The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	イットリウム添加がマグネシウム結晶の力学特性に及ぼす影響の原子論的研究
Author(s)	松原, 和輝
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55895
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

イットリウム添加がマグネシウム結晶の力学特性に及ぼす影響の原子論的研究

平成28年3月

松原　和輝

イットリウム添加がマグネシウム結晶の力学特性に及ぼす影響の原子論的研究

博士 (工学) 論文提出先

大阪大学大学院基礎工学研究科

平成28年3月

松原　和輝

Effect of yttrium addition on mechanical properties of magnesium crystals: An atomistic study

Kazuki Matsubara

ABSTRACT

Magnesium (Mg) has received increasing attention as promising candidates for next-generation lightweight structural materials; however, the low strength and poor plastic workability of Mg compared with other metals are identified as critical drawbacks for technical applications. Thus, the improvement of strength and ductility via alloying and/or heat treatment is essential for the use of Mg for a wide range of industrial applications as structural materials. Recently, it was reported that the addition of yttrium (Y) to the Mg alloys led to a well-balanced work hardening; the ductility was distinctively improved at room temperature while maintaining comparable strength in the Mg–Y alloy. Interestingly, it was experimentally observed that a quite small amount of Y (even less than 1 at.%) has a remarkable effect on the deformation behavior in Mg–Y binary alloys. It suggests that understanding the details of the mechanism responsible for the dramatic changes in the deformation behavior of Mg–Y alloys may provide an insight into new possibilities for developing effective and efficient processing techniques that enable the achievement of excellent mechanical properties of Mg-based alloys. In this thesis, the author investigated the effect of Y addition on the mechanical properties of Mg using atomistic simulations, such as molecular dynamics (MD) and first-principles (FP) calculations, and clarified the underlying mechanisms of strengthening at an atomic level in both concentrated and dilute Mg–Y alloys.

First, the formation mechanism of nanosized Y precipitate phases (called β' phases), which exhibit characteristic periodic arrays of Y-rich zigzag-shaped atomic clusters at regular intervals of 1.1 nm, was investigated to understand their precipitation-hardening effect on the matrix in concentrated Mg–Y alloys. The interaction energies between Y clusters at various distances were quantitatively evaluated using FP calculations based on density functional theory. A weak but distinct interaction between the clusters was observed and found to be caused by the interplay between attractive chemical interactions and repulsive relaxation energies. This interplay determines the energetically favorable structure of the cluster arrangements, and these structures are consistent with the experimental observations. It was suggested that the long-range intercluster interactions dominate the alignment of Y clusters, which leads to the formation of β' precipitates in the Mg matrix, followed by the short-range clustering of Y atoms.

Second, the nature of the interactions between I_1-type stacking faults (SFs) and dislocations was investigated to understand the role of I_1-SFs in the non-basal deformation behavior of dilute Mg–Y alloys. This was because it has been suggested that the I_1-SFs formed via the Y addition to Mg may work as the nucleation source of the non-basal dislocations, which serve as important deformation modes to improve the workability. The atomic models of pure Mg including an I_1-SF were deformed using MD calculations with multi-body interatomic potentials. The characteristic dissociation reaction was observed at both ends of the I_1-SF, where the partial dislocations on the pyramidal plane, Shockley partial dislocations on the basal plane, and stair-rod dislocations were nucleated. Instead of the activation of the non-basal dislocations, $\{11\bar{2}1\}$ twins were nucleated in the early stage of the reaction and steadily grown as the applied stress

was increased. It was suggested that the I_1-SF was not likely to work as the nucleation source of "multiple" $\langle c + a \rangle$ dislocations, but as the reactive lattice defect to assist and accommodate the c-axis deformation. Besides, the deformation-induced twin boundaries were found to act as obstacles for dislocation movement on the basal planes in the Mg matrix, which results in the improvement of the strength of Mg.

In addition, a numerical framework for evaluating the free energies of Mg-based systems at finite temperatures was constructed based on the quasi-harmonic approximation (QHA) using FP density functional theory calculations. To consider the structural anisotropy of a Mg single crystal, two individual structural parameters were introduced into the QHA scheme so that static total energy and lattice vibration frequencies of the system were numerically described by the approximate polynomials as a function of the lattice parameters a and c. It was found that the proposed approach successfully reproduced the thermal expansion behavior of Mg over the wide temperature range by adopting the second- and higher-order polynomial to describe the lattice vibration, in a manner consistent with the experimental measurements. The nonlinear dependence of the lattice vibration frequencies on the axial strain was suggested to play an important role in understanding the thermal expansion anisotropy due to the anharmonicity in the interatomic interactions.

目 次

第 1 章　序論 **1**
1.1　研究背景 1
1.2　六方最密結晶の構造および変形特性 4
1.2.1　結晶構造 4
1.2.2　すべり変形 5
1.2.3　双晶変形 6
1.3　Mg–Y 合金の特徴と強化機構 7
1.3.1　Mg 合金における希土類元素の利用 7
1.3.2　Mg 合金の分類と Mg–Y 合金の特徴 8
1.3.3　Mg–Y 合金における析出強化 9
1.4　本論文の目的 10
1.5　本論文の構成 12

第 2 章　原子シミュレーションの手法 **13**
2.1　緒言 13
2.2　第一原理電子状態計算の概要 13
2.2.1　第一原理電子状態計算とは 13
2.2.2　密度汎関数理論 14
2.3　原子間ポテンシャルに基づく分子動力学法の概要 17
2.3.1　Mg の原子間ポテンシャル 18
2.4　結言 20

