈	0.091[GPa]	0.16[GPa]	0.30[GPa]	0.41[GPa] (at least)
Zn ₆ Y ₉	0.075[GPa]	0.09[GPa]	0.55[GPa] (at least)	0.81[GPa] (at least)

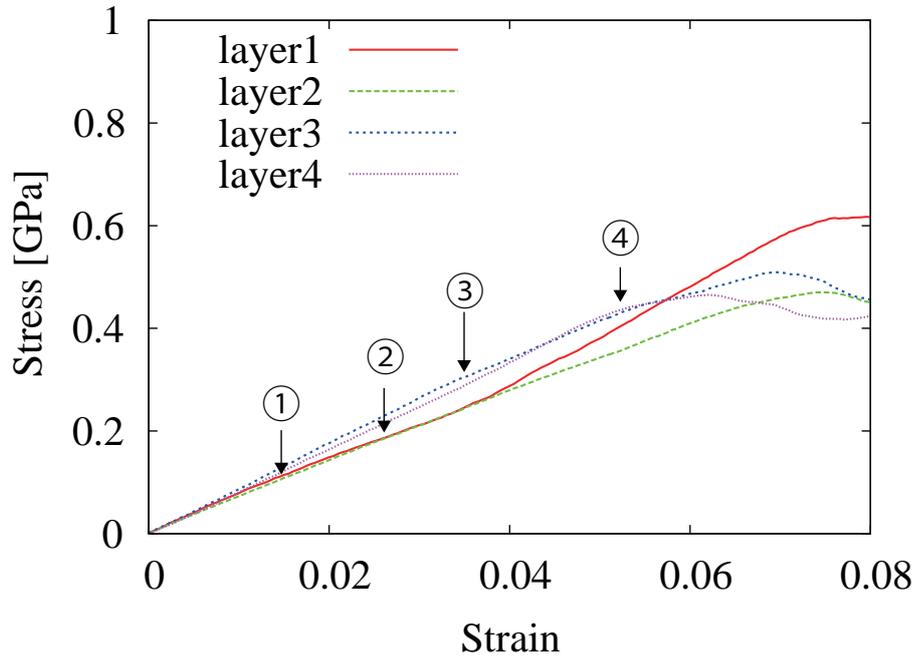


Fig.3.7 Stress-strain curves of Zn₆Y₈ model under shear (edge dislocation model)

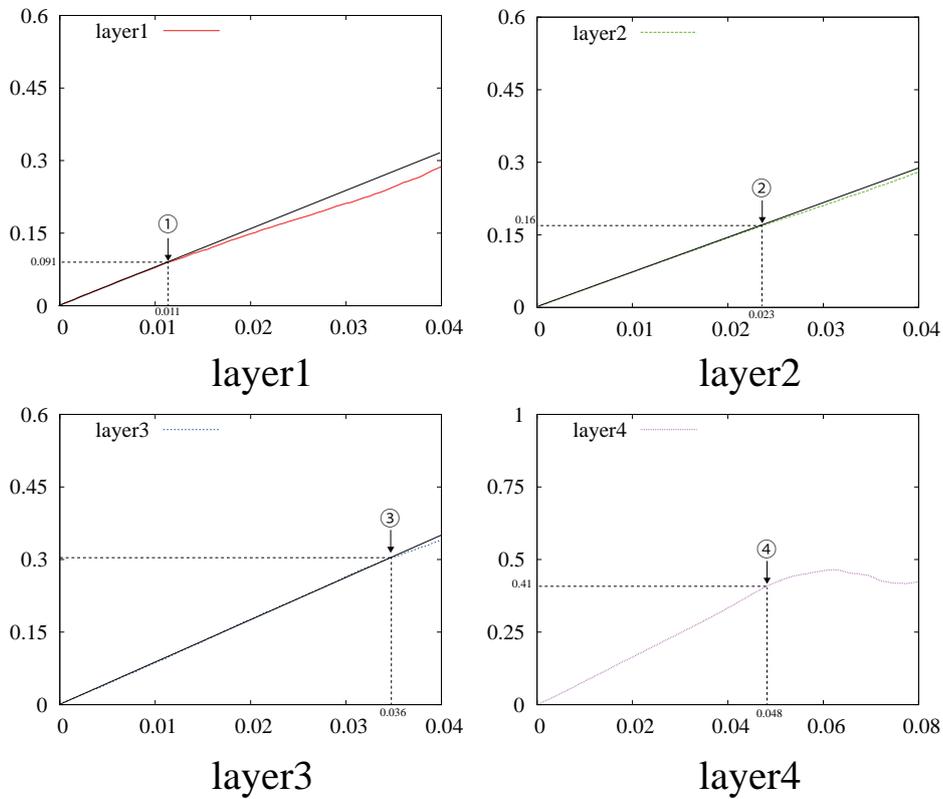


Fig.3.8 Stress-strain curves of each model in fig3.7

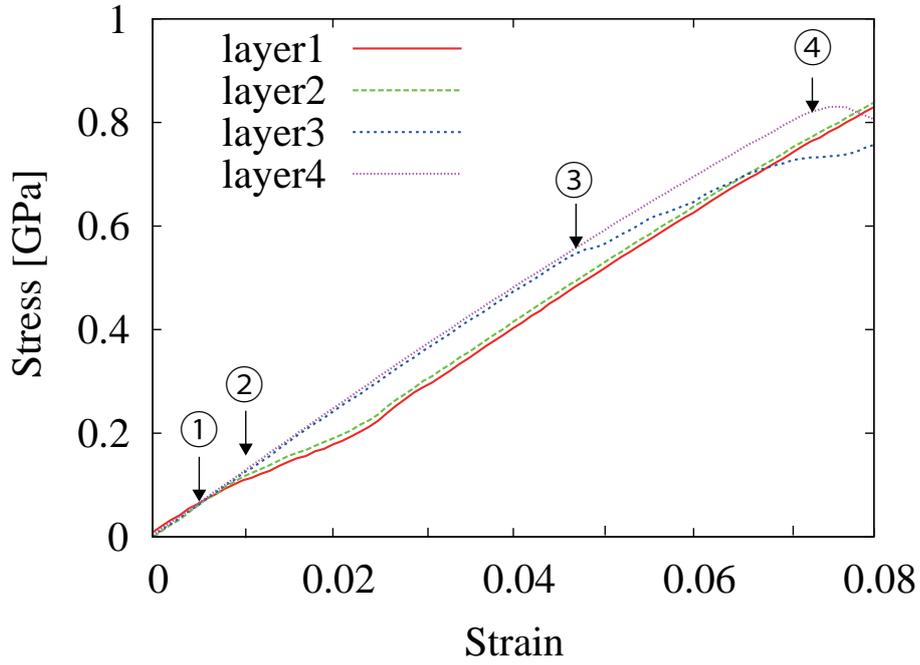


Fig.3.9 Stress-strain curves of Zn_6Y_9 model under shear (edge dislocation model)

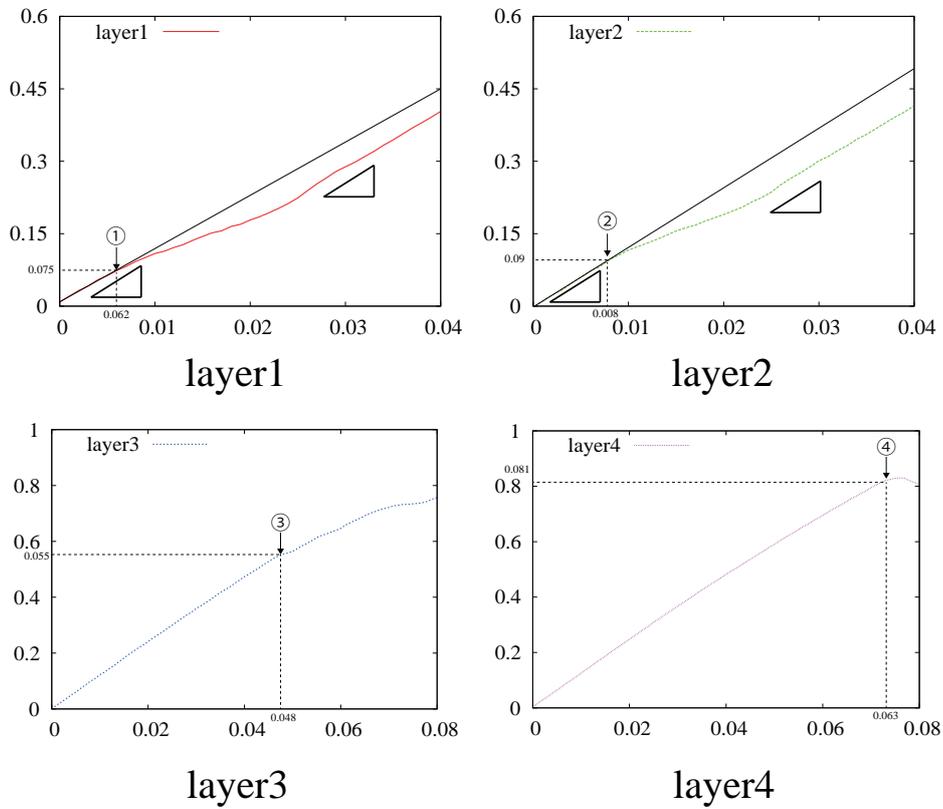


Fig.3.10 Stress-strain curves of each model in fig3.9

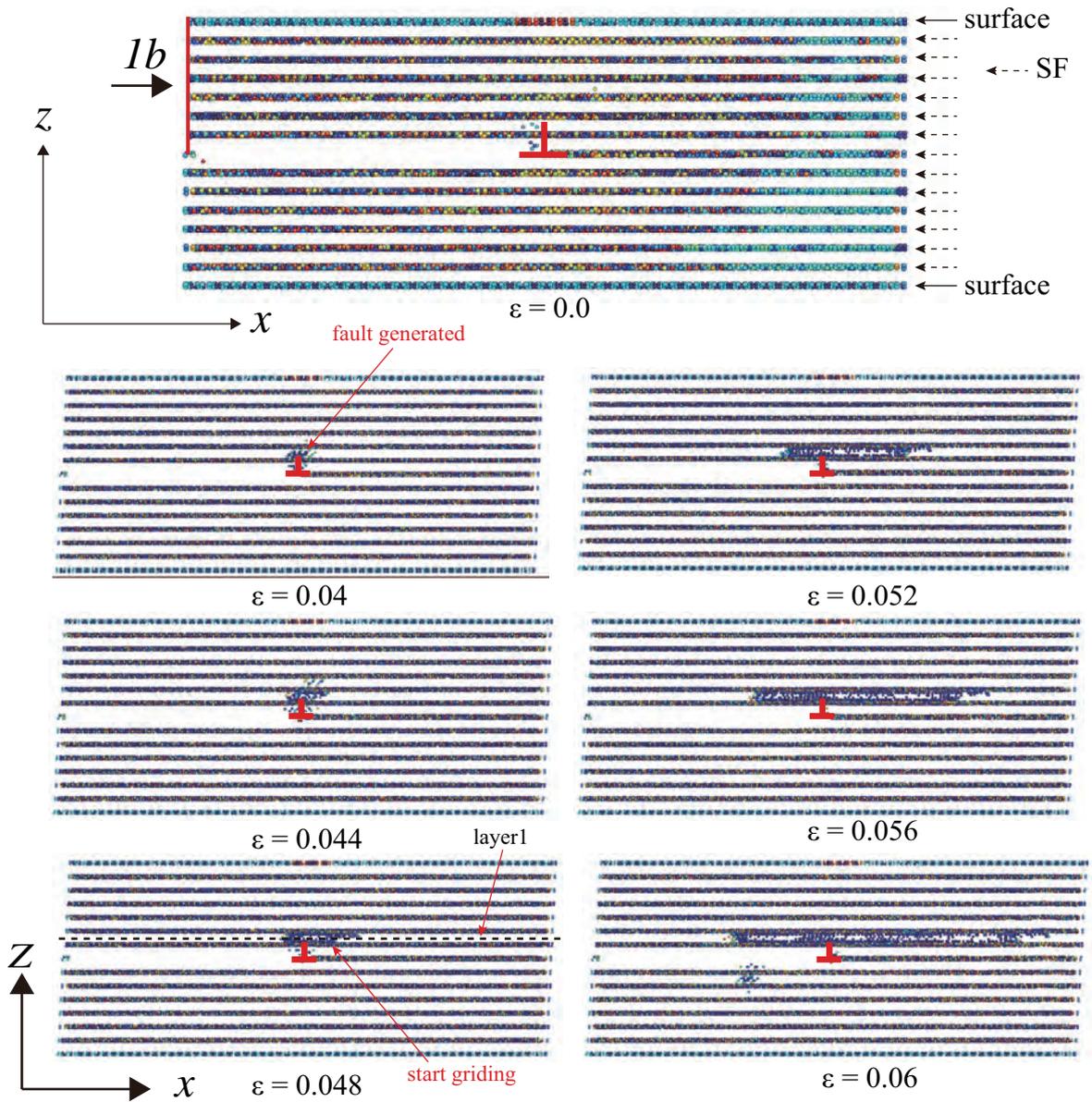


Fig.3.11 Snapshots of “defect” atoms in Zn_6Y_8 layer4 by atomeye

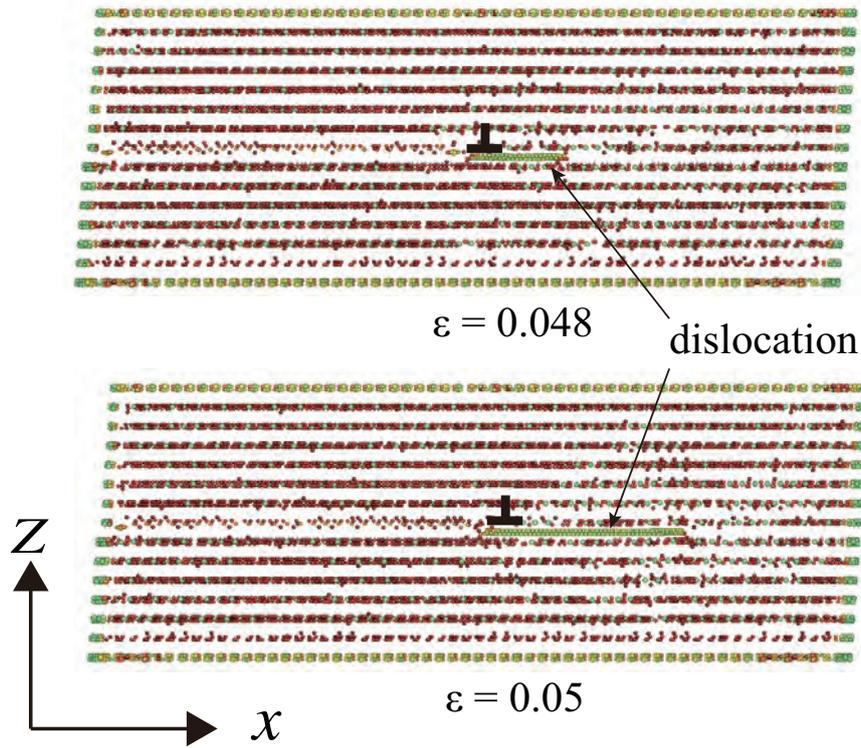


Fig.3.12 Snapshots of “defect” atoms in Zn_6Y_9 layer3

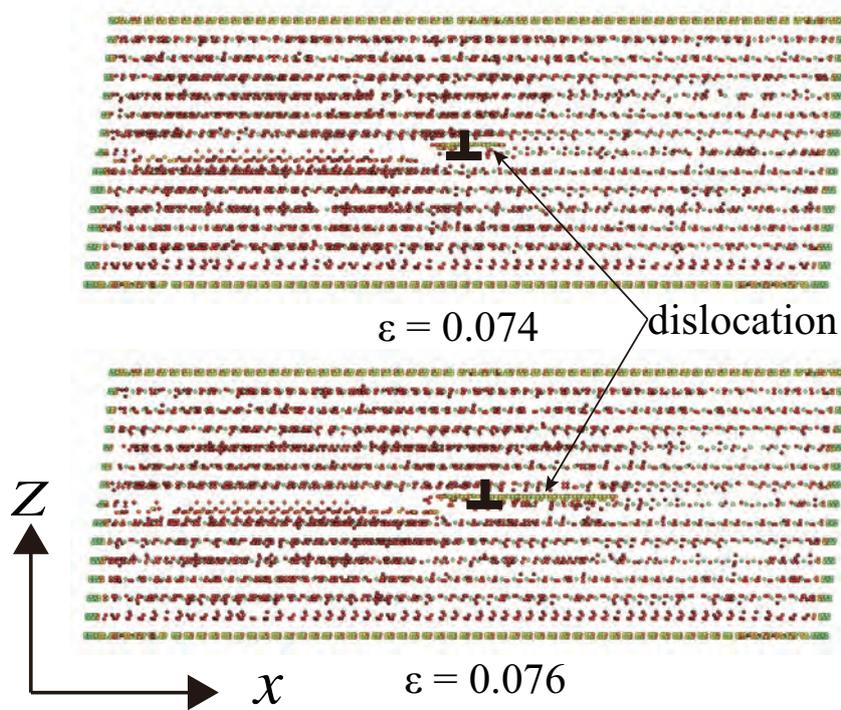


Fig.3.13 Snapshots of “defect” atoms in Zn_6Y_9 layer4

3.2.3 考察

Zn_6Y_8 , Zn_6Y_9 どちらのモデルも layer1 が最も小さいCRSSを示したが, Mg単体のそれよりも5倍程度大きい. また, layer2も転位が運動する事が確認されたが, いずれもCRSSはlayer1よりも大きい. 図3.14に示すように, Zn_6Y_8 , Zn_6Y_9 は緩和後の原子配列が大きく異なるが, layer1, layer2に大きな原子配列の乱れは見られないので, 転位はすべることが出来たと考えられる. 同様に Zn_6Y_8 ではlayer3の原子配置は, Y原子がわずかに出ているものの大きな乱れはないため, layer1, 2と同様に転位はすべり運動が可能であったが, Zn_6Y_9 はすべり面にZnが大きく張り出している事からすべりが阻害されたと考えられる. 図3.15のポテンシャル関数の谷が深い原子ほど凝集力は大きい. 添加した3元素のうち, Yのポテンシャルの谷が最も深いため凝集力が強く, Y-Y結合が多く存在するlayer4は転位が通過してY-Y結合を切り替えて生じる事が困難であり, そのため隣接する別のすべり面から転位が発生したものと考えられる.

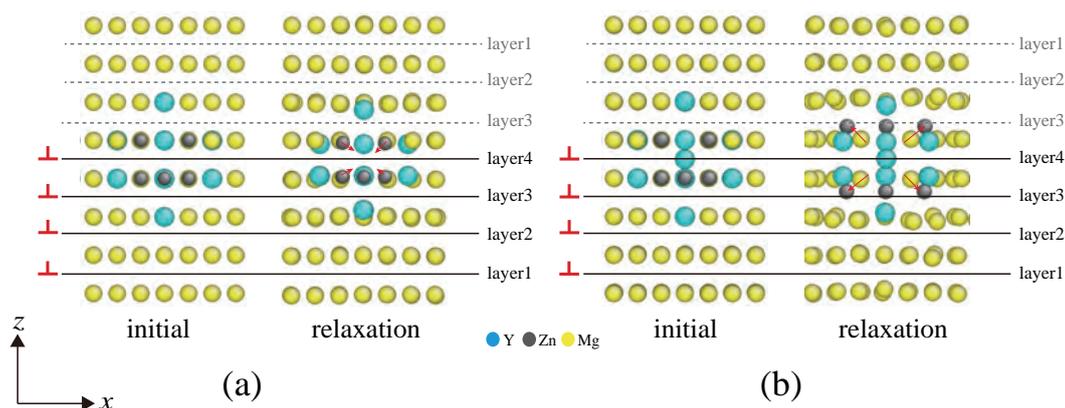


Fig.3.14 Structure of clusters after relaxation

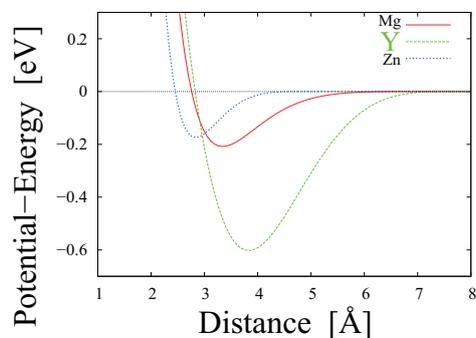


Fig.3.15 Potential-1 for Mg, Zn, Y

3.3 結言

LPSO 構造を構成する各原子層が、転位に対してどの程度障害となるか検討することを目的として、 Zn_6Y_8 、 Zn_6Y_9 クラスタを周期析出させたモデルに刃状転位を導入し、せん断シミュレーションを行い CRSS を評価した。得られた結果を以下に示す。

1. 第一原理計算から作成した Morse ポテンシャル (Potential-1,2) を用いて、Mg 単体の (0001) 底面に導入した刃状転位にせん断を与えるシミュレーションを行った CRSS は、Potential-1、Potential-2 それぞれ 0.02[GPa]、0.015[GPa] であった。
2. $L1_2$ 構造の Zn_6Y_8 、 Zn_6Y_9 の直下で、Mg 以外の元素を含まないすべり面では、転位はすべり運動をする事が可能であった。ただし、CRSS の値は Zn_6Y_8 、 Zn_6Y_9 についてそれぞれ 0.091[GPa]、0.075[GPa] と、1 と比較して約 5 倍程度高い値となった。
3. 2 よりも 1 原子面クラスターに近く、Y 原子が一つだけ存在するすべり面でも転位は通過した。CRSS の値はそれぞれ 0.16[GPa]、0.09[GPa] と、2 よりも高い値を示した。
4. クラスタ中央から 1 原子面ずれた、Y 原子 3 つと Zn 原子 3 つが存在する面と、Y が 1 原子存在する面のカッティングは、 Zn_6Y_8 においては可能であり。その CRSS は 0.3[GPa] であった。一方 Zn_6Y_9 では Zn3 原子がこれらの原子面間に押し出された構造をしているため転位は通過できず、別のすべり面から発生した。従って正確な CRSS の値は不明だが、転位の発生の応力は 0.55[GPa] 以上である。
5. クラスタ中心の転位のカッティングは Zn_6Y_8 、 Zn_6Y_9 どちらでも不可能であり、関してはどちらのモデルでも転位は活動で別のすべり面から転位が発生した時の CRSS は 0.41、0.81[GPa] であった。3 元素中 Y のポテンシャルエネルギーの谷が最も深く、凝集力が高い。したがって Y-Y 結合が最も多いクラスタ中心のカッティングは、転位に対して大きな障害となった。