第 3 章　Mg 中の固溶 Y によるナノ析出物形成の支配因子に関する解析 **22**
3.1　緒言 22
3.2　解析手法 24
3.2.1　計算モデル 24
3.2.2　形成エネルギーおよびクラスター間相互作用エネルギー 27
3.2.3　原子緩和の効果 27
3.3　結果および考察 28
3.3.1　形成エネルギーの評価 28
3.3.2　クラスター間相互作用の影響範囲の同定 29
3.3.3　クラスター間相互作用の定量評価 31
3.3.4　クラスター間相互作用の分解 32
3.3.5　クラスター間相互作用における化学的効果 35
3.3.6　クラスターの規則化を伴う β' 構造の形成メカニズム 39
3.4　結言 41

第 4 章　積層欠陥が介在する Mg 結晶の塑性変形機構に関する解析 **42**
4.1　緒言 42
4.2　I_1-SF を含む Mg 結晶のせん断変形解析 44
4.2.1　解析モデル 44
4.2.2　分子動力学解析 44
4.2.3　解析結果 46
4.2.4　変形過程における転位成分に関する考察 54
4.2.5　$\{11\bar{2}1\}$ 変形双晶の構造 58
4.3　$\{11\bar{2}1\}$ 双晶と底面 $\langle a \rangle$ 転位の相互作用に関する解析 60
4.3.1　解析モデル 60
4.3.2　結果および考察 61
4.4　結言 64

第 5 章　有限温度解析のための Mg の構造異方性を考慮した自由エネルギー評価手法の構築 **65**
5.1　緒言 65
5.2　解析モデル 66
5.2.1　自由エネルギーの評価 66
5.2.2　近似多項式の導入 68
5.2.3　計算手法および計算条件 69
5.2.4　熱膨張係数の評価 70
5.3　解析結果および考察 70
5.3.1　解析結果と考察 70
5.3.2　近似多項式の係数決定 71
5.3.3　熱膨張係数の評価 74
5.4　結 言 77

第 6 章　結論 **78**

参考文献 **81**

謝辞 **93**

関連発表論文 **95**

第1章　序論

1.1　研究背景

現在，自動車，航空機，電化製品，産業機器等の工業製品に用いられている構造材料の種類は，鉄鋼，アルミニウム合金などの金属材料を始めとし，セラミック，合成樹脂，カーボン材料など多岐にわたる．構造材料には，自重や外力などに対して形状・構造を保つための強度を有することが求められる他，その目的と用途に応じて，必要な形状や寸法にするための加工性，熱的・化学的安定性等を備えることが求められる．そのため近年では，強度や加工性に加えて付加価値としての性能（軽量性，耐熱性，耐食性，リサイクル性，経済性等）も重視されるようになるなど，構造材料に対する要求性能はますます高くなる傾向にある．製造業において，今後一層の産業競争力の強化を推進するためには，機械・電気・電子製品内で使用されている構造材料の更なる高性能化，高信頼性化，長寿命化のための技術開発が欠かせない．

特に近年，環境負荷の低減に対する要求に伴い，様々な工業製品・機器の軽量化が重要課題として取り組まれている．その中で，マグネシウム（Mg）およびその合金は次世代の軽量金属構造材料の候補として注目を集めている [1–4]．金属材料は他の構造材料と比較して，設計値以上の荷重が加わる状況が発生しても，破断に至る前にある程度の伸び（延性）が生じて変形後も支持し続けることが可能な塑性変形能を有しており，強さ，加工性および経済性のバランスが取れた構造材料として歴史的にも古くから利用されている．Mg は比重が小さく，鉄（Fe）の約 1/4，アルミニウム（Al）の約 2/3 と，実用金属構造材料の中で最軽量である．また，他の軽量構造材料に対する優位性を得るために，軽量性と併せて強度と延性を両立するという課題が挙げられている．図 1.1 にその概略図を示す．一般的に構造材料においては，強度を高めようとすると脆くなり（延性が低下し），延性を高めようとすると弱くなる（強度が低くなる）傾向を示し，強度と延性はトレードオフの関係となる．Mg 合金のみならず様々な金属材料において，これらを両立させるためのメカニズムを解明し，設計指針を獲得・提案することは材料分野における学術研究にとって挑戦的で意義深いものである．

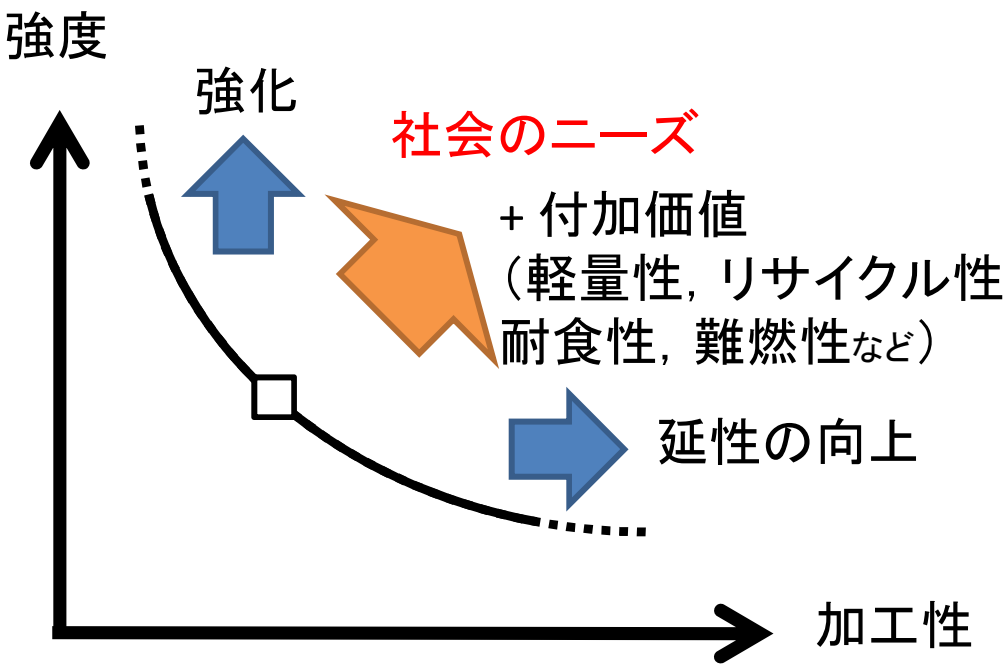

Fig. 1.1: Schematic diagram of the relationship between the strength and ductility of materials.

Mg 合金は Fe 合金および Al 合金と比較して重量比強度は高いものの，強度（引張応力および降伏応力等）の絶対値が低いことおよび塑性加工性が悪いことが実用上の課題となっている．特に室温における Mg の塑性加工性の悪さは，Mg の結晶構造が六方最密（hcp: hexagonal close-packed）格子をとることに由来しており，内在する種々のすべり系・双晶系がそれぞれ異なる臨界せん断応力を持ち，活動のし易さに差があるため，顕著な変形異方性が発現する [5–7]．Mg の場合，常温では最密面である底面におけるすべり変形が支配的となり，活動可能な変形モードが限定される．一方，温度の上昇に伴い非底面の臨界せん断応力が著しく低下し双方のすべり系が活動するようになり，塑性加工性が改善することが確認されている [5, 6]．しかしながら，温間・熱間プロセスは経済的な観点から工業的に敬遠される傾向にあるため，代替手段として異種元素を添加し，合金化することで塑性加工性を向上させる取り組みが注目されている．

合金化する際の添加元素はその種類と濃度（組成）によりマクロな力学特性に対して与える影響が変化するため，材料の利用目的に合わせて最適な組成を選択することが求められる．このような概念は合金設計と呼ばれる．現在，実用 Mg 合金としては，AZ 系（Mg–Al–Zn），LZ 系（Mg–Li–Zn）および ZK 系（Mg–Zn–Zr）合金等が利用されている．AZ 系合金は機械的性質や鋳造性などバランスの取れた代表的な Mg 合金であり，その内

部はα固溶体（異種元素が少量固溶したMg結晶）および体心立方（bcc: body-centered cubic）構造を有するβ化合物が共存している．LZ系合金では，bcc構造を有するβ相が形成され，Liの添加により他のMg合金よりも軽量化の効果が大きく，更に冷間での加工が可能である．ZK系合金では，α固溶体による固溶強化，Znの準安定な析出物およびβ相の形成による析出強化に加え，Zr添加に伴う結晶粒微細化が図られ，常温での強度と靱性に優れている．このように，実用的には析出物・析出相の形成による材料強化に加えて，α固溶体における力学特性の変化を利用した合金設計が行われている．

そのような中，イットリウム（Y）を含む希土類元素（RE: Rare-Earth elements）の添加の効果を利用したWE系（Mg–Y–RE），EZ系（Mg–RE–Zn）合金が注目されている．これらの合金系では，他の元素と比べて硬度の高い析出物・析出相が形成されることによる顕著な強化（析出強化）が見られる [8]．更に，REが少量添加されたMg結晶において強度を保ちながら顕著に延性が向上する効果が見出されている [9]．興味深いことに，Mg–Y合金において0.03 at.%程度の微量のY添加でもマクロな変形特性に対する影響が確認されている [10]．このような特異な現象は他の添加元素には見られないことから，Y添加がMg結晶の力学特性，特に強度と延性の向上に対して果たす役割を詳細に理解し，そのメカニズムを明らかにすることは，より効果的・効率的な合金化を可能とするような設計指針を構築・提案する上で有用な知見となり得ると考える．

一般に，材料の力学特性は内在する格子欠陥（例えば，溶質原子，転位，積層欠陥，結晶粒界および析出物）の挙動に支配されるため，母材となる金属結晶における格子欠陥の振る舞いが系全体の力学特性に与える影響を把握することが求められる．格子欠陥の生成・移動の過程は構成原子の協調的，集団的な運動によって規定されることから，その現象を詳細に理解するには原子レベルの解析を行うことが重要となる．現在，原子レベルの分解能を有した透過型顕微鏡等による観測技術が急速に発展しているものの，材料中の格子欠陥の存在状態や相互作用特性を原子レベルから評価したり，材料内部の格子欠陥の挙動を時々刻々と捉えたりすることは今なお容易ではない．

従って，分子動力学（MD: Molecular Dynamics）法および第一原理電子状態計算法等の原子論に基づく解析アプローチが果たす役割は大きい．MD法においては，原子間の相互作用を適切な形で記述したポテンシャル（原子間ポテンシャル）を用いて，原子の運動方程式の時間発展を解くことで，原子集合体としての系の振る舞いを評価する．近年では，量子力学の知見に基づき，原子間相互作用の多体効果を近似的に取り入れた関数形が提案され，実験的に求められた物性値を再現するフィッティングパラメーターを用いた原子間ポテンシャルが開発されている．更に，量子力学の基礎方程式であるSchrödinger方程式

を陽に解き，電子状態を直接評価することで原子間相互作用を記述する，第一原理電子状態計算法が普及・発展している．この手法の利用により，結晶の電子構造に基づき非経験的に系の全エネルギーを評価することが可能となる．第一原理電子状態計算法および MD 法に基づく解析は原子論的アプローチの一つとして，材料研究において欠かすことのできない手法となりつつある．

本博士論文では，第一原理電子状態計算法，分子動力学法等の原子レベルのシミュレーションを用いて，Mg–Y 合金において強度の向上の要因となる溶質 Y 原子による析出物形成の機構，および延性の要因となる Y を含有した積層欠陥が介在する塑性変形機構を解析する．そして，固溶 Y が Mg 結晶の力学特性に対して与える効果とそのメカニズムを明らかにする．

本章 1.2 節以降では，本論文における基礎的な知見として，一般的な hcp 結晶の構造および変形特性，Mg–Y 合金の特徴と強化機構に関する概要を述べる．最後に本論文の目的と構成を述べる．