第4章

双晶変形を想定した圧縮シミュレーション

4.1 シミュレーション条件

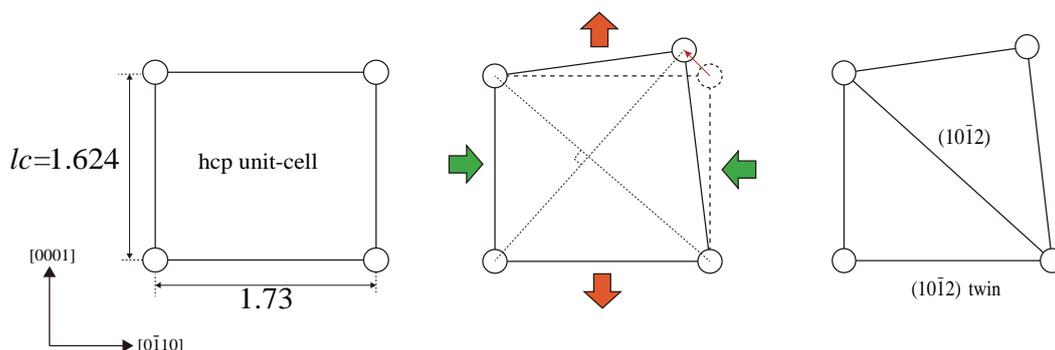


Fig.4.1 Schematic of $(10\bar{1}2)$ twin formation in hcp metals

図 4.1 に模式的に示すように，軸比 lc が 1.73 より小さい Mg は $[0\bar{1}10]$ に平行な圧縮力，あるいは $[0001]$ に平行な引張力を受けると $(10\bar{1}2)$ 双晶を起こし，結晶が約 90 度回転する．しかし，Mg-Zn-Y 合金中の LPSO 相はこの双晶を起こさず，代わりにキンク変形を起こす事が報告されている．本章では，双晶変形を阻害する要因が，LPSO 構造が持つ「幾何学的な構造周期」によるものか，「化学的な濃度周期」によるものか明らかにするため，Mg-Zn-Y 合金の $[0\bar{1}10]$ 圧縮シミュレーションを行い単純な hcp-Mg と比較検討する．

図 4.2(a) に圧縮シミュレーションに用いたモデルの概略図を示す．「hcp 構造の Mg 単結晶」，「18R 構造の Mg 単結晶」，「18R 構造中に Zn_6Y_9 クラスタが周期析出した 3

元合金」の3種類のモデルについてシミュレーションを行うこととし、以降それぞれ「hcp-Mg」、「18R-Mg」、「LPSO」とする。各モデルの原子数、セル辺長を表4.1に示し、図4.2(b)に濃度周期を導入したLPSO構造でのシミュレーションセルの原子構造を例として示す。y方向に周期境界条件、z方向は自由境界、変形軸方向(x軸)はセル長の1/10をつかみ部としている。温度10[K]で緩和後、hcp-Mg、18R-Mgへは 2.0×10^{-7} 、LPSOへは 4.0×10^{-7} のひずみ増分を毎ステップ与え、x方向圧縮シミュレーションを行った。なお、周期境界方向のセル辺長は変形中に応力が0になるように制御している。

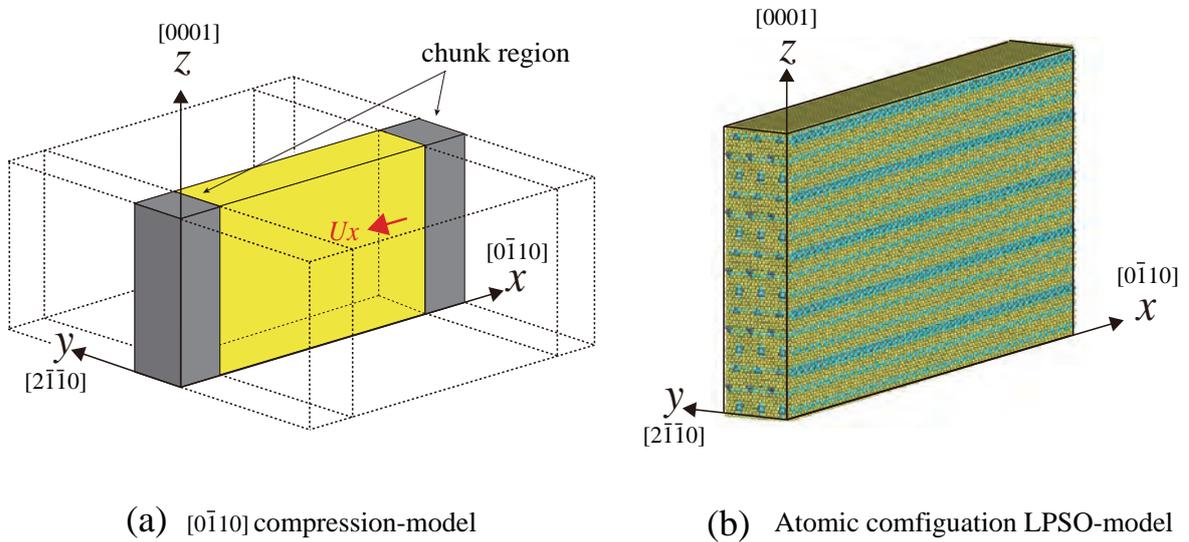


Fig.4.2 Simulation models for twin formation

Table 4.1 Number of atoms and dimensions of simulation cells

	number of atoms	l_x [nm]	l_y [nm]	l_z [nm]
hcp-Mg-compression	291600	49.9	5.8	23.4
18R-Mg-compression	291600	49.9	5.8	23.4
LPSO-compression	197100	49.9	3.8	23.4

4.2 シミュレーション結果及び考察

4.2.1 応力ひずみ曲線

圧縮シミュレーションで得られた応力-ひずみ曲線を図 4.3 に示す。各モデルとも比較的なだらかな上に凸の応力ピークを示した後、著しく変形抵抗が増加する似た挙動を示している。最初の応力ピークは hcp-Mg < 18R-Mg < LPSO であるが、LPSO に対するひずみ速度は他のモデルの倍としているため、動的効果を含んでいる可能性があり、再検証中である。まず、 σ_{11} において、各モデルとも内部に局所的に bcc 構造へ変化した部分が現れており、この点近傍から応力上昇が著しく鈍化し上に凸の曲線を描く。 σ_{11} は bcc へ変化した領域が支配的となり、LPSO では応力が急減し、他のモデルも減少に転ずる点に対応する。その後、hcp-Mg、18R-Mg では σ_{11} において結晶回転が始まり、図 4.4 に示すように結晶がそれぞれ約 90 度、85 度回転した。LPSO は bcc のまま結晶回転は起こさないため σ_{11} は存在しない。 σ_{11} は再び応力上昇開始する点である。hcp-Mg、18R-Mg は応力上昇の勾配が初期より大きくなっているが、これは結晶回転によって c 軸圧縮になるからである。hcp-Mg では σ_{11} からの応力低下が終了する ϵ_{11} で結晶回転がみられ、直後に σ_{11} から応力上昇する。一方、18R-Mg では σ_{11} と ϵ_{11} の間が短く、また σ_{11} の後わずかな応力上昇後に急激な低下を示し、その後 ϵ_{11} で応力上昇に転じる。この理由については後述する。なお、18R-Mg は結晶回転が約 85 度であるため、hcp-Mg のように純粋な c 軸圧縮とならず、 σ_{11} において新たな変形を生じた為応力が急減している。一方、結晶回転を生じなかった LPSO も σ_{11} 以降応力が増加するが、結晶方位の変化がないため、応力勾配は初期のそれに近いものとなっている。LPSO は σ_{11} において表面を起点として座屈に近い構造変化を生じたが、他の 2 モデルの様な結晶回転は起こさなかった。

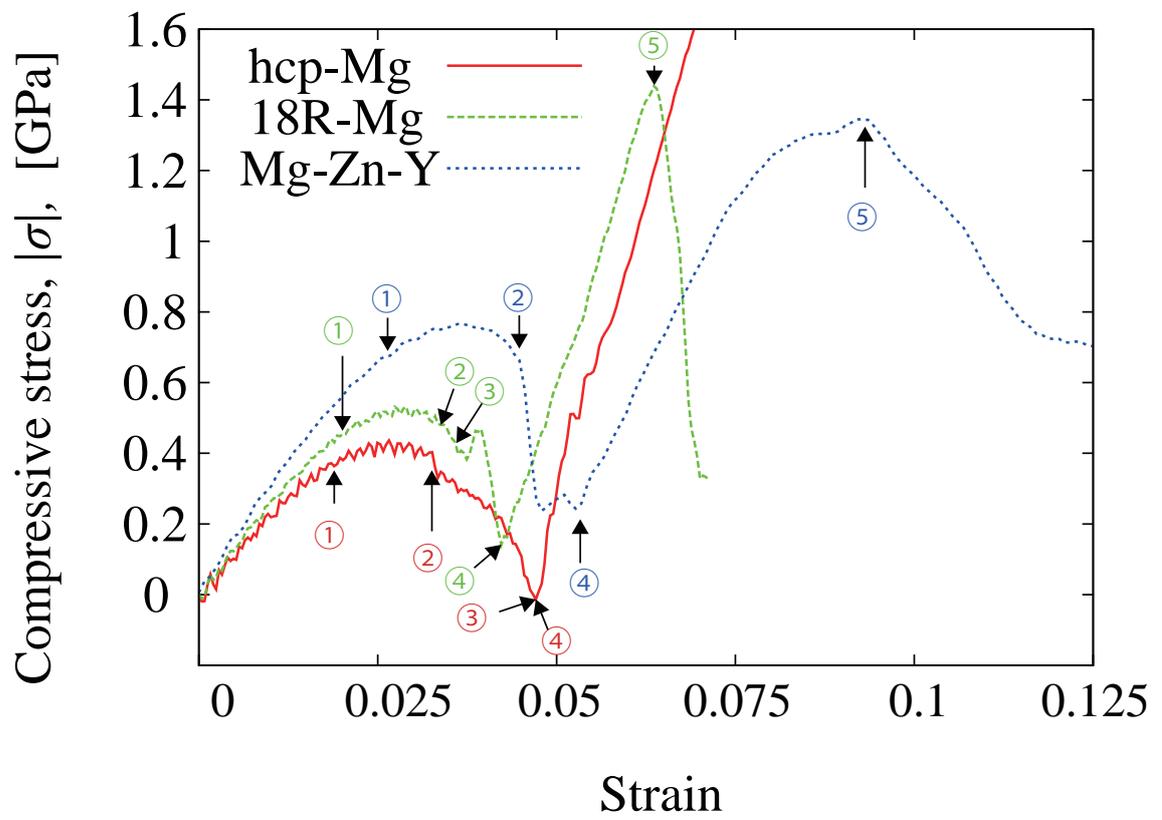


Fig.4.3 Compressive stress-strain curves of hcp-Mg, 18R-Mg and Mg-Zn-Y LPSO

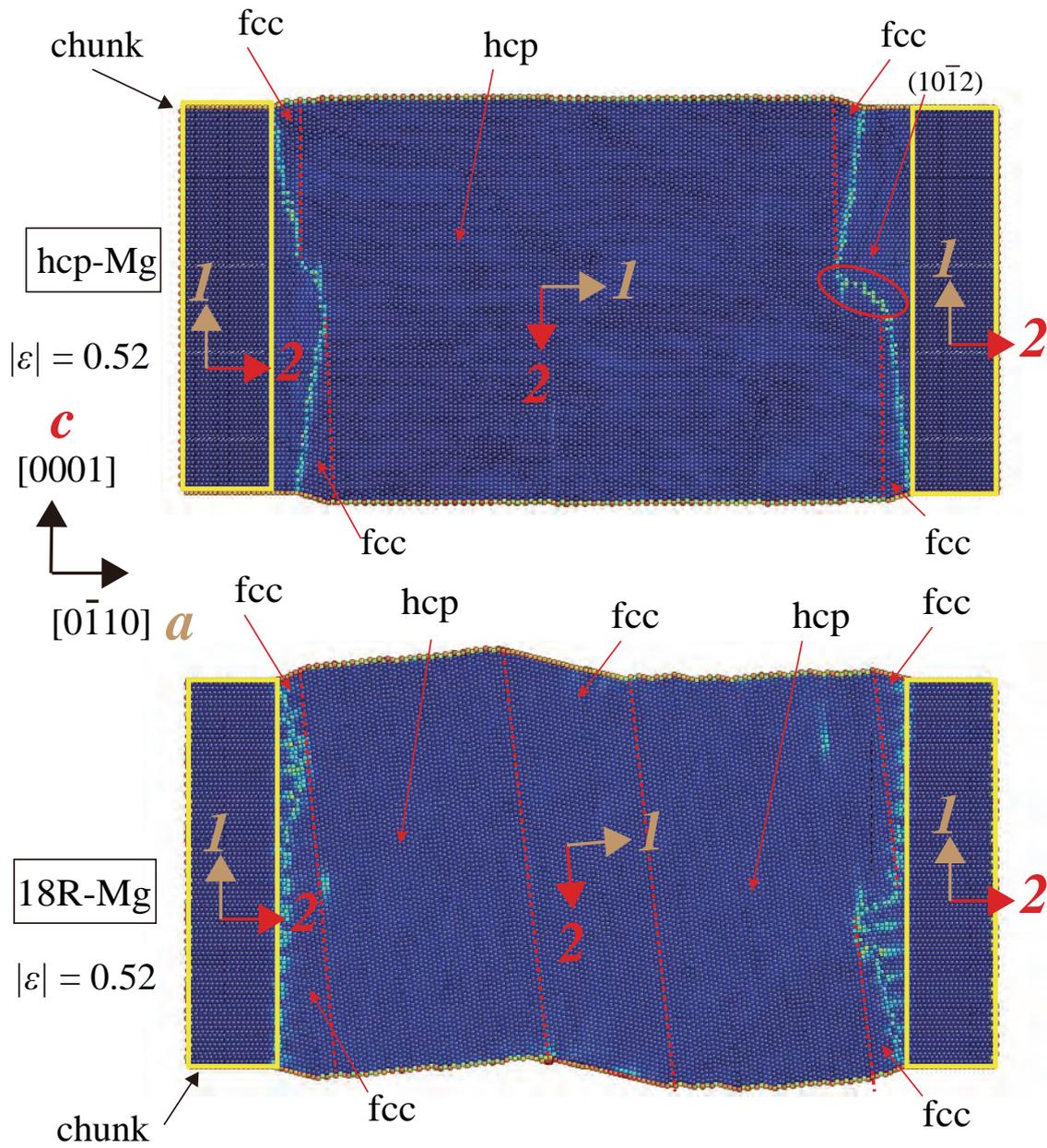


Fig.4.4 Snapshots of hcp-Mg and 18R-Mg under $[0\bar{1}0]$ compression

4.2.2 hcp-Mg の変形機構

図 4.5 に hcp-Mg の応力ひずみと系全体のポテンシャルエネルギーの関係を、図 4.6 ~ 図 4.8 に hcp-Mg の変形の様子を示す。図 4.6 ~ 図 4.8 は atomeye を用いてミーゼスせん断ひずみにより色付けしており、寒色になるほどその値は小さい。 $|\epsilon|=0$ において中央にせん断ひずみを生じているのは、自由表面の収縮に伴う弾性波の影響と考えられる。 $|\epsilon|=0.02$ 付近から局所的に原子列が縦に並ぶ bcc 構造が生じ、(c) の $|\epsilon|=0.032$ 付近からそれらが帯状にまとまって現れる。図 4.6(d) の赤線で囲まれた領域の拡大図を図 4.9(a) に示す。圧縮方に垂直に並んだ縞構造は応力の極小点の $|\epsilon|=0.046$ において、スピノーダル構造のように入り混じった状態となり、図 4.7(f) の赤線で囲った領域から欠陥が生じ、図 (f) (j) のように全体へ伝播していく。この欠陥は図 4.6(b) に拡大したように、 $[0001]$ 面上のすべりであり、欠陥が通過後は初期の結晶方位から 90 度回転している。図 4.5 のエネルギー変化をみると、系のエネルギーが急減するのはこの構造変化を生じる点である。一応、応力がこの点から再び上昇するのは先に説明したような結晶方位の回転と、固相相変態に近い変化による変態ひずみの寄与のいずれも考えられる。また、変形後、図 4.8(l) 中に で囲んだ領域に $(10\bar{1}2)$ 双晶が観察された。以上観察したプロセスをまとめて模式的に図 4.12 に示す。図中 (a) ~ (d) は hcp 構造を $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向から見た図であり、(a) (b) (c) (d) の順に変形は進んでいく。A 積層を黒、B 積層を青で表しており、紙面に垂直な方向については中実の は最も手前の原子を表し、中空の は一つ奥の原子を表す。hcp 構造は $[2\bar{1}\bar{1}0]$ から見ると、(a) 中に赤線で示すように、最も手前の原子が積層方向に沿って互い違いに並んで見える。(b) のように $[0\bar{1}10]$ 方向の圧縮によって、図中に赤の実線で示したように手前と奥の原子が互い違いになるように縦に揃う。図 4.12(b) 中に赤の破線で囲んだ 2 原子列を、 $[0\bar{1}10]$ 方向から見た模式図を図 4.11 に示す。ここでも手前の原子を中実の で表している。最密積層で通常位置する 2 つのサイトの中央に原子が位置する構造をしており、bcc 構造の (110) 積層と同じである。図中に赤の矢印で示す $[0001]$ 方向へ原子が移動すれば最密積層になるため、変形が進むと図 4.12(c) の上側に緑の矢印で示したように、表面から上記の $[0001]$ すべり (図 4.9(b)) が始まり、それが全体に伝播すると (d) の様に hcp 構造の結晶方位が 90 度回転する。

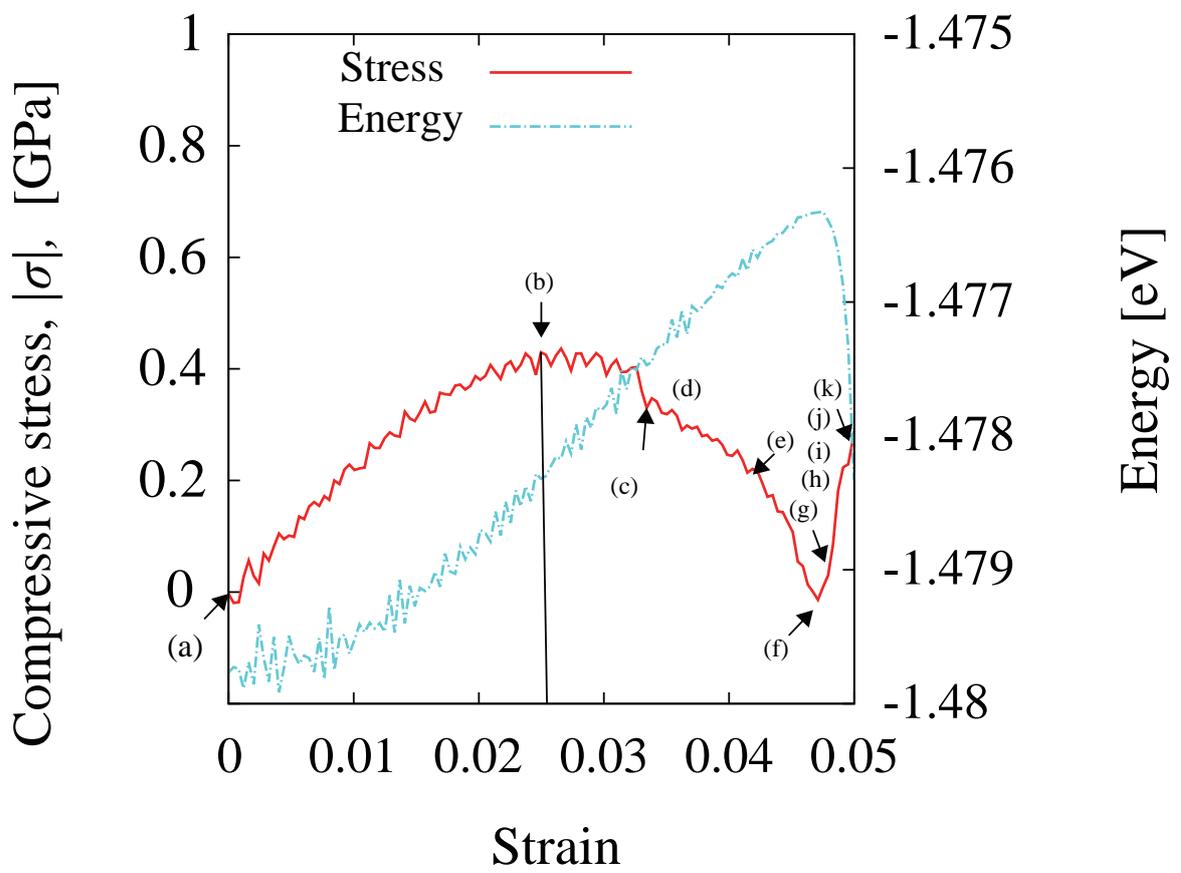
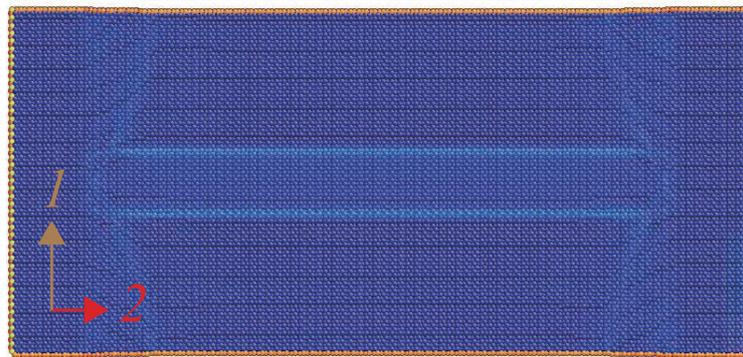
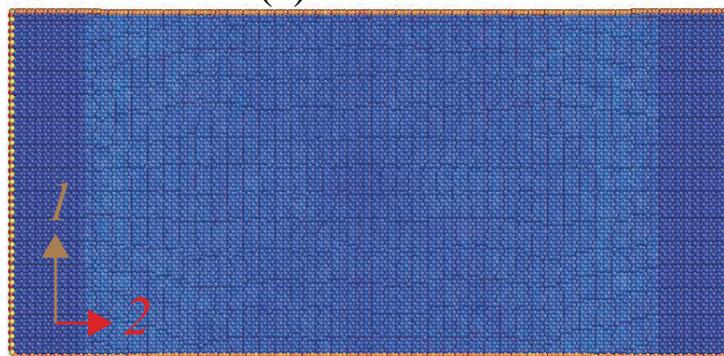