1.2　六方最密結晶の構造および変形特性

Mg は常温で六方最密（hcp）格子を有し，Fe および Al に代表される体心立方（bcc）格子および面心立方（fcc: face-centered cubic）格子と比べて対称性が低い．そのため，Mg 合金の塑性変形を担う重要な機構であるすべり系，双晶系の分類が複雑となる．本節では，hcp 結晶の構造およびすべり系，双晶系の特徴に関して概説する．

1.2.1　結晶構造

Mg 合金において基礎となる hcp 格子の結晶構造を図 1.2(a) に示す．ここで，hcp 構造の基本単位格子は図 1.2(a) 中の赤枠で囲われた領域であり，単位格子中に二つの原子を含んでいる．また，底面（(0001) 面）が最密面となっており，$\langle 0001 \rangle$ 方向に 2 層周期（ABABAB$\cdots$）で積層している．代表的な非最密面として，柱面（$\{10\bar{1}0\}$ 面），一次錐面（$\{10\bar{1}1\}$ 面）および二次錐面（$\{11\bar{2}2\}$ 面）がある．なお，hcp 構造は二つの独立した a および c という格子定数を用いて記述される．

結晶学的に hcp 構造は最密充填構造であり，fcc 構造と同じ充填率を有する．剛体球を仮定した理想的な条件における格子定数の比（c/a）は約 1.633 であるのに対し，常温における Mg の c/a は約 1.624 であり，理想比との差がわずかに見られる．これは原子種，つまりは結晶の電子状態や結合性に由来するものであり，これが結晶構造の異方性の要因となっている．他の hcp 構造を有する金属における c/a は，例えば Ti，Zr および Zn の場合，それぞれ 1.587，1.593 および 1.856 である．このように，c/a の値は原子種により幅があ

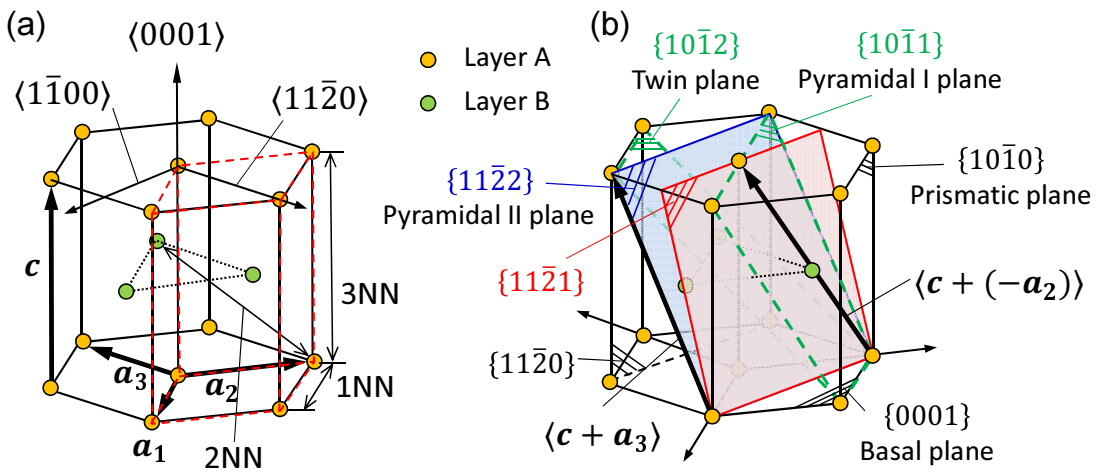

Fig. 1.2: Schematic of (a) the structure and (b) the slip and twin systems of a hcp crystal.

り，Mg は hcp 構造を有する金属の中では比較的理想比に近い値を持つ．

このような構造的異方性は，原子間の近接距離関係をより複雑にする．図 1.2(a) に，hcp 構造における第一近接（1NN: First Nearest Neighbor）, 第二近接（2NN: Second NN）および第三近接（3NN: Third NN）距離を併せて示す．第一近接距離の長さを $a_{\mathrm{Mg}} \approx 3.19$ Å としたとき，第二近接距離の長さは $\sqrt{2}a_{\mathrm{Mg}} \approx 4.5$ Å，第三近接距離の長さは $c/a \times a_{\mathrm{Mg}} \approx 5.18$ Å である．この幾何学的な関係は，本論文で取り上げる Y のような置換型の溶質原子間の相互作用を論じる際に重要となる．特に，c/a が理想比から大きく外れた金属種の場合，固溶原子の拡散挙動に異方性が生じ，その偏析・凝集挙動に変化が現れることがある [11–13].

1.2.2　すべり変形

ここでは，hcp 金属におけるすべり変形の素過程について概説する．すべり系は転位がすべる面とその方向により定義される．転位がすべり始める際の応力を各種すべり面に射影した後，すべり方向へ分解した応力は臨界分解せん断応力と呼ばれ，結晶すべりの特性を表す指標として重要である．すべり変形では，臨界分解せん断応力の低いすべり系が優先的に活動すると考えられる．Mg における主すべり系は，唯一の最密面である底面における ⟨a⟩ 転位である [14, 15]．このすべり系は {0001}⟨11$\bar{2}$0⟩ と表記される．ただし，hcp 結晶における主すべり系は原子種に依存し，例えば Mg は底面におけるすべり系が支配的である一方，Ti および Zr などは柱面における ⟨a⟩ 転位（{10$\bar{1}$0}⟨11$\bar{2}$0⟩）が主すべり系となる [16, 17]．同じ hcp 構造を有する結晶であるにも関わらず，原子種に依存した電子状態，

結合性の差が変形モードに対して大きく影響を与えることは興味深い現象である．

Mg における底面 $\langle a \rangle$ 転位は，二本の Shockley 部分転位に分解して拡張する方がエネルギー的に有利である．このときの転位の成分の変化は，$1/3\langle 11\bar{2}0\rangle \rightarrow 1/2\langle 10\bar{1}0\rangle + 1/3\langle 01\bar{1}0\rangle$ のように記述される．右辺の成分は部分転位（partial dislocation）を表し，しばしば $\langle p \rangle$ と表記される．また，部分転位間の領域には fcc 構造層が二層分導入された I_2 型積層欠陥（SF: Stacking Fault）が形成されることが知られている．部分転位自身が持つ弾性エネルギー，部分転位間の相互作用エネルギー，および I_2-SF の形成エネルギー（積層欠陥エネルギー）が競合することにより，部分転位間の最適な距離が決まる．

Mg における加工性の向上を議論する上では非底面におけるすべり変形の活動が重要になる．底面 $\langle a \rangle$ 転位が主に活動する Mg 結晶においては，c 軸方向の（底面以外の方向）の転位の活動が特に室温付近において困難であり，これが等方的な塑性変形を阻害する要因となっている．そのため，加工性の向上には非底面すべりの活動による変形機構の制御が鍵となる．

非底面すべり系において注目されているのは，柱面における $\langle a \rangle$ 転位および錐面における $\langle c+a \rangle$ 転位である．柱面における $\langle a \rangle$ 転位は Ti および Zr などにおける主すべり系として知られ，Mg においても温度を上昇させたり特定の添加元素を加えることで活動することが知られている [9]．また，近年特に錐面における $\langle c+a \rangle$ 転位の構造と活動機構に関して議論が進んでいる [9, 18–33]．これは計測技術の発達により $\langle c+a \rangle$ 転位の存在を同定できるようになり，その様態に関する報告例が増えてきていることによる．$\langle c+a \rangle$ 転位はその Burgers ベクトルの大きさから安定に存在しにくいであろうとされてきたが，このような流れは従来の見方に対して再考を促すものである．現在のところ，実験において観察されているのは，図 1.2 に示す一次錐面および二次錐面における $\langle c+a \rangle$ 転位である．しかしながら，生成の過程および $\langle c+a \rangle$ 転位の移動などに関しては詳細な理解には至っていない．

すべり変形は金属材料の塑性変形能を理解する上で重要な機構であり，転位は塑性変形の担い手である．また，hcp 構造においては非等価なすべり系が多様に存在し，fcc 構造および bcc 構造と比較して体系的な理解が進んでいないのが現状である．

1.2.3　双晶変形

双晶変形とは，母相と整合した結晶界面（双晶界面）に対して鏡面対称な関係にあり，母相と同一の結晶構造を有する双晶粒が形成されることで，材料の塑性変形が進行する変形モードである．また，変形過程において生じる双晶領域のことを変形双晶と呼ぶ．特に，hcp 金属において支配なすべり機構である，底面または柱面における $\langle a \rangle$ 転位だけで

は$\langle c \rangle$方向への変形が不可能であり，c 軸方向へのひずみを緩和できない．そこで，hcp 金属の場合は，すべり機構と双晶機構の双方が活動することにより応力が緩和され，材料全体の変形が進行する [34–37]．両機構が連動することにより，結晶粒の形状や結晶組織が変化しながら全体が変形する [38–49].

Mg において変形双晶は$\langle a \rangle$転位と同程度の臨界せん断応力で活動すると言われている．Mg 結晶の場合，引張変形の際には$\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1\rangle$双晶 [50]，圧縮変形の際には$\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}2\rangle$双晶 [51, 52] が支配な変形双晶となることが知られている．また，現在 hcp 金属において議論されているのは主にこの二種類の双晶変形であるが，原子種によってはこれ以外の双晶変形の活動も確認されており [53–56]，支配的となる双晶変形モードが異なる場合もある [57].

特に近年，計測技術の発達によりナノ・マイクロオーダーの微細な組織の観察および結晶方位の解析を行うことが可能になってきており，Ti においては$\{11\bar{2}1\}\langle 11\bar{2}6\rangle$双晶の活動が結晶組織の一部で見られたことが報告されてる [55]．$_{75}$Re は一般的に母相として用いられる金属ではないが，$\{11\bar{2}1\}\langle 11\bar{2}6\rangle$双晶が支配的な双晶変形モードとして現れる hcp 金属であり [57]，このような特徴を持つ金属種を用いた解析が進められることで，他の hcp 金属一般の双晶変形メカニズムに対する理解が深まることが期待されている．

近年では，結晶性材料に電子線を照射した際に生じる電子線後方散乱回折を利用して，材料組織の結晶方位に関する情報を取得する電子線後方散乱回折（EBSD: Electron Back Scatter Diffraction pattern）法が発達している [58]．この手法を用いることにより双晶を含む結晶組織の情報や，塑性変形に伴う組織変化を観察することが可能となってきている [9, 40, 44, 47, 59–62]．Mg 合金の力学特性と結晶組織の変化の関連性に関して研究が進んでいる一方で，双晶の形成に関するメカニズムの解明は未だ十分でなく，原子論に基づく解析による理解が求められているのが現状である．

1.3 Mg–Y 合金の特徴と強化機構

1.3.1 Mg 合金における希土類元素の利用

合金化における添加元素の選択はその目的により大きく異なる．実用 Mg 合金においては様々な材料特性を同時に改良するために複数の元素が添加されている．一方で，基礎的な知見を得ることを目的とした学術的な研究対象としては二元合金が用いられる．加えて，二種類以上の元素から成る複雑な析出物を利用した強化方法に関しても研究が進められている．Mg 合金への添加元素として近年特に注目されているのは，希土類元素（RE）である [38, 39, 43, 46, 63–66]．RE を含む Mg 合金の JIS 規格としては EZ 系および WE 系 Mg 合金などがある．