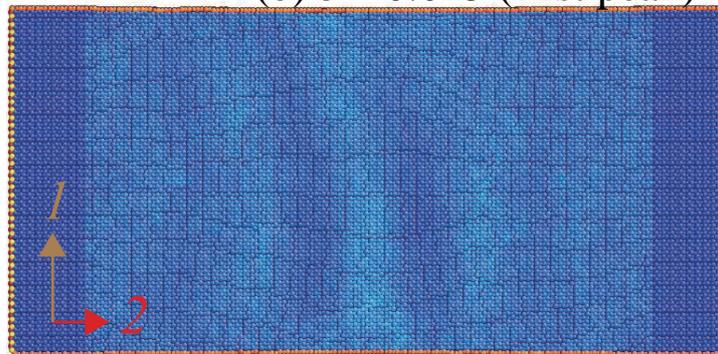
Fig.4.5 Compressive stress-strain curves of hcp-Mg



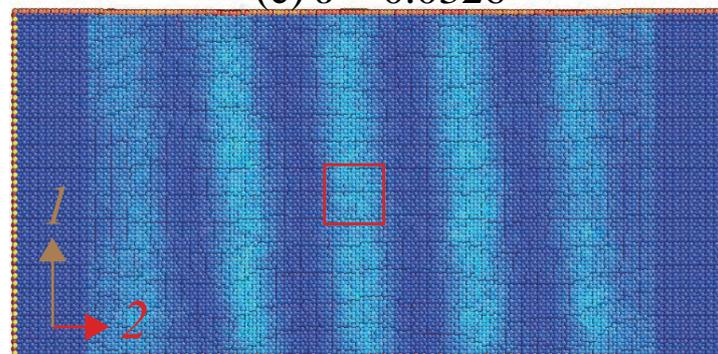
(a) $\varepsilon = 0.000$



(b) $\varepsilon = 0.025$ (first peak)



(c) $\varepsilon = 0.0326$



(d) $\varepsilon = 0.0334$

Fig.4.6 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\varepsilon|=0 \sim 0.334$)

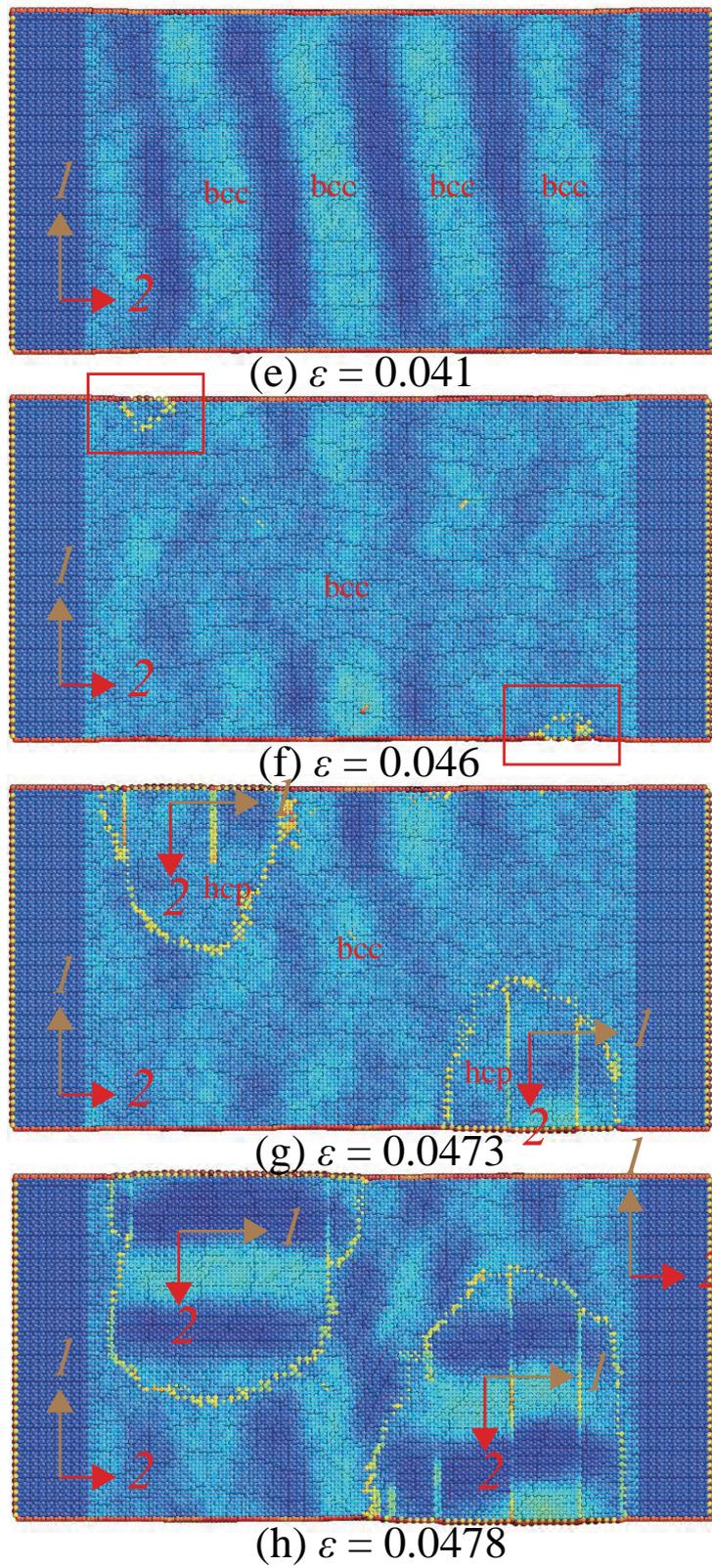


Fig.4.7 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\epsilon| = 0.041 \sim 0.0478$)

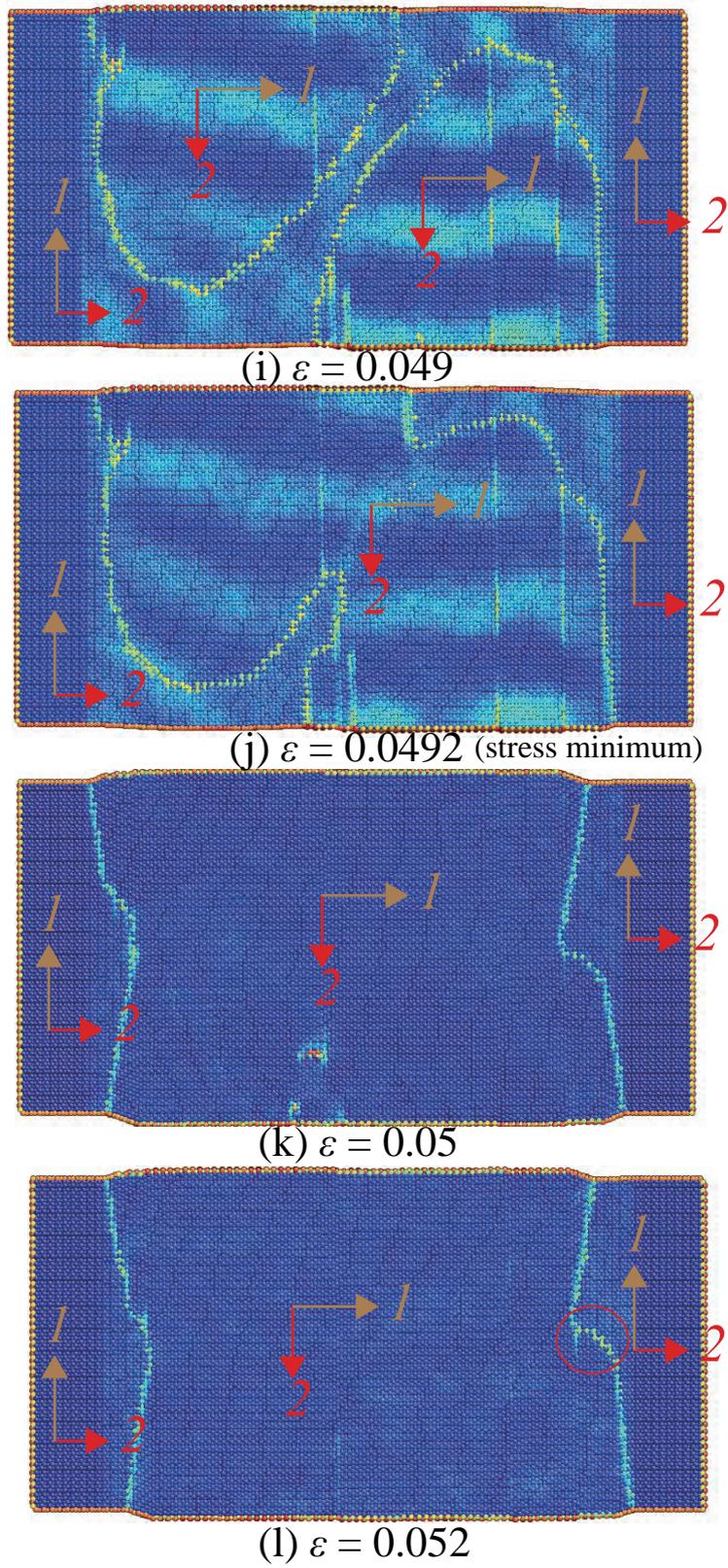


Fig.4.8 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\varepsilon|=0.047 \sim 0.052$)

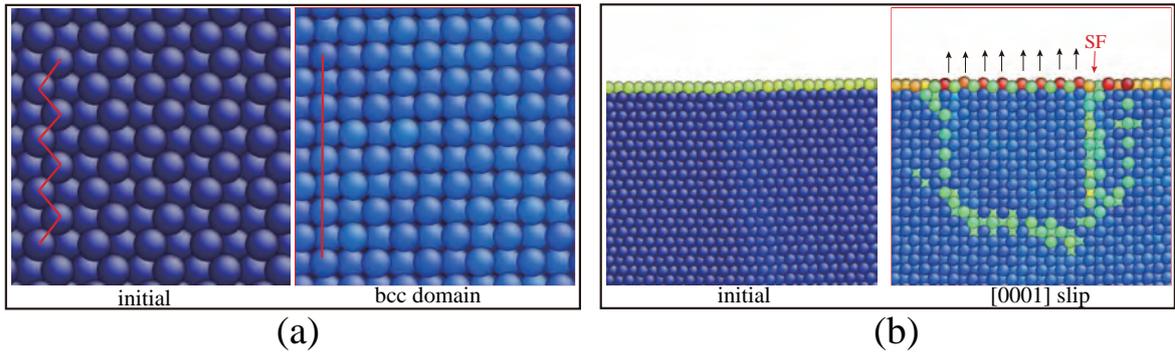


Fig.4.9 Magnification of (a) bcc domain, (b) [0001] slip

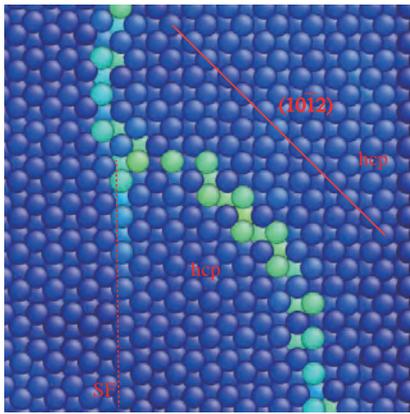


Fig.4.10 $(10\bar{1}2)$ twin observed in hcp-Mg

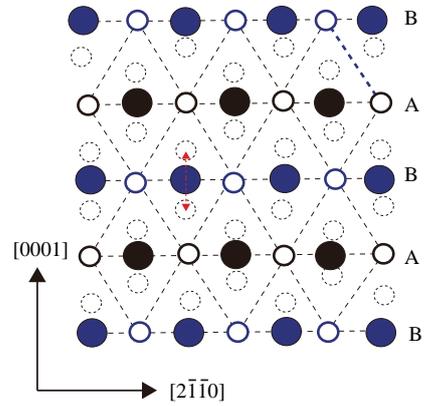


Fig.4.11

Side view of atomic arrangement of the domain enclosed by red broken line in Fig.hcp-defo

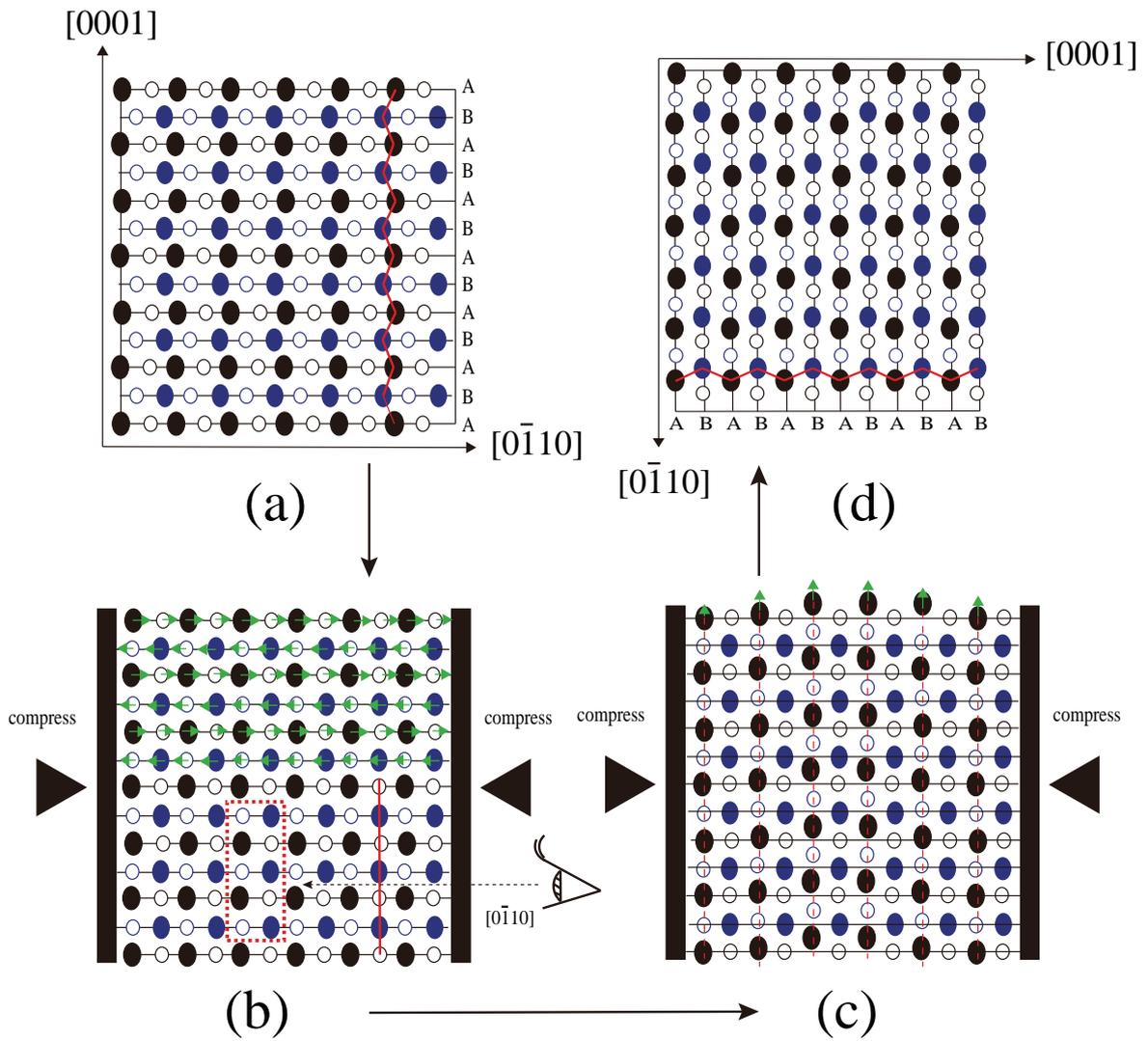


Fig.4.12 Schematic of lattice-rotation process in hcp-Mg

4.2.3 18R-Mg の変形機構

図 4.13 に 18R-Mg の応力ひずみと系全体のポテンシャルエネルギーの関係を、図 4.14 ~ 図 4.16 に 18R-Mg の変形の様子を示す。ここでも自由表面の収縮の影響が、ひずみ 0 の構造の中央近傍に現れている。hcp-Mg 同様ひずみ 0.02 付近から局所的な bcc 構造（水色の横じま）が生じ、応力-ひずみのゆらぎがなくなり、わずかではあるがそれまでより急激な応力減少を生じる。ひずみ 0.033 では、Mises 局所せん断ひずみが大きい領域が hcp-Mg の場合と異なり圧縮方向に対してせん断帯は傾いている。この帯状構造を生じてすぐに、ひずみ 0.033 で図 4.15(e) の赤線で囲った表面から欠陥が生じるが、すべり方向は z 軸 [0001] 方向に沿っているがわずかに傾いている。ひずみ 0.37 の、図 4.15(g) のように左下からもすべり始め、エネルギーが急落する。この表面からのすべり発生によって、系のエネルギーが急減し同時に応力が一時的に上昇するが (i) 点まで増加する。これは前節の hcp-Mg と同様の固相変態的な変化であるが、18R-Mg の場合 (j) (k) まで応力が再び急減する。図 4.16(j) から、0.041 付近は中央に fcc が形成されている。fcc 構造を生じた事で、4.16(l) のように折れ曲がった構造になり、圧縮方向のひずみが緩和されたと考えられる。

観察した 18R-Mg の結晶回転プロセスを整理して図 4.17 に示す。ここでは、C 積層を緑で表している。(a) に示すように、hcp 構造と違い 6 周期ごとに積層欠陥が入るため、赤の矢印で示した 2 原子 (A と C) が反発する。従って、圧縮時に hcp 構造と同様原子が bcc のように直線的に並ぶ変形は起こるが、(b) のように周期的に転位が入るため格子はわずかに傾く。そのため、18R-Mg においても hcp-Mg と同様に、(c) のような最密積層の位置に原子が移動するすべりが起こり結晶が回転するが、その回転角は 90 度よりも小さい。