一般的にREは，スカンジウム（$_{21}$Sc）およびイットリウム（$_{39}$Y）の2元素，ならびにランタン（$_{57}$La）からルテチウム（$_{71}$Lu）までの15元素を併せた計17元素の総称である．しかしながら，ScおよびYはその性質に基づく分類方法の差に起因して，分野によってはREに分類されない場合がある．ScおよびYは物理学の分野においては遷移金属として捉えられているが，化学の分野においてはREに分類することが好まれる．材料科学分野の場合，ScおよびYはREとして認識されることが多いため，本論文においてもScおよびYを含む17元素をREとして呼称する．REは基本的に原子量が大きく，その添加は軽量性を損なうことに繋がるが，合金中における添加元素の量は数質量パーセント程度のオーダーであり，合金化による材料特性の改善に関する効果がより重視される．一方で，REは希少価値が高いため，経済的な理由から添加量を減らしたり，代替元素の探索が必要とされている．

近年では計測技術の発展により，活動した変形モードの同定や，格子欠陥に対する精密な観察が可能になってきている．また，特にREを含有したMg合金の場合，REとMgの間の原子質量差が大きいことを利用して高角散乱環状暗視野走査型顕微鏡（HAADF-STEM: High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy ）による観測を有効に活用することができる [67, 68]．これにより，整合した析出相の結晶構造の精密な観察 [69–78] および界面における溶質原子の偏析サイトを観察すること [79] が可能となった．このような計測技術の発展は材料科学分野の研究をより促進させている．

1.3.2　Mg合金の分類とMg–Y合金の特徴

実用合金における構造材料は利用目的に応じて製造方法が異なる．主に，鋳型に溶融した金属を流し込み冷却することで目的の形状に固める鋳造材，および圧延，押出し，引抜き，鍛造などの熱間または冷間の塑性変形プロセスを経て特定の形状（厚板，薄板，管，棒および線など）に加工される展伸材に大別される．鋳造材は大量生産品に利用される一方で，成形性に難点がある．展伸材はさらに機械加工を施すことで目的の形状に成形され製品に利用される [66].

鋳造材および厚板の展伸材は塑性変形プロセスの影響が他の展伸材と比べて少なく，時効処理による析出物の制御がより重要となる．一方，製品への利用に際して細やかな機械加工が前提となる厚板以外の展伸材では，変形を担う固溶体の制御がより重要となる．鋳造材および展伸材の双方において強度と加工性のバランスを制御するために，析出物および固溶体における添加元素が強化および加工性の向上に及ぼす影響を理解することが求められている．更に，添加元素の種類による材料の力学特性の寄与を系統的に理解すること

で，合金設計に対する指針を獲得し，機構論に基づく材料開発を進展させることが期待される．

第 1.1 節で述べたように Mg–Y 合金では，硬度の高い析出物・析出相が形成されることに加え，α 固溶体においては強度を保ちながら延性が顕著に向上する効果が確認されており，これらの機構を利用した二相 Mg 合金の強化が期待されている．

Mg–Y 合金においては，母材（溶媒）である Mg 結晶と整合した状態で溶質である Y 原子が規則的に並び，ナノサイズの析出物が形成される．この時の特徴として，β' 構造と呼ばれる当該系に特有な規則構造を取ることが報告されている [80]．この β' 構造においては，Y 原子が第二近接距離の関係でジグザグ状の原子クラスターを形成する挙動（短距離規則化）とジグザグ状のクラスターが 1.1 nm 程度の間隔で周期的に配列する挙動（中距離規則化）が共存する．また，この析出物の形成には適切な温度範囲において長時間の時効を必要とする [8]．現状では，Mg 合金の時効挙動については主に試行錯誤的な実験手段により研究が進められている．一方で，Y 添加に伴う析出挙動および強化機構をより詳細に理解するためには，原子レベルの相互作用特性と速度論を考慮した理論的アプローチを活用することが求められている．

Mg–Y 合金の α 固溶体における強度と延性の向上の関係は非常に特異であり，本来トレードオフの関係にある両者が同時に向上することが報告されている [9,10]．更に，Y の添加量が微量であっても延性に対する効果が顕著に見られることは興味深い．これまでの報告例では，約 0.11wt.%（0.03at.%Y）以上の添加量でも効果が見られており [10]，このように添加量に比例しない，非線形的な力学特性の変化が確認されている．このような現象をもたらす原子レベルの機構を解明することで，今後より効果的な合金化プロセスを探索し，Y よりも安価な元素を用いた性能獲得（元素の代替）を図ることが期待される．

1.3.3 Mg–Y 合金における析出強化

Mg–Y 合金において特徴的な β' 構造を有する析出物は Mg–RE 二元合金，特に Gd および Nd において発現することが知られている [8,69,71,81,82]．これらの析出物は同じ β' 構造を有しているが，その原子種によって析出物の成長方位と形態（モルフォロジー）が異なり，硬化に対して与える影響が変化する [83,84]．また，Mg–Nd 合金および Mg–Nd–Y 合金においては，時効過程において β' 構造から fcc 構造へ相変態した β_1 析出相が形成され [73–75,85]，β_1 相と β' 析出物が隣接した組織が観察されるなど [73,74]，複雑な析出現象が確認されている．また，これらの析出相を利用した力学特性の改善に関して議論されている [73,74]．

析出物が転位と相互作用することで材料が硬化する現象は析出硬化とよばれ，強化手法のひとつとして従来から利用されている．析出硬化において重要な強化機構の一つにOrowan 機構がある [14]．Orowan 機構では，転位が母相と弾性定数の異なる析出物に到達したときに移動が阻害され，析出物の周囲をまわりこむ形で転位ループを形成した後に転位が再び移動する．本機構は，析出物が転位運動の障害となることを利用した材料の硬化機構である．固体力学分野において，初期には等方的なモデルにおいてその理論が構築され，現在では hcp 構造における弾性異方性を考慮したモデルへと拡張されている [86]．このような動きは析出物の構造，形態，方位が析出硬化挙動に対して与える影響を検討するに当たって重要な知見となる．

1.4　本論文の目的

1.1 節に示したように，構造材料において強度と延性はトレードオフの関係にあるため，均質な単一相材料によって高い強度と優れた延性を両立させることは一般に困難である．そのため，粒界，界面，転位などの格子欠陥や合金元素の偏析などの不均一性（ヘテロ構造）を制御することで所望の力学特性を獲得しようとする組織設計のアプローチが注目される．

一般的な Mg 合金と同様に，例えば Mg–Y 合金を構造材料として実用化する際には，強化相として強度の向上に寄与する硬質な析出物相と，その周囲を取り囲みながら材料全体の延性を担う軟質な α-Mg 相（α 固溶体）とを組み合わせた二相組織とすることで，構造材料として要求される力学特性を満足させることが重要となる．このような二相組織を持つ合金（二相合金）のマクロな力学特性を支配する因子としては，(a) 材料組織を構成する各相の溶質濃度に依存した内在的な力学特性に加えて，(b) 相間の界面特性およびインタラクション，(c) 各相の体積分率，粒径，結晶方位，形態（モルフォロジー）等が挙げられる．合金全体としての力学特性を設計するためにはこれらのパラメータを複合的に調整し，その応答を定量的に把握することが求められる．一方で，材料内部におけるこれらの諸因子は非線形的かつスケール横断的に振る舞うため，複数相の組織からなる複合材料の力学特性を上述のパラメータの関数として理論的に記述・予測することは現状では難しい部分が多く，材料分野において挑戦的な課題の一つとして捉えられている．

本論文では，その出発点として，Mg–Y 合金における析出物相および α-Mg 相の内在特性に関する知見（上述の (a) に相当）を獲得し，当該合金の力学特性向上の可能性を探ることに取り組む．すなわち，Mg–Y 合金を対象に，(1) 溶質原子を高濃度に含む Mg 相における析出物の形成因子とその熱力学的安定性，(2) 溶質原子が微量に固溶した α-Mg 相

における変形素過程と塑性の変化，に関して第一原理電子状態計算法，分子動力学法等の原子レベルのシミュレーション手法を用いて解析し，固溶 Y が Mg 結晶の力学特性に対して与える効果とそのメカニズムを原子レベルから明らかにする．これにより，Mg 合金の構造材料としての潜在能力を引き出すための糸口を得ることを目指す．

上述の (1) に関して，1.3 節で述べたように Mg–Y 合金の時効過程においては複雑な析出挙動が見られるが，その中でもナノスケールの特徴的な規則パターンを有する β' 構造（Mg_7Y）が析出相として現れるときに顕著な時効硬化がもたらされることが報告されている [8]．時効硬化のキネティクスにおいて，強度の向上に寄与する高濃度 Y 領域の挙動を適切に評価するためには，まず Mg 母相中での Y 原子の規則配列の形成に対する支配因子をエネルギー論的に同定し，定量評価する必要がある．そこで本論文では，Mg–Y 合金における様々な溶質規則パターン（クラスター配列）における熱力学的相互作用の特性と役割を密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を用いて明らかにする（第 3 章）．

上述の (2) に関して，1.1 節および 1.3 節で述べたように，Y を Mg に少量添加することにより室温において強度を保ちながら顕著に延性が向上する現象が報告されている．希薄 Mg–Y 合金では，Y の添加によって形成が促進される I_1 型積層欠陥が介在することにより新たな塑性変形機構が発現する可能性が指摘されているが [25, 31]，その機構変化の詳細については明らかになっていない部分が多い．そこで本論文では，原子間ポテンシャルに基づく分子動力学法を用いて，Mg 結晶において I_1 型積層欠陥が導入されることで誘起される変形モードの様態を原子レベルから明らかにする．更に，この変形素過程が Mg 結晶の延性の変化に対して与える影響に関して検討する（第 4 章）．

加えて，Mg–Y 合金の力学特性を制御するためには析出物の形成や積層欠陥の導入を促すための熱処理が欠かせないため，高温下での材料内部の相変化および力学特性の変化を評価するに当ってその基礎となる形成エネルギー，界面エネルギー，積層欠陥エネルギー等の物性値についても温度依存性を考慮しなくてはいけない場合が想定される．一般的な第一原理電子状態計算では絶対零度における系の全エネルギーを評価することが多く，有限温度の効果を取り入れるためには種々のエントロピー項を別途考慮する必要がある．ここで，主にフォノン振動に基づく温度効果を取り入れるための手段のひとつとして，準調和近似 [87] に基づき第一原理的に自由エネルギーを評価するアプローチが有効となる．本論文では将来の本研究の進展を見越し，hcp 構造を有する Mg 結晶に対してこの近似を適用するために，結晶構造の異方性を考慮できるような準調和近似計算の枠組みを構築するとともに，その有効性を検証する（第 5 章）．

1.5　本論文の構成

本論文は全 6 章から構成される．第 1 章は序論として研究の背景・目的を記述した後，Mg–Y 合金において特に近年注目されている力学特性について概説する．

第 2 章では，密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算法，原子間ポテンシャルに基づく分子動力学法に関して述べる．

第 3 章では，Mg 結晶に高濃度の Y が固溶した状態において，析出強化現象の主因子となる Y のナノ析出物における溶質規則化（クラスター化）の機構に関して，第一原理電子状態計算法に基づくエネルギー論の観点から考察する．

第 4 章では，希薄 Mg–Y 合金において延性が向上する現象の要因を，原子間ポテンシャルに基づく分子動力学法を用いて調査する．特に，固溶 Y により形成が促進される I_1 型積層欠陥が系の強化ならびに延性の向上に対して寄与する機構について考察する．

第 5 章では Mg を対象に，準調和近似に基づく振動自由エネルギーを構造異方性を考慮しながら解析するための計算の枠組みを構築するとともに，その有効性の確認を行う．

第 6 章では，結論として研究の総括が述べられる．

第2章　原子シミュレーションの手法

2.1　緒言

本章においては第一原理電子状態計算法および分子動力学法に代表される原子レベルのシミュレーション手法の概要を述べる．本論文では，以降，これらの手法を総称して原子シミュレーションと呼ぶ.