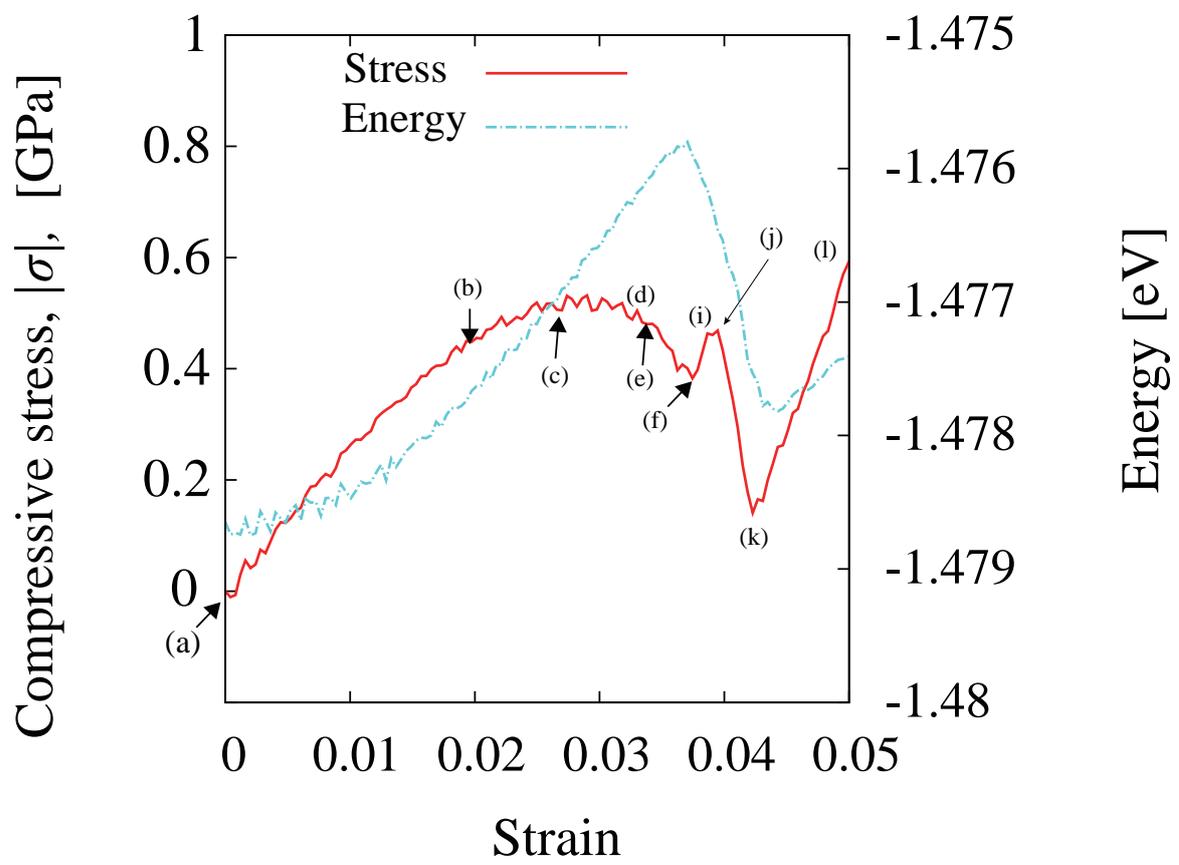
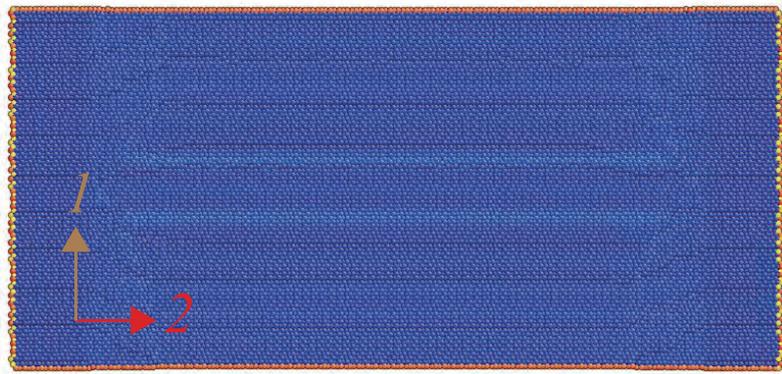
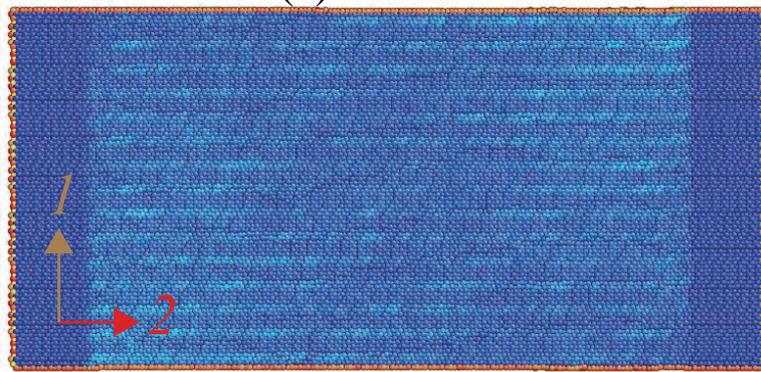


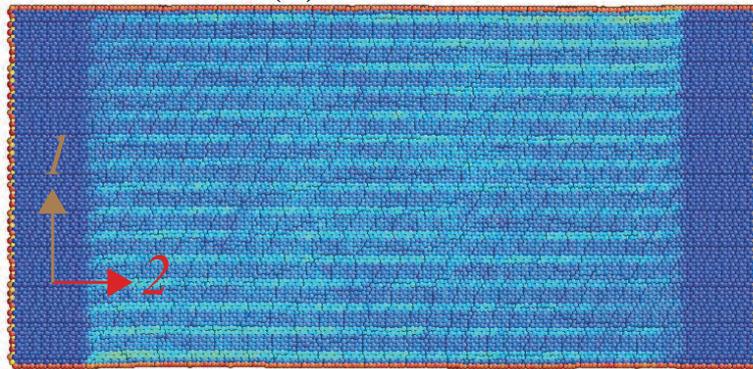
Fig.4.13 Compressive stress-strain curves of 18R-Mg



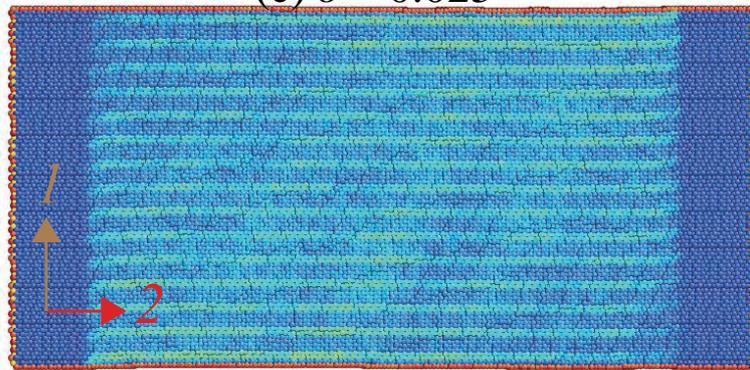
(a) $\varepsilon = 0.000$



(b) $\varepsilon = 0.02$

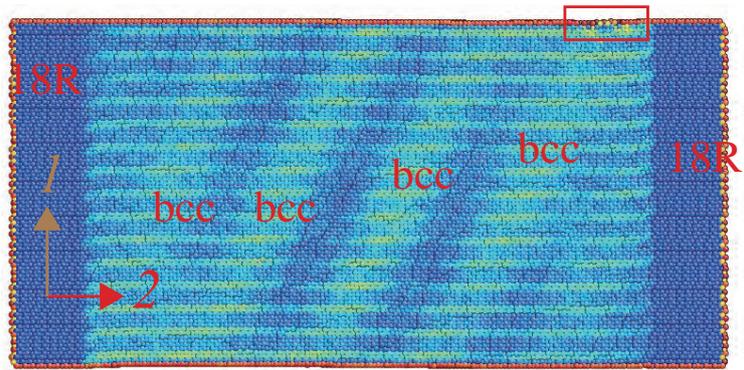


(c) $\varepsilon = 0.025$

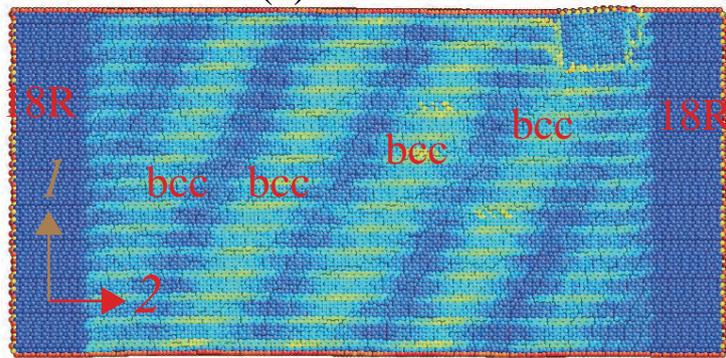


(d) $\varepsilon = 0.032$

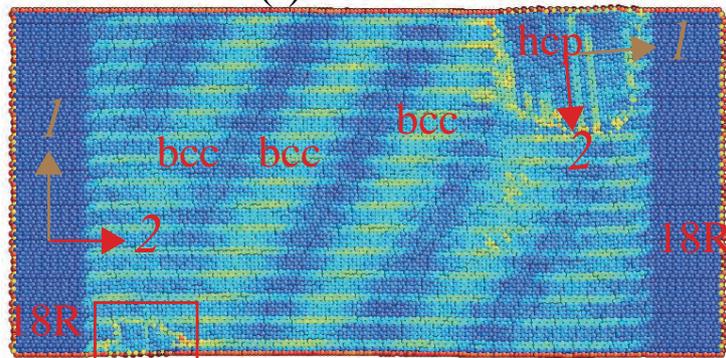
Fig.4.14 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\epsilon|=0 \sim 0.032$)



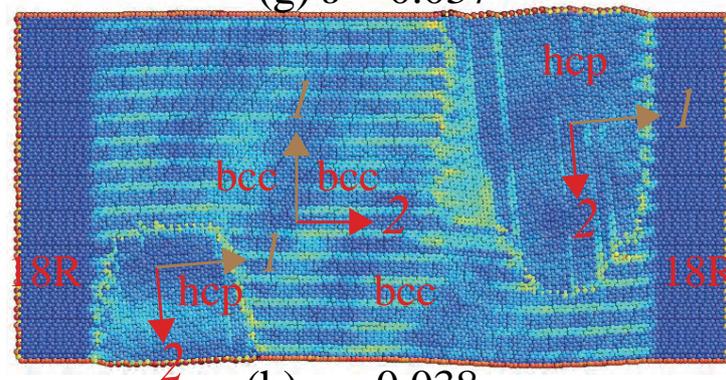
(e) $\varepsilon = 0.033$



(f) $\varepsilon = 0.036$



(g) $\varepsilon = 0.037$



(h) $\varepsilon = 0.038$

Fig.4.15 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\varepsilon|=0.033 \sim 0.038$)

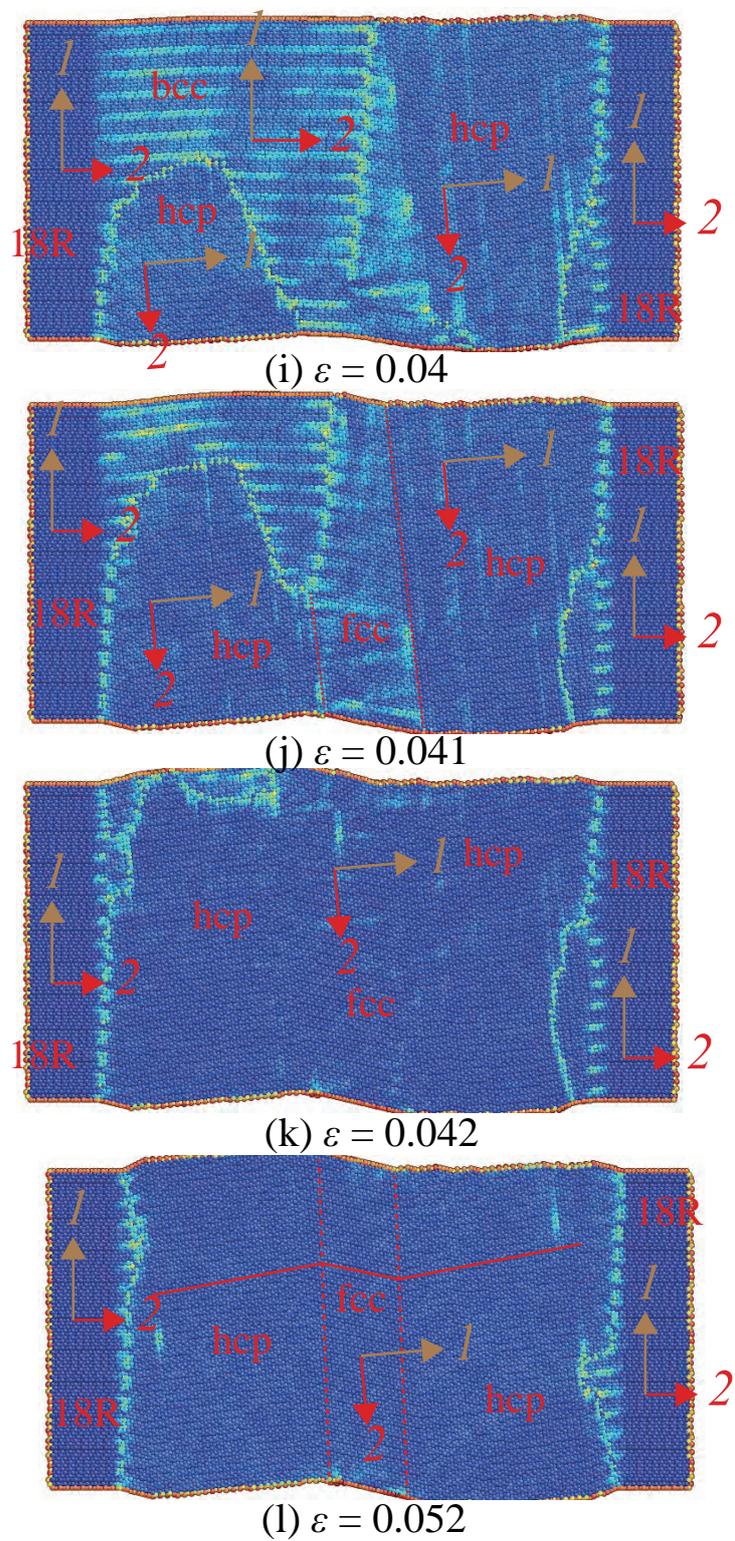


Fig.4.16 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\varepsilon|=0.04 \sim 0.052$)

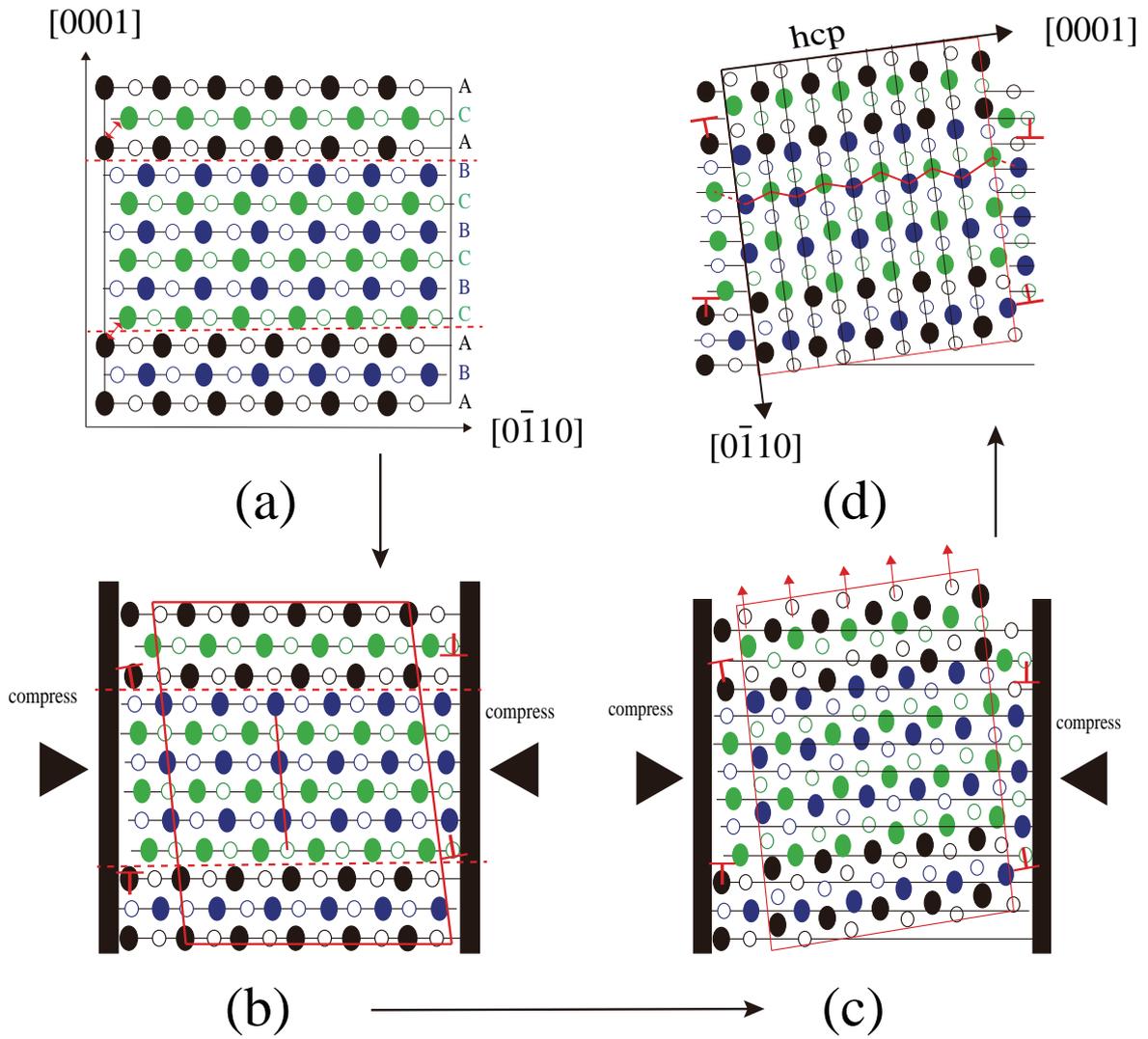


Fig.4.17 Schematic of lattice-rotation process of 18R

4.2.4 Mg-Zn-Y LPSO の変形機構

図 4.19 に応力ひずみと系全体のポテンシャルエネルギーの関係を、図 4.20, 4.21 に変形の様子を示す。図 4.20, 4.21 は atomeye のせん断ひずみにより着色しているが、(a) および (g) 下図は原子ごとに色分けしている。けのエネルギー変化を見ると、応力が急減する (b) 点 ($|\epsilon|=0.045$) でピークを示しているがエネルギー減少は大きくなく、すぐに増加に転じているのか Mg 単元系との違いである。構造変化をみると、(b) 点で Mg 同様 bcc 構造を生じている。

図 4.20(b) 中に赤線で囲んだ領域の拡大図を図 4.18(a) に示す。ここでは、元素毎に色付けしている。しかし、その後ひずみ 0.52 まで増加しても結晶回転は観察されない。(c) 点以降再び応力が上昇するが、 $|\epsilon|=0.094$ の大きなピークの前に、 $|\epsilon|=0.8$ 付近で応力が一時的に頭打ちになる。このとき、図 4.20(d) に示すように表面が突き出した形状となっている、ピークひずみ 0.94 以降は、図 4.21(e) (g) のように大きく湾曲した形状となった。図 4.21(g) 中に赤線で囲った領域の拡大図を図 4.18 に示す。

変形領域の原子配列は規則格子を組んでおらず、アモルファス状になっている。表面から欠陥を生じる点は hcp-Mg, 18R-Mg と同様であるが、変形後の構造は結晶回転ではない。結晶回転は [0001] 方向へのすべりを通じておこる。3 節で述べたように Y の凝集力は非常に強いため、転位が $L1_2$ クラスタを切る事は困難であることから、[0001] すべりを起点とする結晶回転が起こらなかったと考えられる。

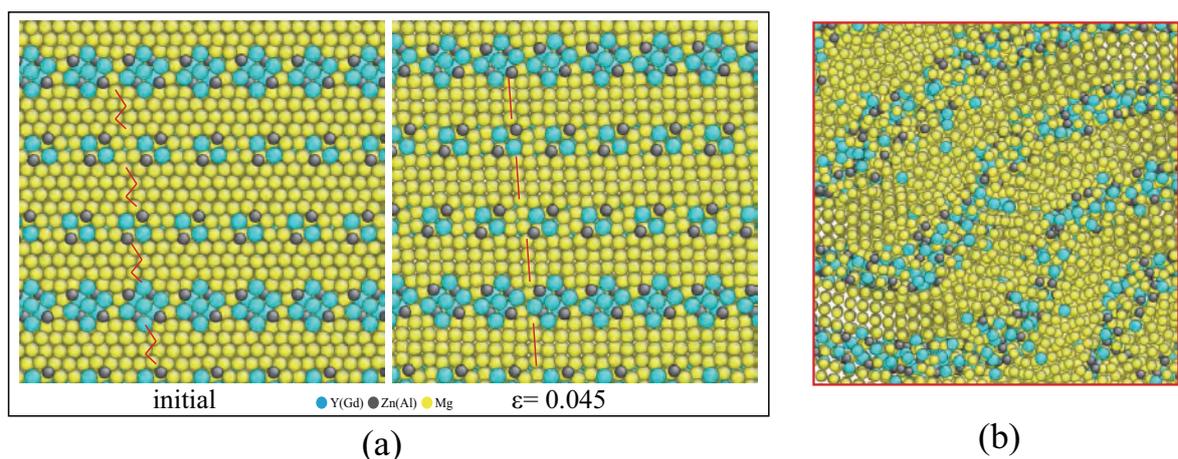


Fig.4.18 Magnification of (a) bcc domain, (b) shear band

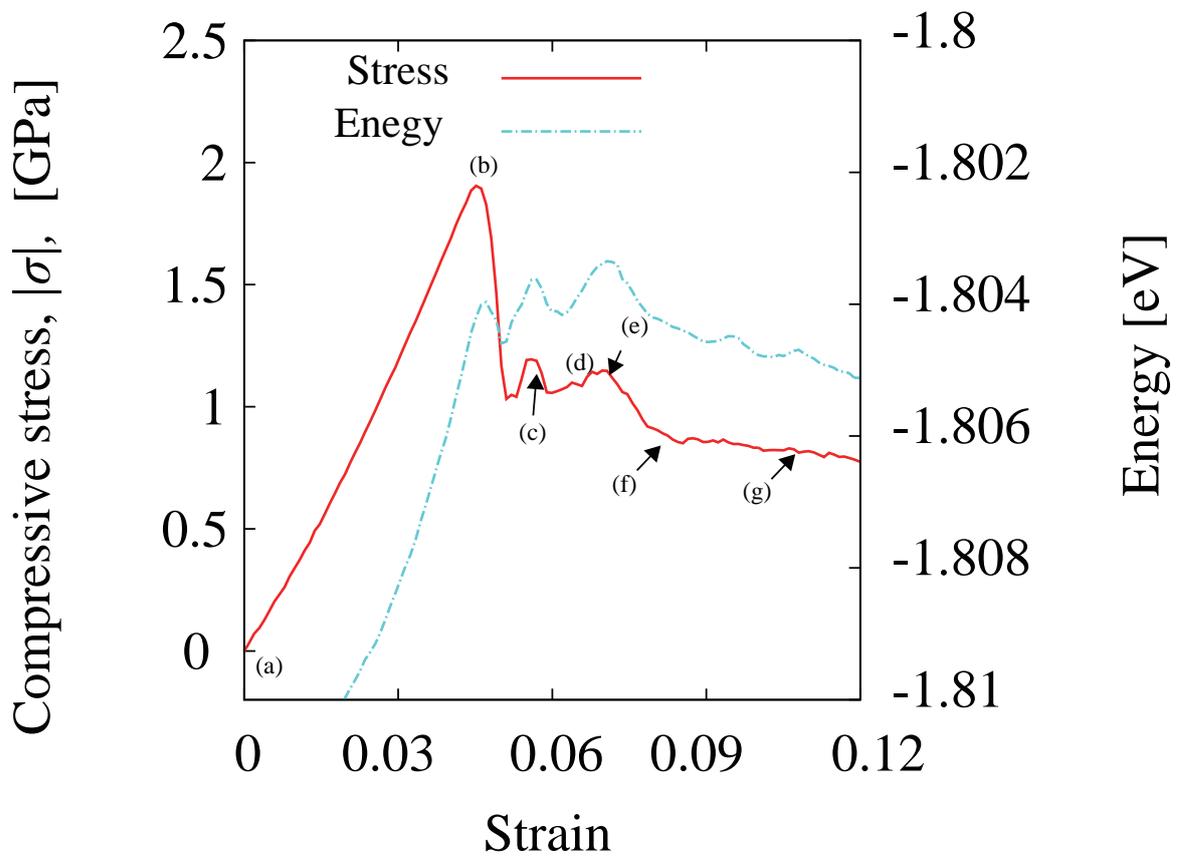
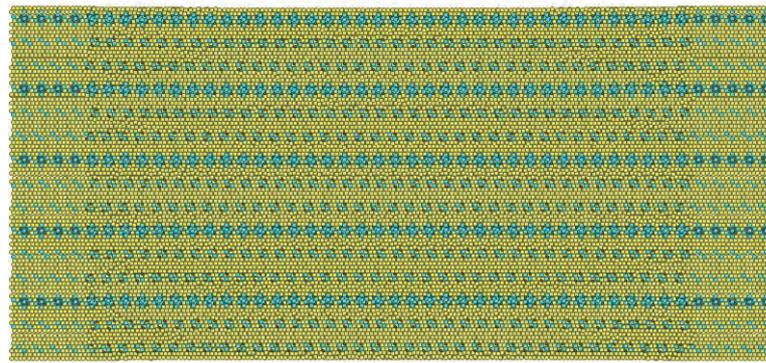
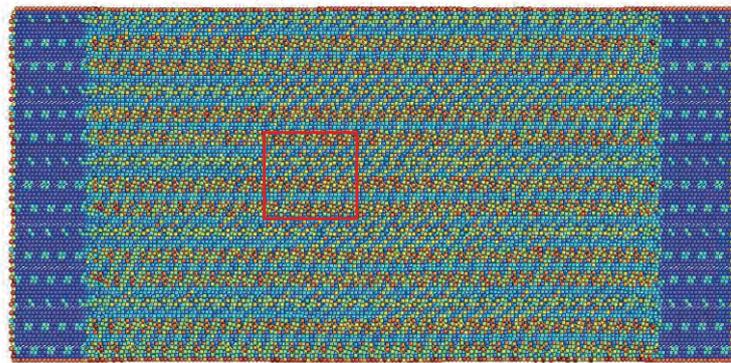


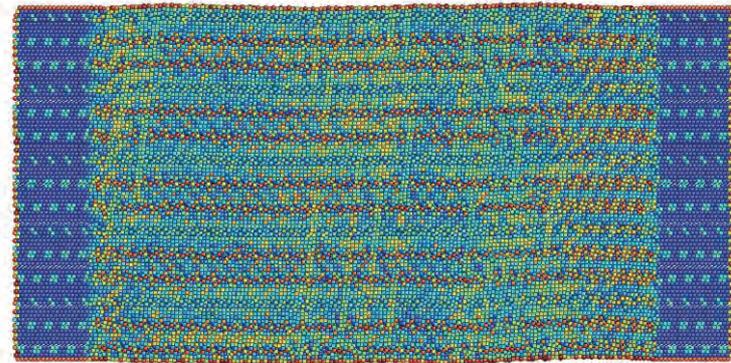
Fig.4.19 Sheer-strain, Energy curve of LPSO



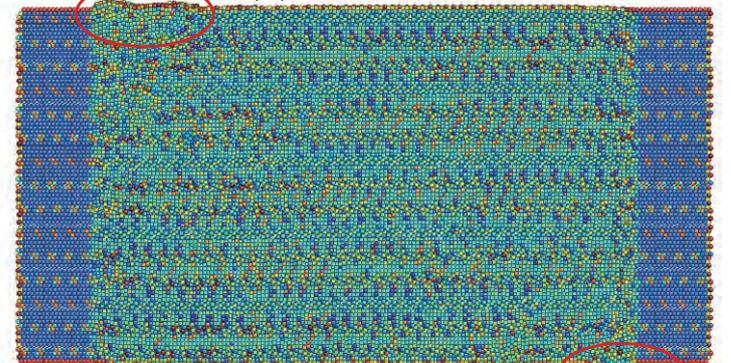
(a) $\varepsilon = 0.000$ ● Y(Gd) ● Zn(Al) ● Mg



(b) $\varepsilon = 0.045$

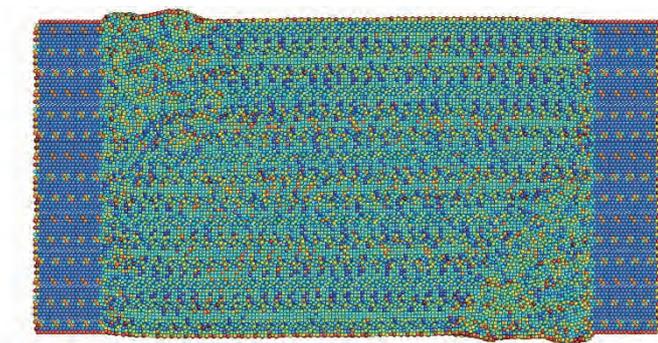


(c) $\varepsilon = 0.052$

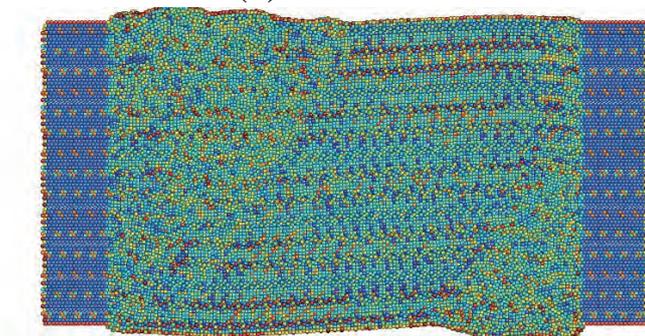


(d) $\varepsilon = 0.08$

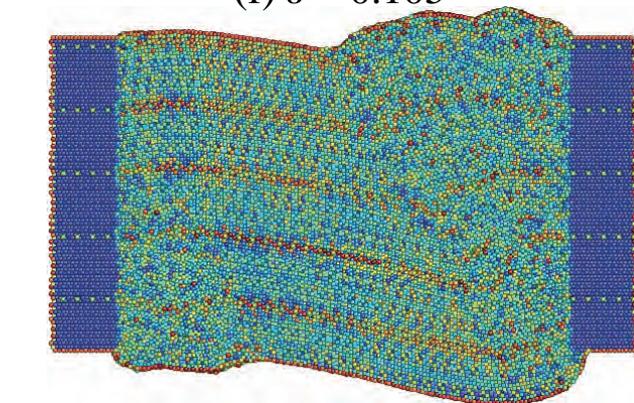
Fig.4.20 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\epsilon|=0 \sim 0.08$)



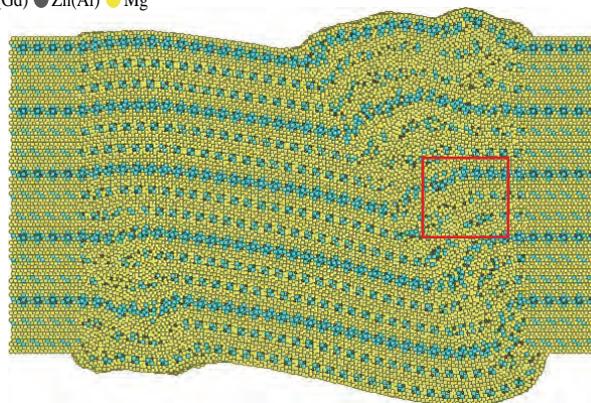
(e) $\varepsilon = 0.094$



(f) $\varepsilon = 0.105$



● Y(Gd) ● Zn(Al) ● Mg



(g) $\varepsilon = 0.136$

Fig.4.21 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\epsilon|=0.094 \sim 0.136$)

4.3 結言

LPSO 構造において $(0\bar{1}10)$ 双晶変形が生じにくい要因が、LPSO 構造の「幾何学的な構造周期」と「化学的な濃度」のどちらにあるのか検討する事を目的に、「hcp 構造を持つ Mg (hcp-Mg)」、「18R 構造を持つ Mg (18R-Mg)」、「18R 構造中に Zn_6Y_9 クラスタが周期析出した 3 元合金 (LPSO)」に対して $[0\bar{1}10]$ 圧縮シミュレーションを行った。

1. 第一原理計算でフィッティングした Morse ポテンシャル (Potential-2) を用いて、 $[0\bar{1}10]$ 圧縮シミュレーションを行った結果、上記 3 モデルとも連続的かつ比較的なめらかな応力ピークを示した後、再び応力上昇する似た外形を示した。最初の応力ピークは約 $0.4 \sim 0.8$ [GPa]、 $|\epsilon| = 0.25 \sim 0.05$ で hcp-Mg < 18R-Mg < LPSO であった。
2. ひずみ $0.02 \sim 0.03$ の間で、各モデルとも内部に局所的に bcc 構造へ変化した部分が現れていた。この点近傍から応力上昇が鈍化し、最初のピークを示した。
3. bcc 構造が周期的な帯状領域を形成した後、表面から $[0001]$ すべりが生じ、単元系の hcp-Mg、18R-Mg は結晶がそれぞれ約 90 度、 85 度回転した。18R 構造は bcc 構造になる場合、積層周期の違いによりわずかに結晶方位が傾くため、 90 度とならない。
4. 単元系の hcp-Mg、18R-Mg は結晶回転後、再び変形抵抗が増加した。これは固相変態に変態ひずみの寄与や、結晶軸の回転などが要因と考えられる。結晶回転後の応力勾配は、結晶方位が変わっているため初期のそれと異なる。
5. LPSO においては最初の応力ピーク後から再び応力上昇する点までに結晶回転は観察されなかった。bcc 構造が全体に帯状に分布した後、LPSO も再度応力上昇したが、Mg 単元系が応力勾配に変化が生じたのに比べて、結晶方位の変わらない LPSO はほとんど変化がなかった。
6. LPSO はその後つかみ部近傍の表面から原子が隆起し、大きく湾曲した。一見、キルク状の変形のため結晶の回転に見えるものの、変形した部分はアモルファス状である事から、亜粒界の様な結晶回転ではない。

第5章

キンク変形を想定した座屈シミュレーション

5.1 キンク変形

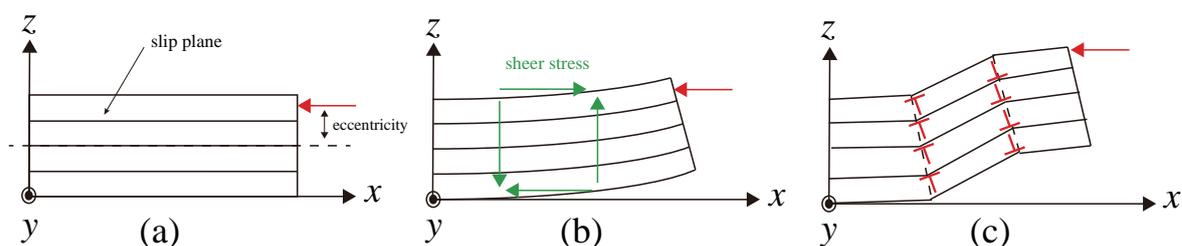


Fig.5.1 Deformation process of kink band

塑性加工後のLPSO構造中に見られるキンク変形は、図5.1に模式的に示すような座屈変形であると考えられている。すべり面が圧縮軸に対してほぼ平行に配列している場合を考える。図5.1(a)の様に圧縮力がわずかに偏心して作用すると、図5.1(b)の様なせん断力が生じる。たわみが增大するにつれせん断力も増大し、シュミット因子がほぼ0であったすべり面に転位が活動し始める。その後、図5.1(c)に示すように、符号が逆の転位の堆積と結晶回転により、圧縮方向のひずみを緩和する。逆向きの転位に挟まれた領域に並ぶすべり面のシュミット因子は0でないので、更に転位が増殖しやすくなる。このように、Mg-Zn-Y合金中に見られるキンク変形は、座屈をきっかけに結晶回転および転位を増殖をもたらす変形機構と考えられる。これまでに回転軸の違いから、図5.2に示す3種類のキンク変形が報告されている。図5.2(a), (b), (c)はそれぞれ $[0\bar{1}10]$, $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $[0001]$ の回転軸を持ち、対応するすべり面はそれぞれ (0001)

底面，(0001) 底面，(0 $\bar{1}$ 10) 柱面である．(0001) 底面では転位のバーガスベクトルは最密方向 ($2\bar{1}\bar{1}0$), ($\bar{1}2\bar{1}0$), ($\bar{1}\bar{1}20$) であるので，バーガスベクトルが $[0\bar{1}10]$ となる図 5.2(b) は，図中の六角柱に示したように 2 つの転位の和となる．

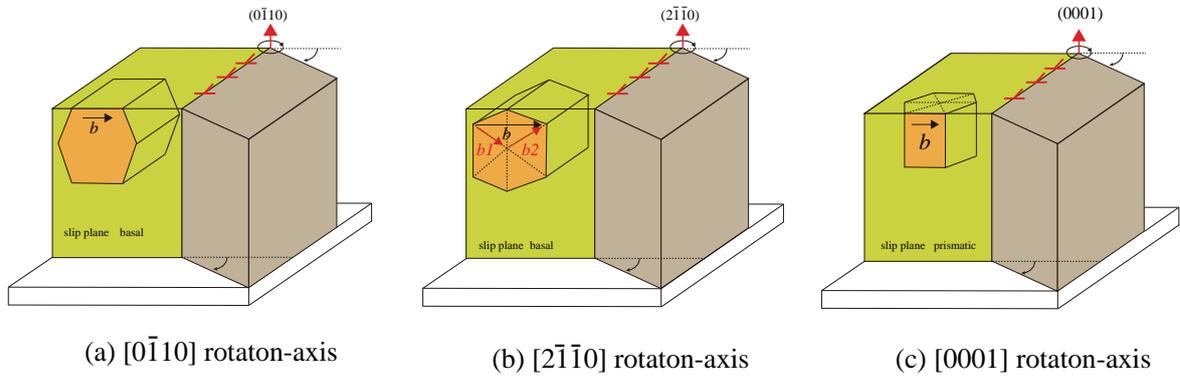


Fig.5.2 3 types of kink-deformation in MgZnY alloy

5.2 シミュレーション条件

図 5.1 に示した $[0\bar{1}10]$ 回転軸を持つキック変形を想定したシミュレーションを行うため、座標軸と結晶方位の関係を図 5.3(a) に示す様にとり、すべり面が z 方向に垂直に、すべり方向が x 方向と平行になるように配置した。 x 方向は両端からセル長の $1/20$ に相当する部分をつかみ部、 y 方向を周期境界、 z 方向は自由表面とし、前節で述べた「hcp-Mg」、「18R-Mg」、「LPSO」の 3 モデルに対してそれぞれ解析を行う。LPSO モデルの総原子数とセル長を表 5.1 に示す。温度 $10[\text{K}]$ で緩和後、図 5.3(b) に示すように片側のつかみ部へ毎ステップ 5.0×10^{-7} のひずみに相当する変位 U_x を与え圧縮し、同時に z 方向へも U_x の $1/2$ に相当する変位 U_z を与えせん断するシミュレーションを行った。

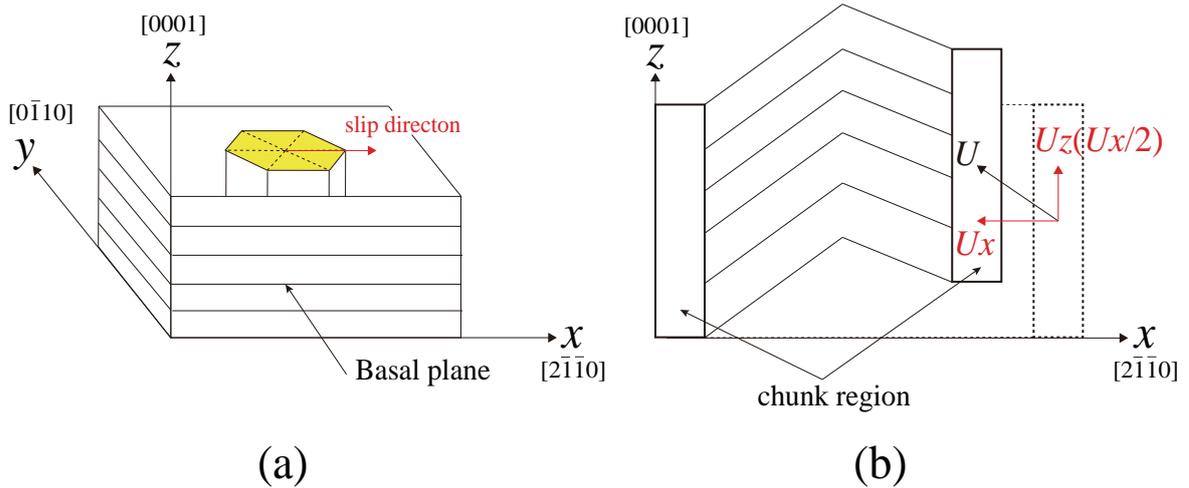


Fig.5.3 Schematic of simulation models for kink-formation

Table 5.1 Number of atoms and length of simulation cell

	number of atoms	l_x [nm]	l_y [nm]	l_z [nm]
LPSO	129600	38.4	5.5	14.1

5.3 シミュレーション結果および考察

5.3.1 応力-ひずみ曲線

得られた応力ひずみ線図を図 5.4 に示す．後で各モデルで詳しく述べるが， $\sigma = 1.5$ GPa でのモデルが降伏しており，hcp-Mg，18R-Mg はこの点で bcc 構造に変化する．LPSO は hcp 積層部のみ bcc へ変化し，また 近傍で早期に表面に欠陥を生じている．18R-Mg が最も早く降伏しており，LPSO の降伏ひずみ応力は最も遅い．hcp-Mg，18R-Mg は 4 節から 4 節で述べた結晶回転と同質の変形が起こり，LPSO においても 4 節と類似の塑性変形を生じている．

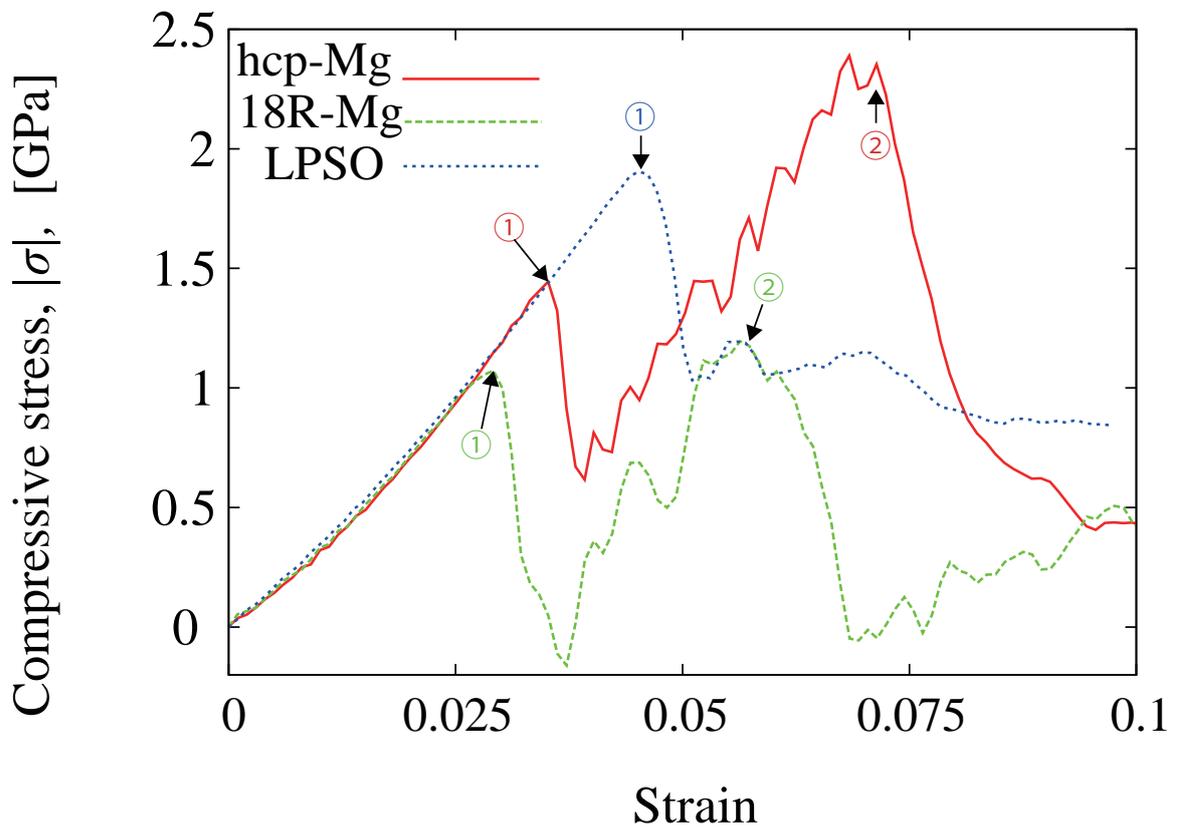


Fig.5.4 Stress-strain curves of 3 models under compression for kink-formation

5.3.2 hcp-Mg の変形機構

図 5.5 に hcp-Mg の応力ひずみとエネルギーの関係を，図 5.6，5.7 に変形の様子を示す．4 節と同様に atomeye を用いて局所せん断ひずみにより着色している．全体的な傾向をみると，応力，ひずみのピークとエネルギーのピークが対応している．この最初のピーク (a) で bcc 構造が発現し始める．図 (b) のひずみ 0.04 における周期的な帯状の高いひずみ領域は bcc であり，図 5.6(b) 中に赤の四角で示した領域を $[0001]$ 方向から見た図を 5.8 示す．図中赤で示した直線が前章で説明した bcc の並びであり，鏡面对称な面 (1, 2) を境に逆向きに折れ曲がるキック変形が圧縮方向のひずみを緩和し，系の応力を著しく緩和したと考えられる．以下に，この鏡面对称な原子配列の出現機構を述べる．図 5.8(a) に，hcp 構造の (0001) 底面内での原子配列を模式的に示す．hcp 構造を $[0\bar{1}10]$ 方向へ圧縮すると，(b) の様に bcc 構造に変わる事は前節述べた． $[0\bar{1}10]$ と等価な圧縮軸が $[10\bar{1}0]$ と $[\bar{1}100]$ の 2 つあり，それらの方向へ圧縮するとそれぞれ (d)，(e) の様な並びになる．本節の圧縮軸は $[2\bar{1}\bar{1}0]$ であるので， $[10\bar{1}0]$ ， $[\bar{1}100]$ 方向が圧縮力を受ける事になる．従って， $[10\bar{1}0]$ 方向へ圧縮を受け (d) の様に構造変化した部分と， $[\bar{1}100]$ 方向へ圧縮され (e) のように構造変化した部分が現れ，鏡面对称の並びとなる．双晶境界部分は (b) の様に通常の hcp 構造となっている．圧縮後期，図 5.7(e) に示すように赤の丸印で示した表面から欠陥が出現し，その部分から 4 節の結晶回転と同種の変形が生じている．

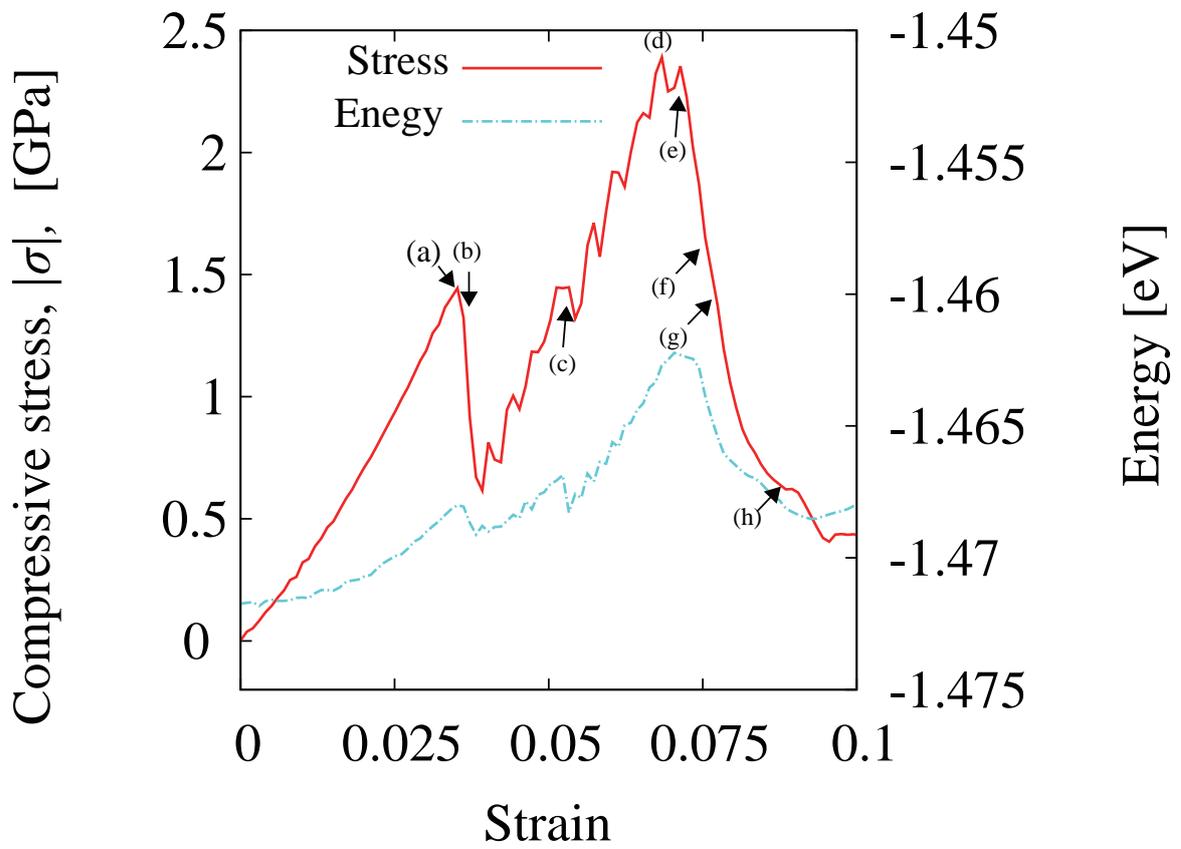


Fig.5.5 Change in the potential energy and stress under compression for kink-formation (hcp-Mg)

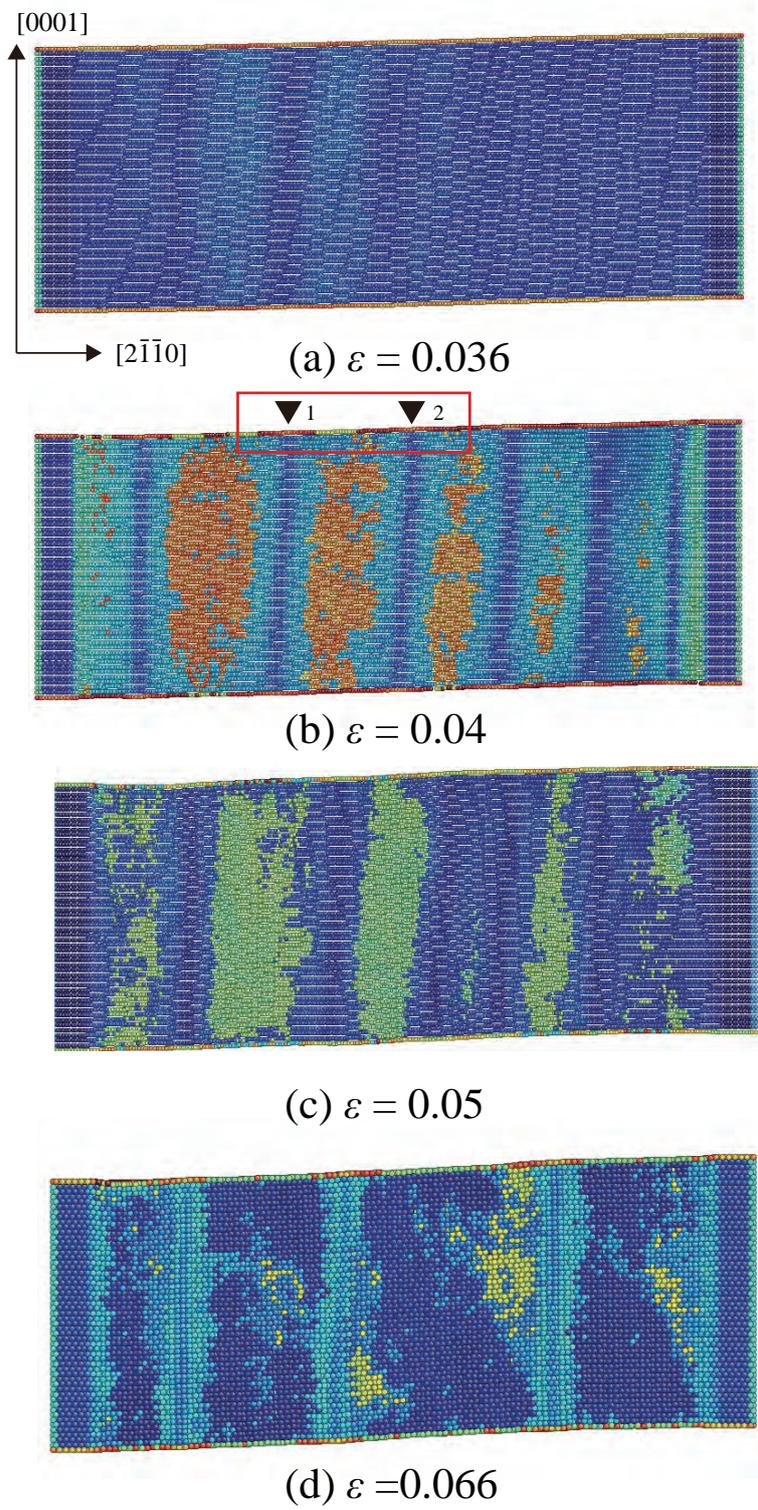


Fig.5.6 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\epsilon|=0.036 \sim 0.066$)

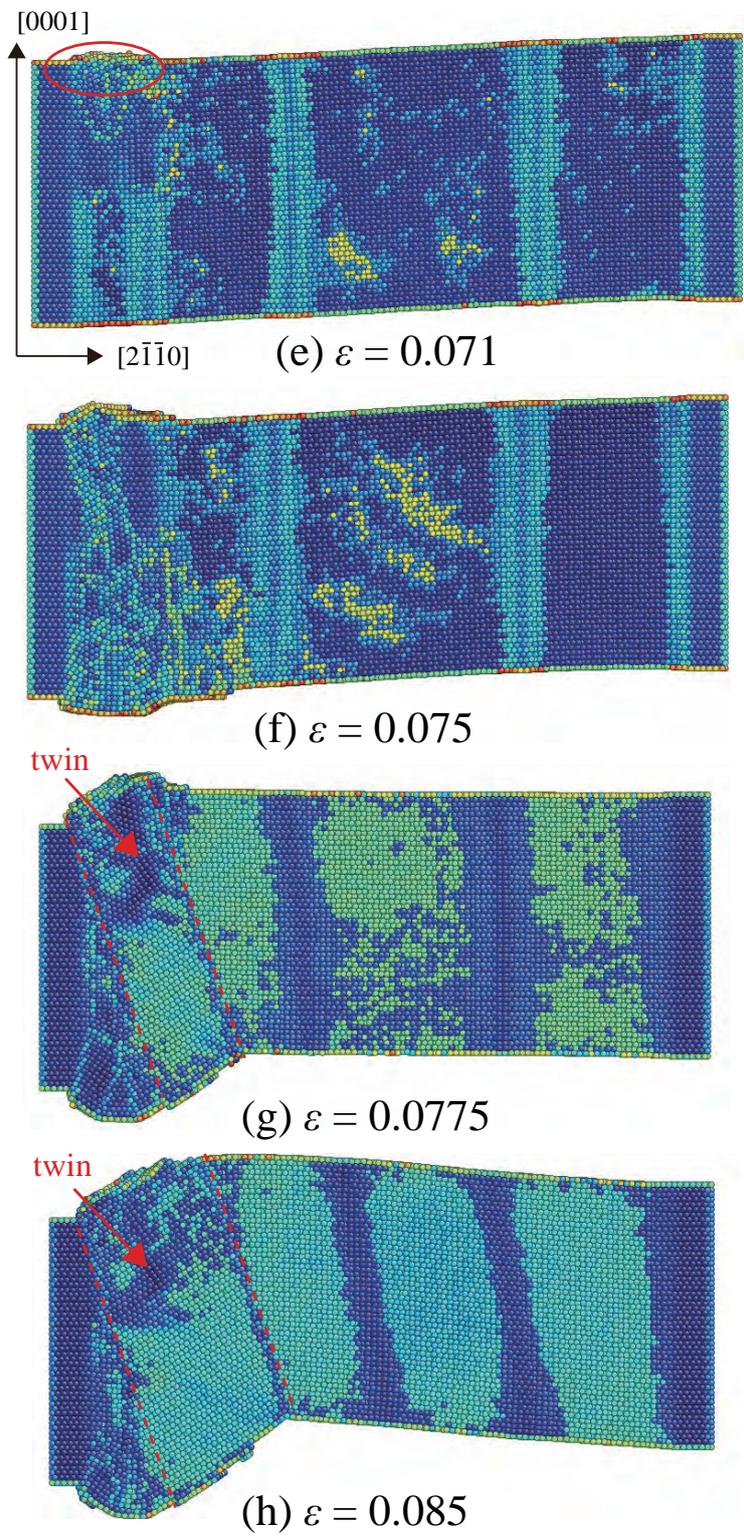


Fig.5.7 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\varepsilon|=0.071 \sim 0.085$)

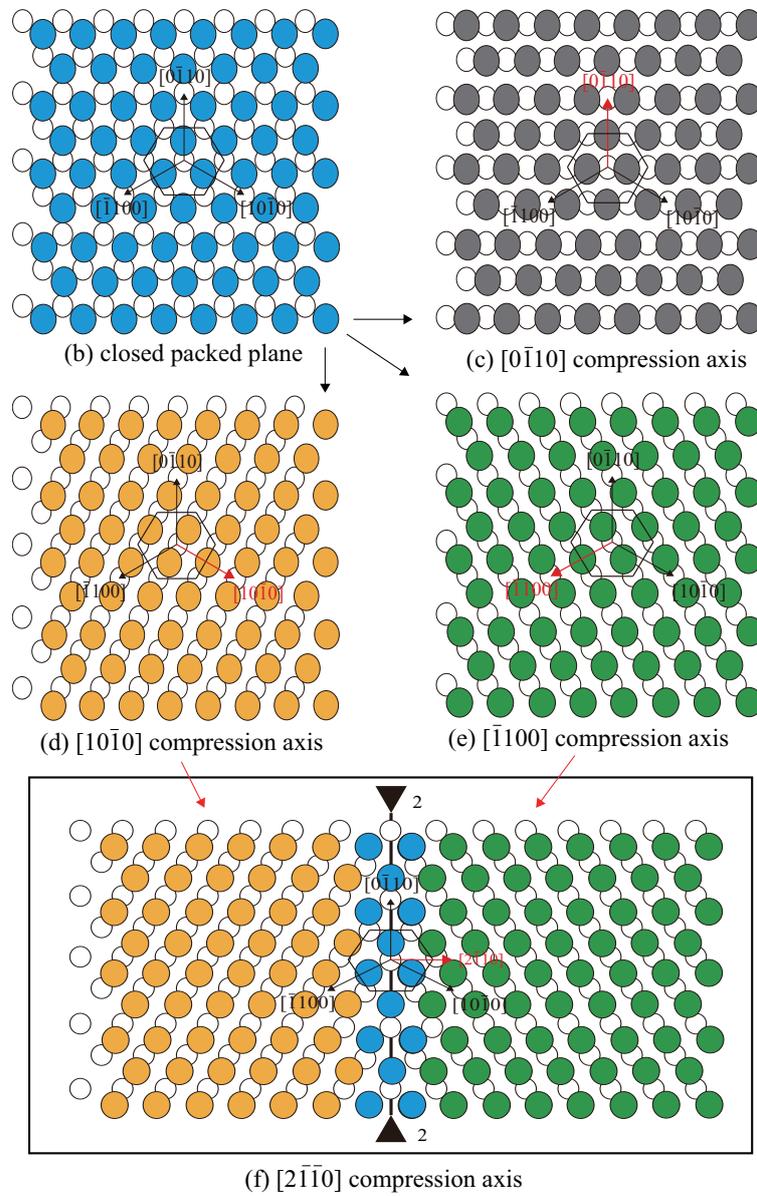
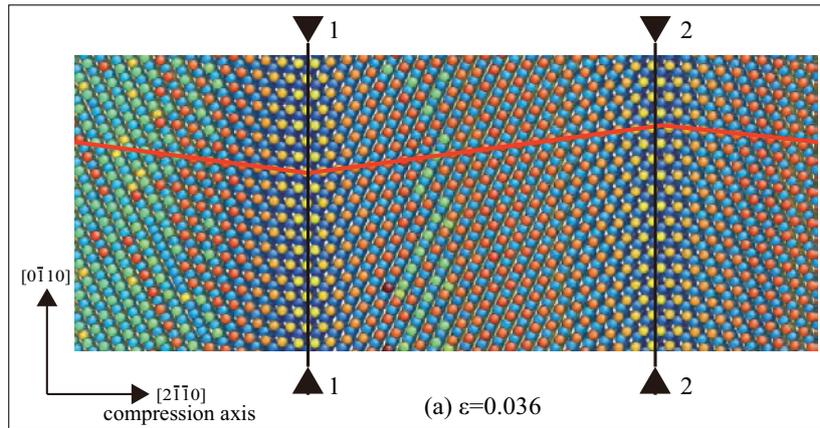


Fig.5.8 Deformation of 3 models after compression

5.3.3 18R-Mg の変形機構

図 5.9 に hcp-Mg の応力ひずみとエネルギーの関係を、図 5.10, 5.11 に変形の様子を示す。hcp-Mg と同様、応力エネルギー変化の全体的な傾向は対応しているが、hcp-Mg に比べ 1 つ目のピーク後の応力変化は複雑で、2 つ目のピーク応力は 1 つ目とほぼ同じである。最初のピーク点から hcp-Mg 同様に、底面内で双晶のような鏡面对称構造が現れ、応力、エネルギーともに急減した。図 5.10(a) 中の矢印 1, 2 は、図 5.8 中の矢印 1, 2 と対応している。18R 構造は hcp 構造と違い、 $[0\bar{1}10]$ 方向へ圧縮し bcc に変化すると、図 5.12(a) に模式的に示すように結晶方位が傾く事は第 4 節で述べた。 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ に圧縮すると図 5.12(b) の様に双晶界面を持つ二つの bcc 部分に別れ、同時に結晶がのようにそれぞれ傾く。このため、bcc になった時点から、図 5.10(b) に見られるように格子が上下逆向きに傾いたキック変形を起こしている。この傾きは初期構造により決まるので、ひずみ 0.365 で格子が傾く事で緩和できる圧縮ひずみを上回り、再度応力が上昇する。以降結晶内で転位を生じながら粒界の角度を増加させていたが、ひずみ 0.06 において図 5.11(f) に赤丸で示す表面から欠陥が生じ、結晶回転を生じた。

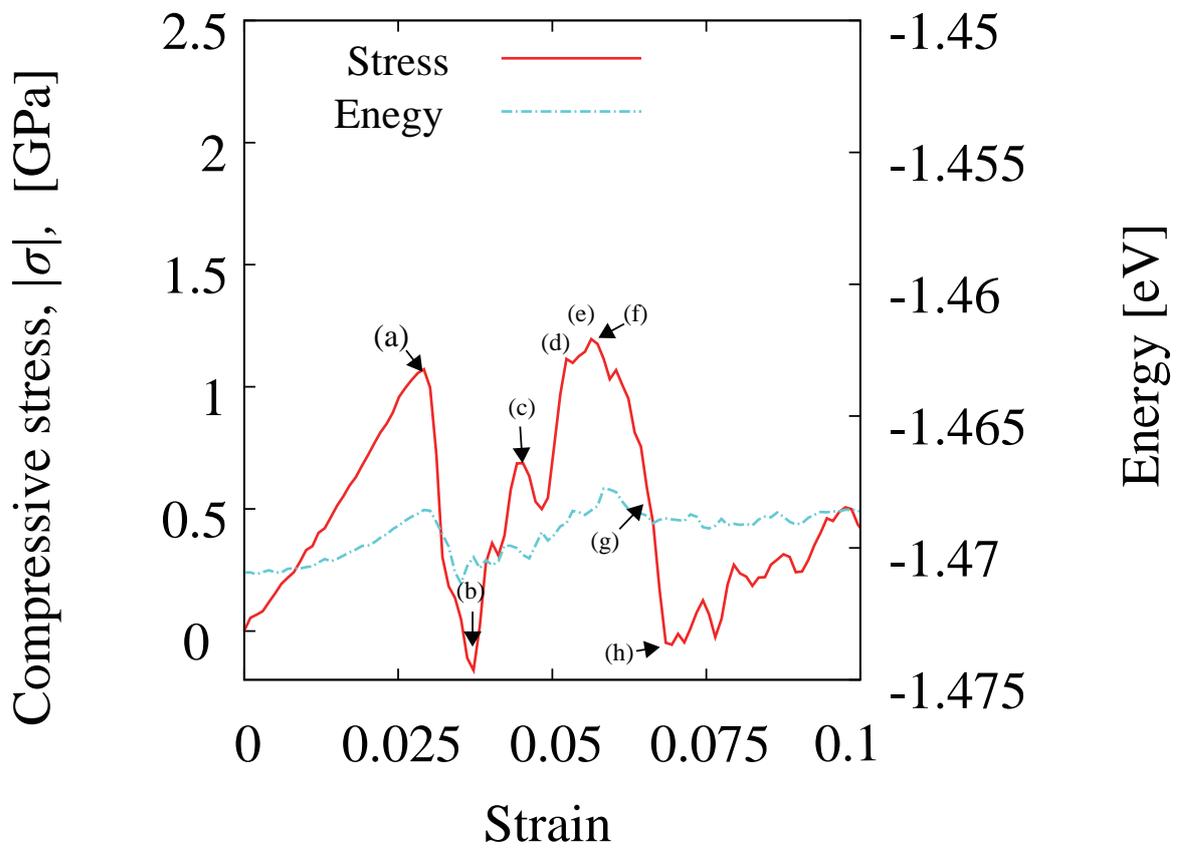


Fig.5.9 Sheer-strain curves of 3 models under compression simulation

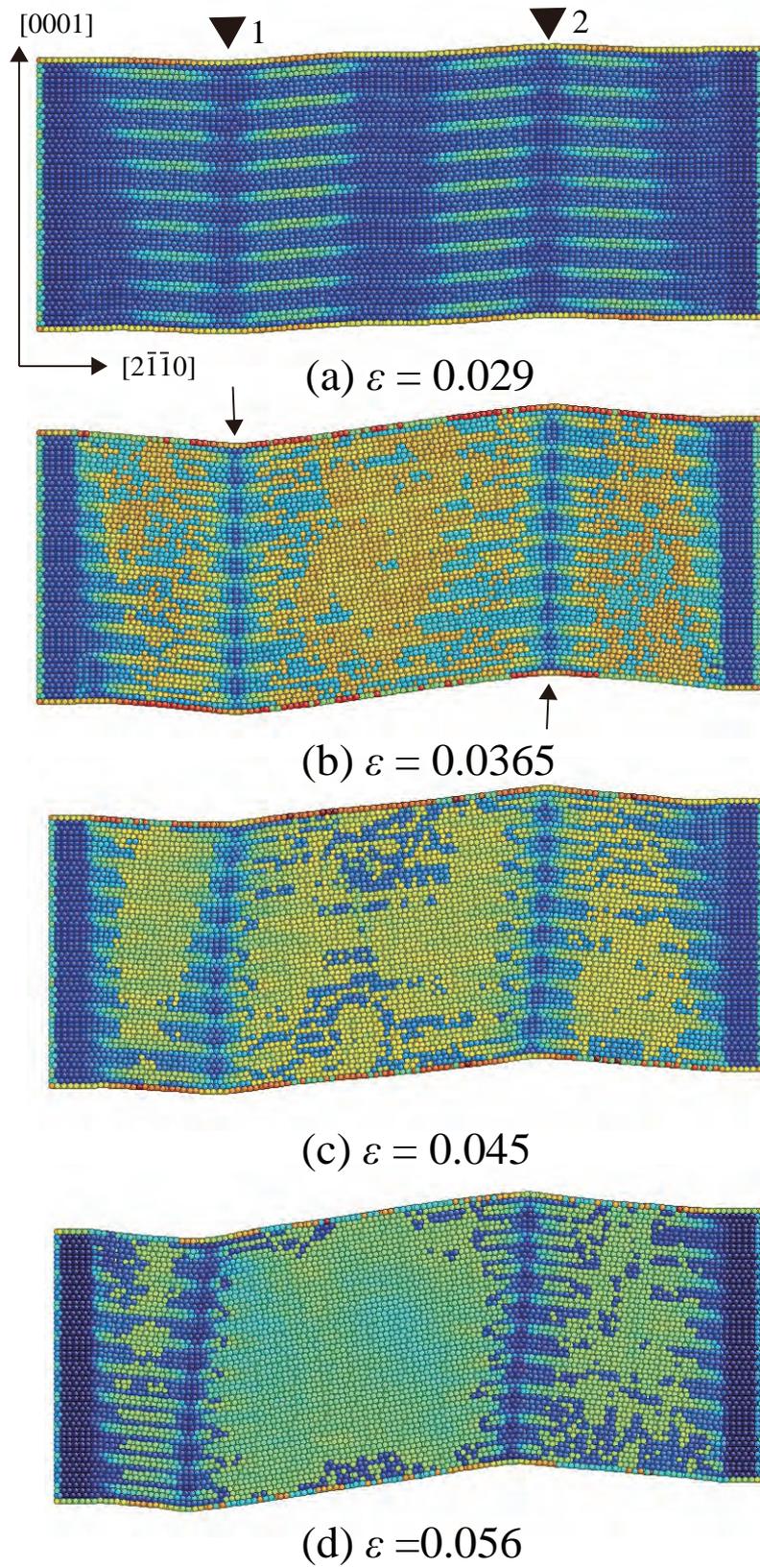


Fig.5.10 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\varepsilon|=0.029 \sim 0.056$)

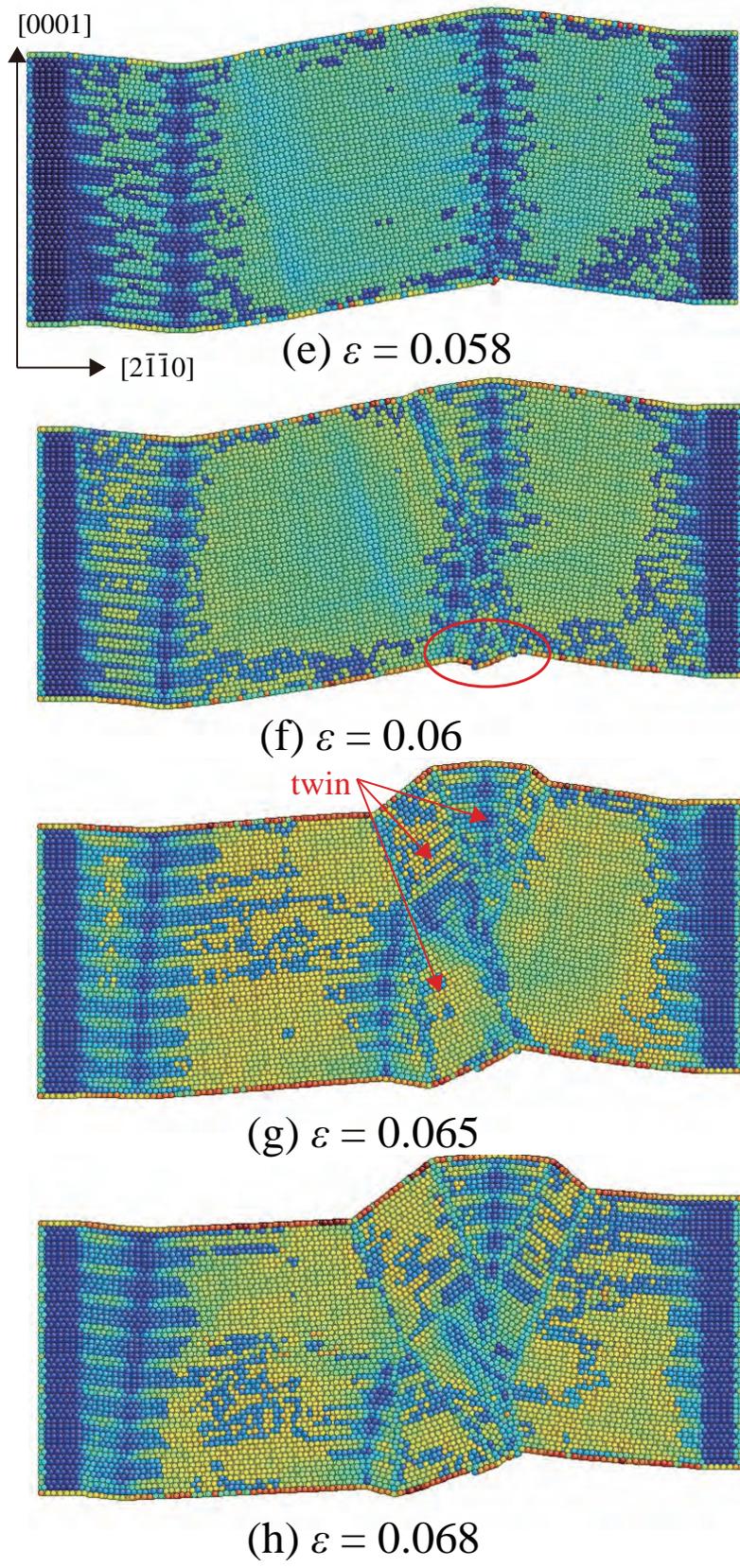
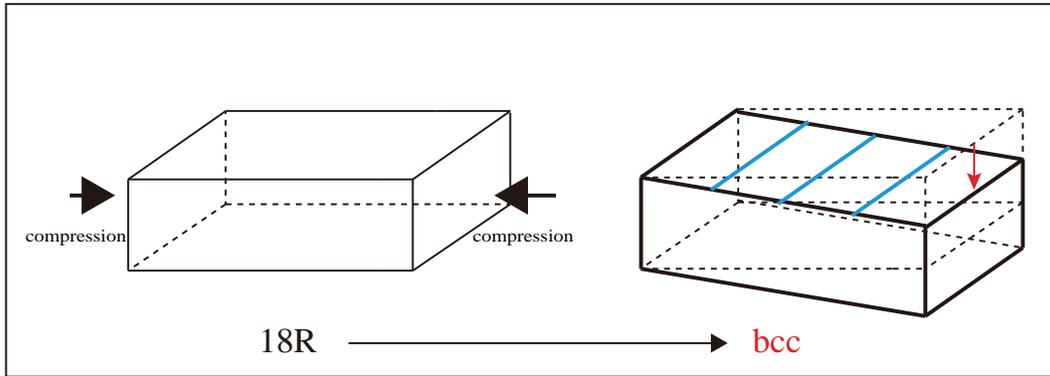
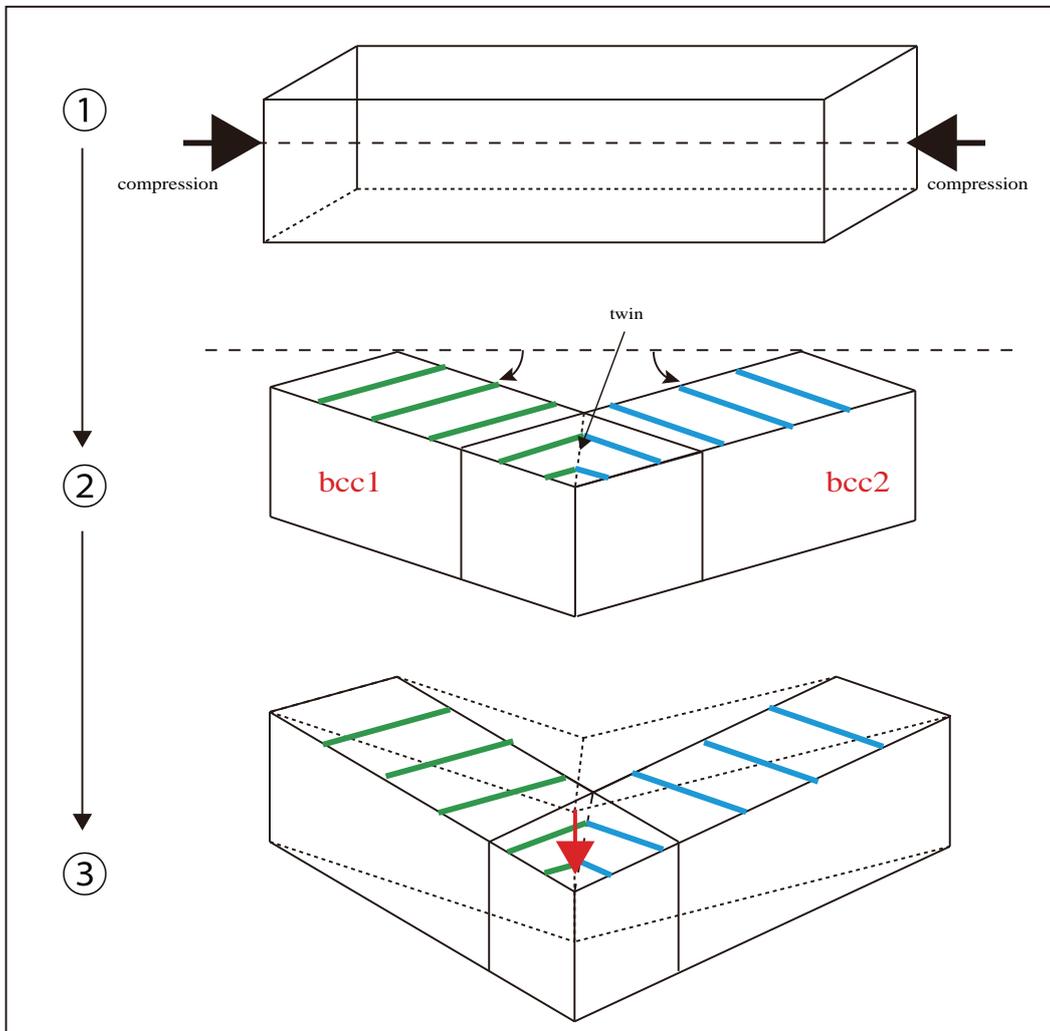


Fig.5.11 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\varepsilon|=0.058 \sim 0.068$)



(a) compression along $[0\bar{1}10]$



(b) compression along $[2\bar{1}\bar{1}0]$

Fig.5.12 Sheer-strain curves of 3 models under compression simulation

5.3.4 LPSO の変形機構

図 5.13 に hcp-Mg の応力ひずみとエネルギーの関係を、図 5.14 ~ 5.15 に変形の様子を示す。図 5.14 ~ 5.15 は原子種毎に着色しており、図 5.14(c)、5.15(d)、(e) は可視化ソフト atomeye の central symmetry parameter を用いて、欠陥原子を表示している。応力、エネルギー変化の傾向は一致しているが、明確なピークは一つしかなく、以降小さなピークが二つ生じる。最大ピークである (b) のひずみ 0.046 において、降伏と同時に図 5.14(b) に赤丸で示す表面から欠陥が出現し、遅れて LPSO 中の hcp 部分だけ bcc 構造となった。5.14(c) 下図のように、図 5.8 の対称面が縦に並んでいる。しかし、LPSO においては hcp 積層部しか bcc へ変化しないので、結晶は 18R-Mg のように傾かない。2 つ目のピークであるひずみ 0.055 の (c) 点において、つかみ部近傍の表面から欠陥を生じている。次の 3 つ目のピークであるひずみ 0.065 の (e) 点では、図 5.15(e) の様にモデル中央にせん断帯が生じ、欠陥が生じた。以降、この中央のせん断帯を中心に原子構造が変わっていったが、前節同様アモルファス状の構造になった。

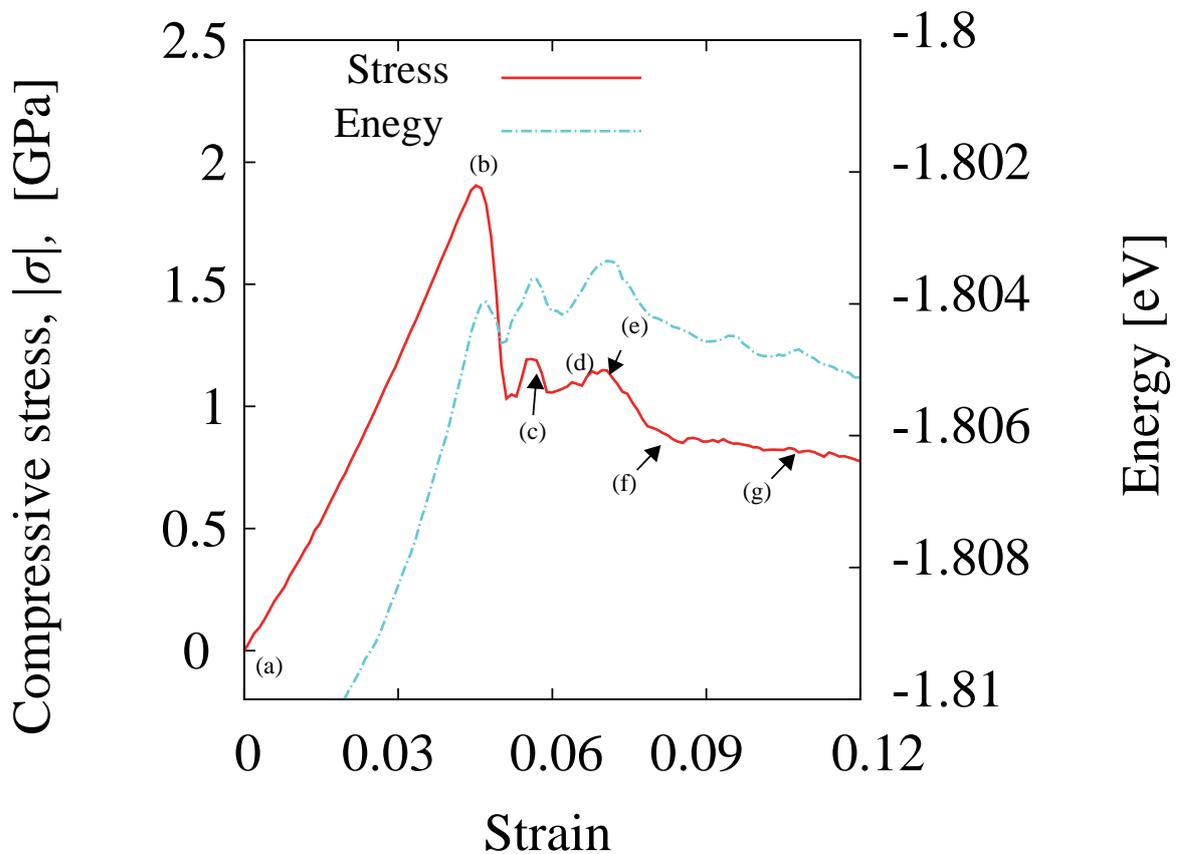


Fig.5.13 Sheer-strain curves of 3 models under compression simulation

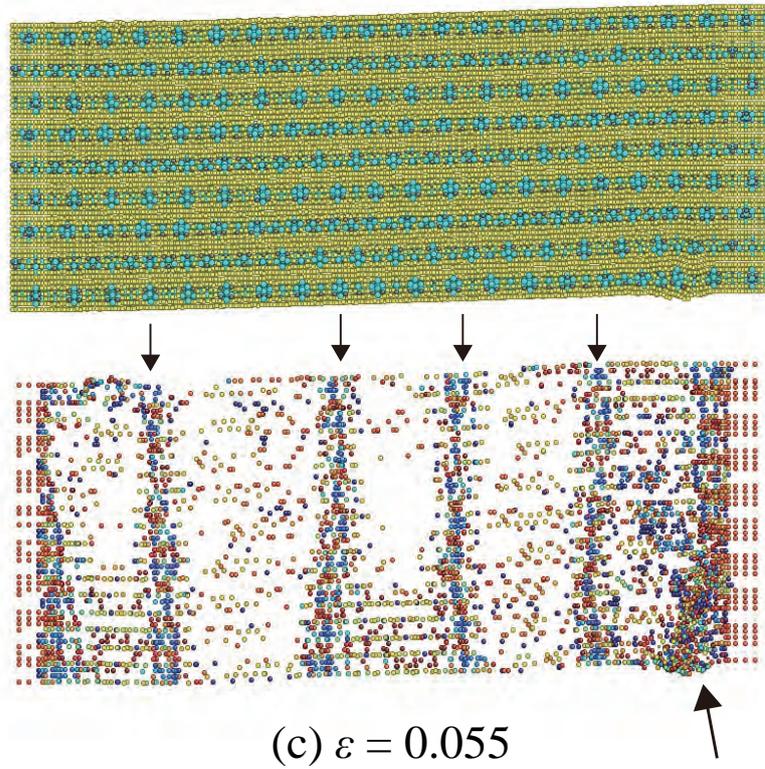
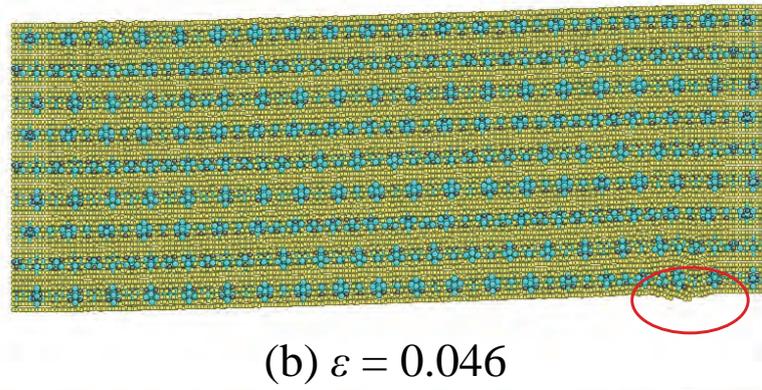
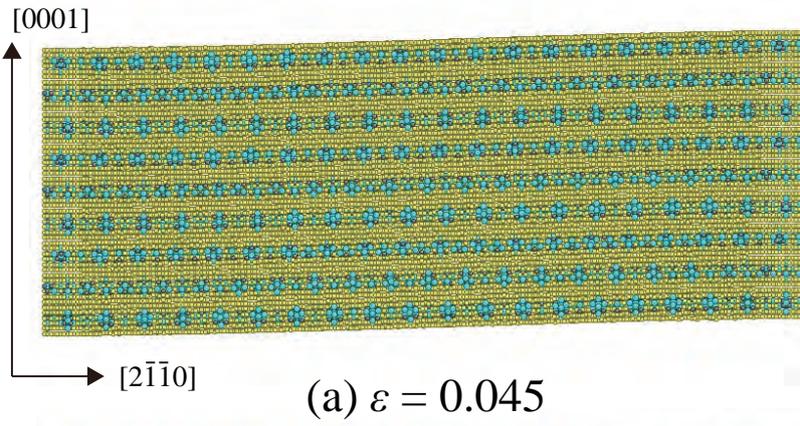


Fig.5.14 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\varepsilon|=0.045 \sim 0.055$)

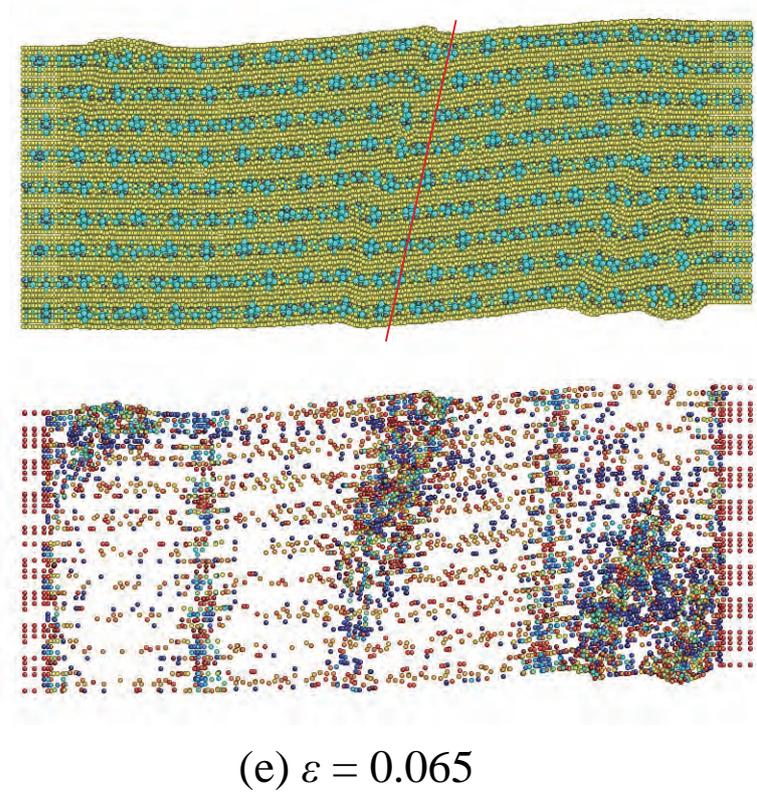
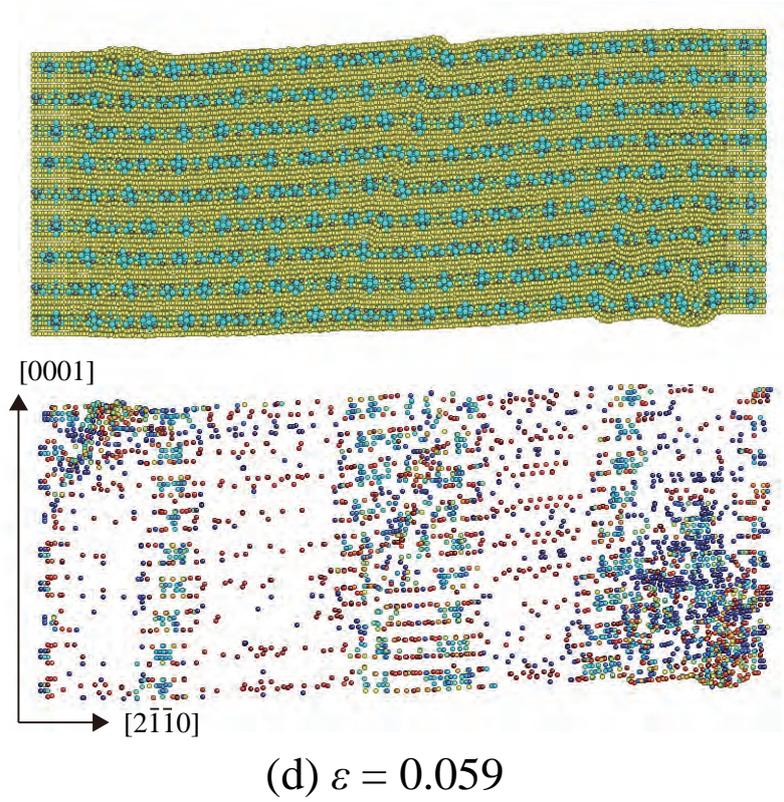


Fig.5.15 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\varepsilon|=0.059 \sim 0.065$)

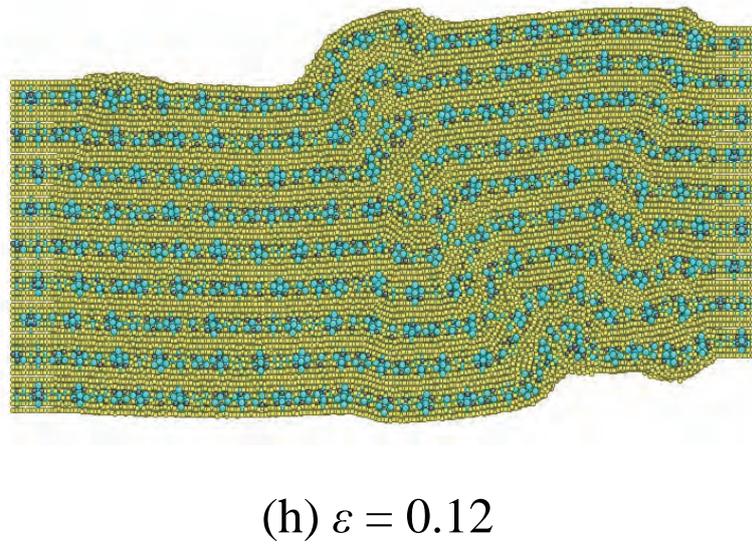
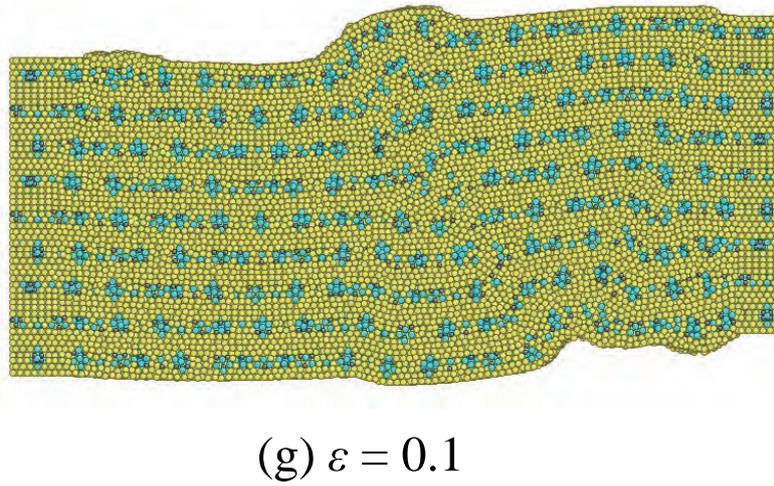
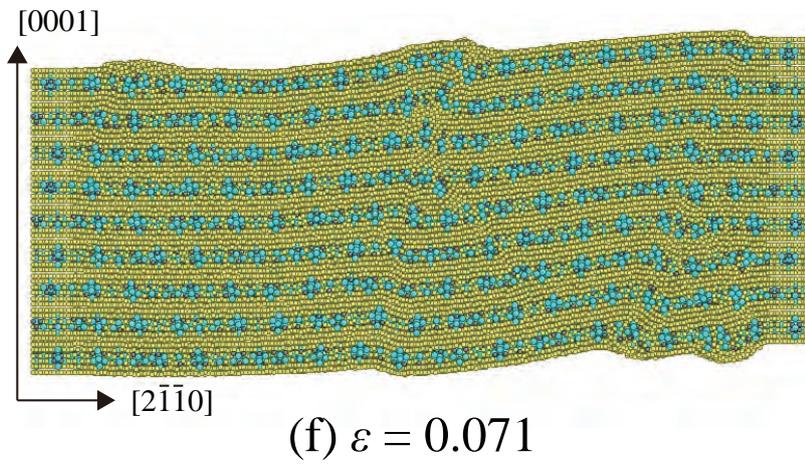


Fig.5.16 Snapshots of atoms colored by Mises strain (hcp-Mg, $|\epsilon|=0.071 \sim 0.12$)

5.3.5 結言

[0 $\bar{1}$ 10] 軸の回転によるキンク変形の発生メカニズムを明らかにすることを目的とし、「hcp 構造を持つ Mg (hcp-Mg)」、「18R 構造を持つ Mg (18R-Mg)」、「18R 構造中に Zn₆Y₉ クラスタが周期析出した 3 元合金 (LPSO)」について [2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0] 方向に圧縮しながら、垂直方向にせん断も与える座屈シミュレーションを行った。以下に結果を示す。

1. 第一原理計算でフィッティングした Morse ポテンシャル (Potential-2) を用いて、座屈シミュレーションを行った結果、Mg 単元系は 2 つ、LPSO は 3 つの明確な降伏点を示した。最初の応力ピークは約 1 ~ 2[GPa]、 $|\epsilon|=0.25 \sim 0.05$ で 18R-Mg < hcp-Mg < LPSO であった。
2. 1 つ目のピークにおいて、Mg 単元系は 4 節と同様に局所的な bcc 構造が発生した。LPSO はつかみ部近傍の表面に欠陥を生じ、直後に 18R 構造中の hcp 積層部分が bcc 構造に変化した後ピークを迎える。[2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0] の圧縮では bcc 部分は圧縮軸に対して傾いているため、鏡面对称な「双晶」の様な構造で発生し、圧縮方向のひずみを著しく緩和した。
3. 18R-Mg では、1 の鏡面对称な面はモデル内で 2 か所に現れる。18R bcc に伴い結晶方位が傾くため、圧縮軸に対して平行に並ぶ二つの双晶面が、すれ違うように上下に移動し、キンクの様な変形を起こす。
4. hcp-Mg は、2 つ目のピークでつかみ部近傍の表面が座屈し隆起した後、3 節と同じ結晶回転が起こった。18R-Mg は、3 の変形後ひずみ 0.0365 で応力がほぼ 0 まで降伏した後、再度応力上昇した。その後、キンク変形の界面から欠陥が出現し、3 節と同じ結晶回転を生じ、2 つ目のピークを迎えた。
5. LPSO においては、 $|\epsilon|=0.059$ でつかみ部周辺にアモルファス状の欠陥が現れ、二つ目のピークを示した。その後 $|\epsilon|=0.065$ 付近で同様の欠陥がモデル中央にも表れ、そこを起点に全体が大きく湾曲した。結晶回転の様に見えるが、亜粒界の様な結晶回転ではない。

第6章

結論

本研究では、Mg-Zn-Y合金について、構造安定性ならびに力学的挙動、主にキンク変形の発生メカニズム解明を目的として、分子動力学を用いて解析を行ってきた。以下に得られた結果を総括する。

2章では本研究で用いた解析手法の基礎について述べた。まず、分子動力学ならびに基礎方程式を示し、本研究で用いた数値積分法について説明した。その後、粒子間相互作用に用いたモースポテンシャルとポテンシャルフィッティングについて述べた。

3章では、LPSO構造を構成する各原子層が転位に対してどの程度障害となるかを検討する為、 $L1_2$ 型の Zn_6Y_8 クラスター及び、 Zn_6Y_8 の中心に更にYを加えた Zn_6Y_9 クラスターが二次元周期を持つ構造に対して転位を導入し、各原子層毎のCRSSを評価した。第一原理計算から作成したMorseポテンシャル(Potential-1, 2)を用いて、hcp構造を持つMg単体の(0001)底面に導入した刃状転位にせん断を与えるシミュレーションを行い求めたCRSSは、Potential-1, Potential-2それぞれ0.02[GPa], 0.015[GPa]であった。 $L1_2$ 構造の Zn_6Y_8 , Zn_6Y_9 の直下で、Mg以外の元素を含まないすべり面(Mg-Mg)では、転位はすべり運動をする事が可能であった。ただし、CRSSの値は Zn_6Y_8 , Zn_6Y_9 についてそれぞれ0.091[GPa], 0.075[GPa]と、Mgと比較して約5倍程度高い値となった。layer1より1原子面クラスターに近く、Y原子が一つだけ存在する原子面(layer2)でも転位は通過した。CRSSの値はそれぞれ0.16[GPa], 0.09[GPa]と、layer1よりも高い値を示した。クラスター中央から1原子面ずれた、Y原子3つとZn原子3つが存在する面と、Yが1原子存在する面(layer3)のカッティングは、 Zn_6Y_8 においては可能であり、そのCRSSは0.3[GPa]であった。一方 Zn_6Y_9 ではZn3原子がこれらの原子面間に押し出された構造をしているため転位は通過できず、別のすべり面から発生した。従って正確なCRSSの値は不明だが、転位の発生の応力は0.55[GPa]以上である。クラスター中心(layer4)の転位のカッティングは Zn_6Y_8 , Zn_6Y_9 どちらでも不

可能であり、関してはどちらのモデルでも転位は活動で別のすべり面から転位が発生した時の CRSS は 0.41, 0.81[GPa] であった。3 元素中 Y のポテンシャルエネルギーの谷が最も深く、凝集力が高い。したがって Y-Y 結合が最も多いクラスター中心のカッティングは、転位に対して大きな障害となった。

4 章では、LPSO 構造が $(0\bar{1}10)$ 双晶変形を起こしにくい要因が、LPSO 構造がもつ「幾何学的な構造周期」であるか「化学的な濃度」周期であるか検討する事を目的に、「hcp 構造を持つ Mg (hcp-Mg)」、「18R 構造を持つ Mg (18R-Mg)」、「18R 構造中に Zn_6Y_9 クラスタが周期析出した 3 元合金 (LPSO)」に対して $[0\bar{1}10]$ 圧縮シミュレーションを行った。全てのモデルが、結晶内に局所的に bcc 構造が出現して応力上昇が鈍化し、bcc 構造が全体的に帯状組織を形成すると最初のピーク応力を示した。その後、単元系の hcp-Mg, 18R-Mg では、表面から $[0001]$ すべりによって結晶回転が生じ、初期の結晶格子からそれぞれ約 90 度, 85 度回転した。すべりが通過した領域でどちらのモデルでも hcp 構造となった。一方、LPSO は結晶回転を起こさず、つかみ部近傍の表面から原子が隆起し、アモルファス化による座屈を生じた。上記の結晶回転は $[0001]$ すべりを起点とするため、LPSO では Zn_6Y_9 クラスタのカッティングが困難な Y-Y 結合の切り替えが必要である。このため、 Zn_6Y_8 クラスタが結晶回転に対して大きな障害になったと考えられる。

5 章では、 $[0\bar{1}10]$ 回転軸を持つキック変形の発生メカニズムを明らかにすることを目的とし、4 節と同じ 3 モデルに対して $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 圧縮しながら、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ から $[0001]$ へせん断する座屈シミュレーションを行った。全てのモデルが、 $[0\bar{1}10]$ 圧縮に比べて明確な応力ピークを 2 つ (Mg 単元系) または 3 つ (LPSO) 示した。これは、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 圧縮によって $[0\bar{1}10]$ 圧縮同様の bcc 構造への変態を生じるが、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ の圧縮では bcc 部分は圧縮軸に対して傾いているため鏡面对称な双晶の様な圧縮方向のひずみを著しく緩和する。また、18R → bcc の変化をするには結晶が傾く必要がある為、18R-Mg では圧縮初期からキック変形を生じた。二つ目の応力ピークでは、hcp-Mg, 18R-Mg とともに表面からの欠陥が生成および結晶回転が起こった。LPSO はつかみ部近傍の表面に欠陥を生じ、その後 18R 構造中の hcp 部分のみ bcc 構造に変化し、1 つ目の応力ピークを迎えた。二つ目の応力ピークでは上記表面から生じた欠陥が内部へ広がった。その後、中央から欠陥が生じ、そこを起点に大きく湾曲し、三つ目のピークを迎えた。ここでも変形後の原子の配列はアモルファス状になっていた。

参 考 文 献

- (1) B.L. Mordike, T. Ebert, *Materials Science and Engineering*, **A302** (2001), 37-45.
- (2) HAI ZHI YE, XING YANG LIU, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, **39** (2004) , 6153-6171 .
- (3) H. Friedrich , S. Schumann, *Journal of Materials Processing Technology* **117** , (2001), 276-281.
- (4) S. Balasubramanian , L. Anand, *Acta Materialia*, **50** (2002), 133-148.
- (5) M.H. YOO, J.R. MORRIS, K.M. HO, and S.R. AGNEW , *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS*, **VOLUME 33A**, (2002), 813
- (6) X.L. Wu, K.M. Youssef, C.C. Koch, S.N. Mathaudhu, L.J. Kecskes and Y.T. Zhu, *Scripta Materialia.*, **64** (2011), 213-216.
- (7) 吉永 日出男, 稠密六方晶金属の変形双晶
- (8) J. KOIKE, Enhanced Deformation Mechanisms by Anisotropic Plasticity in Polycrystalline Mg Alloys at Room Temperature *Matallurgical and materials transactions.*, **36A** (2005), 1689.
- (9) L.L. Chang , Y.N. Wang, X. Zhao, J.C. Huang, Microstructure and mechanical properties in an AZ31 magnesium alloy sheer fabricated by asymmetric hot extrusion, *Materials Science and Engineering*,**A 496**, (2008), 512–516.
- (10) HAI ZHI YE, XING YANG LIU, Review of recent studies in magnesium matrix composites, *Journal of Materials Science*,**39**,(2004),6153-6171
- (11) Jayaraman Jayakumar , B.K.Raghunath, T.H.Rao, Recent Development and Challenges in Synthesis of Magnesium Matrix Nano Composites- A Review, *International Journal of Latest Research in Science and technology*,**Vol.1,Issue 2**,(2012),164-171
- (12) Yoshihito Kawamura , Kentaro Hyashi , Akihisa Inoue , Tsuyoshi Masumoto *Materials Transactions*, Vol. 42, No.7(2001)pp. 1172 to 1176

- (13) Akihisa Inoue , Yoshihito Kawamura , Mituhide Hayashi , Junichi Koike Novel hexagonal structure and ultrahigh strength of magnesium solid solution in the Mg-Zn-Y system
- (14) E. Abe , Y. Kawamura , K. Hayashi , A. Inoue Long-period ordered structure in a high-strength nanocrystalline Mg-1 at Zn-2 at Y alloy studied by atomic-resolution Z-contrast STEM
- (15) T. Itoi , T. Seimiya , Y. Kawamura , M. Hirohasi Long period stacking structures observed in $Mg_{97}Zn_1Y_2$ alloy Scripta Materialia 51 (2004) 107-111
- (16) Michiaki Yamasaki , Tsutomu Anan , Shintaro Yoshimoto , Yoshihito Kawamura Mechanical properties of warm-extruded Mg-Zn-Gd alloy with coherent 14H long periodic stacking ordered structure precipitate Scripta Materialia 53 (2005) 799-803
- (17) Shintaro Yoshimoto , Michiaki Yamasaki and Yoshihito Kawamura Microstructure and Mechanical Properties of Extruded Mg-Zn-Y Alloys with 14H Long Period Ordered Structure
- (18) 河村 能人新規な塑性加工強化メカニズムによる超高強度マグネシウム合金の開発
- (19) Yoshihito Kawamura and Michiaki Yamasaki Formation and Mechanical Properties of $Mg_{97}Zn_1RE_2$ Alloys with Long-Period Stacking Ordered Structure
- (20) Michiaki Yamasaki , Minami Sasaki , Masahiko Nishijima , Kenji Hiraga , Yoshihito Kawamura Acta Materialia 55 (2007) 6798-6805
- (21) Masahiko Nishijima , Kenji Hiraga , Michiaki Yamasaki , Yoshihiko Kawamura Materials Transactions, Vol. 49, No.1 (2008) pp. 227 to 229
- (22) K. Hagihara , A. Kinoshita , Y. Sugino , M. Yamasaki , Y. Kawamura , H.Y. Yasuda , Y. Umakoshi, Acta Materialia 58 (2010) 6282-6293
- (23) Msaaki Hirano , Michiaki Yamasaki , Koji Hagihara , Kenji Higashida and Yoshihito Kawamura, Materials Transactions, Vol. 51, No. 9 (2010) pp. 1640 to 1647

- (24) Michiaki Yamasaki , Kenji Hashimoto , Koji Hagihara , Yoshihito Kawamura, Acta Materialia 59 (2011) 3646-3658
- (25) 萩原幸司, 木下昭人, 山崎倫昭, 河村能人, 馬越佑吉, $Mg_{12}ZnY$ 長周期相の塑性変形機構, Mg 合金強化機構
- (26) 野田雅史, 河村能人, 長周期積層構造型 Mg-Zn-Y 合金押し出し材の熱的安定性と機械的特性
- (27) 糸井貴臣, 稲澤利春, 広橋光治, 長周期積層型マグネシウム合金の圧縮特性とその変形組織
- (28) H. Yokobayashi , K. Kishida , H. Inui , M. Yamasaki , Y. Kawamura, Acta Materialia 59 (2011) 7287-7299
- (29) K. Kishida , H. Yokobayashi , H. Inoue , M. Yamasaki , Y. Kawamura, Intermetallics 31 (2012) 55-64
- (30) D. Egusa, E. Abe, Acta Materialia 60 (2012) 166-178
- (31) Shang-Yi Ma, Li-Min Liu, Shao-Quing Wang, The predominant role of Zn_6Y_9 cluster in the long period stacking order structures of Mg-Zn-Y alloys: a first-principles study
- (32) Michiaki Yamasaki , Koji Hagihara , Shin-ichi Inoue , Jason Paul Hadorn , Yoshihito Kawamura, Acta Materialia 61 (2013) 2065-2076

謝 辞

本研究を遂行するにあたり，工学技術者がとるべき姿勢を教えて頂いた，屋代如月先生に深甚な感謝の意を表します．自由でありながらも結果が求められる環境や，自身の無力さを突きつけられる学会発表等の場を与えて頂いた事は，何事も能動的に取り組む事のなかったいい加減な著者の姿勢を否応なしに 180 度変える事に繋がりました．本当にありがとうございました．

田中克志先生へも屋代先生と同様に最大限の感謝を致します．研究が行き詰った時に幾度となく有益なアドバイスを頂き，幅広く，かつ深い知識を持ちながらも，いつも気楽にふらっと話しかけに来て下さった先生には何度救われたか分かりません．

また，机を並べて未知の「シミュレーション」という壁に共に向かったシミュレーション班（富平を含む）の 3 名への感謝は言葉に尽くせません．全方位未熟な著者が多少なりとも成長できた事は，諸君らによるところが大部分だったと感じています．ありがとうございました．また，研究室における諸氏にも，最大限の感謝を示します．

最後に，六年間の大学生活に対して精神的にも経済的にも多大なる支援と理解を頂いた父母に感謝と敬意の意を表しましてここに記します．

平成 26 年 2 月 寺田 駿