2.2　第一原理電子状態計算の概要

2.2.1　第一原理電子状態計算とは

材料を構成する原子は原子核と電子から構成されており，原子・電子論に基づくアプローチを試みる際には量子力学に基づく解析が有効であることが知られている．量子力学では，量子化された多粒子系に対して時間依存の Schrödinger 方程式を解くことがひとつの起点となっている．しかしながら，材料科学の分野においては主に凝縮した状態を扱うため，原子に対して実際的に Born-Oppenheimer 近似を適用して，系を原子核の座標と電子の座標に分離して記述する．この近似は，原子核を構成する陽子や中性子の質量は電子の質量より約 1000 倍以上大きく，その運動は電子の運動に比べて十分遅いため，電子を取り扱う際には原子核の運動は止まっていると近似できるという考えに基づくものである．この断熱的に分離された系において，原子核に対しては古典的に扱い，電子に対しては量子的に扱うことで定常状態の Schrödinger 方程式を解く．すなわち，原子の挙動は電子状態に基づき特徴づけられると考える．量子力学の根本原理に立脚しながら，断熱近似の中で，その電子状態を様々な近似を駆使して数値的に取扱い，解析を実施するための計算体系が，第一原理電子状態計算法である．なお，材料科学分野では第一原理電子状態計算のことを単に第一原理計算と呼ぶことが多いため，本論文においてもそれに従うこととする．

材料科学分野において第一原理計算を用いる大きな目的の一つは，電子状態計算を実施して，その知見に基づいて，材料の各種物性を非経験的に評価することである．この非経験的であるということは，導入されている近似を超えない範囲で，原子番号のみを入力パラメータとして既知でない現象や物性および機械的性質を予測する能力を備えているこ

とを意味しており，これは材料の研究者にとって非常に魅力的である [88]．計算機の能力向上に伴い，本手法を活用した学術研究が更に拡大・発展することが期待される．

第一原理計算において Schrödinger 方程式を数値的に解析する際，根幹となる近似手法として Hartree-Fock 法および密度汎関数法がよく利用される．Hartree-Fock 法では多電子系の波動関数（全波動関数）を一電子波動関数の反対称化積（Slater 行列式）で表現し，主に分子などの孤立系を扱う化学の分野において頻繁に利用される．密度汎関数法では波動関数を平面波基底で展開し，主に結晶材料などの周期系を扱う固体物理・材料の分野において頻繁に利用される．密度汎関数法においては密度汎関数理論（DFT: Density Functional Theory）[89] に基づき Schrödinger 方程式を一電子近似した Kohn-Sham 方程式 [90] を数値的に解く．近年では，化学反応に関する結合の相互作用を密度汎関数理論に基づく第一原理計算（DFT 計算）を活用することで解析を行う研究が発展している [91]．また，DFT における交換・相関汎関数に関しては，後述する局所密度近似や一般化密度勾配近似によるものの他，Hartree-Fock 法で厳密に取り扱う交換相互作用を一定量混合（ハイブリッド）した混成汎関数なども提案されている [91]．DFT 計算の歴史は Hohenberg と Kohn が DFT の原著論文を発表した 1964 年が起点となっており，2014 年には DFT の論文が発表されてちょうど半世紀が経過したことも影響して，その発展ならびに動向をまとめた総説論文がいくつか発表されている [92–94]．DFT 計算を用いた論文数は計算機の発達に伴い急激に増加しており [91, 95]，現在では材料研究にとって欠かせない解析ツールの一つとして認識されている．

2.2.2　密度汎関数理論

本節では DFT 計算の二本柱となっている密度汎関数理論および Kohm-Sham 法について概要を示す．

互いに相互作用する電子を含む多体系においては Hohenberg-Kohn の定理 [89] が成り立つ．Hohenberg-Kohn の定理によると電子密度が系のポテンシャル場を決定し，その時に位置 $\boldsymbol{r}$ における電子密度 ρ と外部ポテンシャル V が一義的に決まる．この定理に基づき，外部ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ 中において基底状態の系のエネルギーをある普遍的な汎関数 $F[\rho(\boldsymbol{r})]$ を用いて以下のように表すことができる．

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{2.1}$$

また，この定理は，電子密度の積分が全電子の数と等しいという制約のもとで，系のエネルギーは基底状態の電子密度に対して最小となり，更に，その最小値は基底状態でのエネルギーと一致することを述べている．これにより，相互作用する多電子系での基底状態を

波動関数を用いて記述する代わりに電子密度の汎関数として記述ですることが可能となり，多電子系の取扱いにおける困難を大幅に単純化することが出来るようになった．

Kohn と Sham は汎関数 $F[\rho]$ を，相互作用する多電子系での電子の運動エネルギー $T_{\mathrm{el}}[\rho]$，電子間のクーロンエネルギー $J[\rho]$ および多電子系での電子の相互作用 $E_{\mathrm{el}}[\rho]$ の和で定式化した．

$$F[\rho] = T_{\mathrm{el}}[\rho] + J[\rho] + E_{\mathrm{el}}[\rho] \tag{2.2}$$

複雑な多電子系における相互作用をすべて交換相関項 E_{xc} に繰り込むことで，計算を実行する．相互作用のない系での電子の運動エネルギーを $T_{\mathrm{el}}^{\mathrm{KS}}$ とすると以下で表される．

$$F[\rho] = T_{\mathrm{el}}^{\mathrm{KS}}[\rho] + \frac{e^2}{2}\int \frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{\mid \boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}' \mid} d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' + E_{\mathrm{xc}}[\rho] \tag{2.3}$$

ここで，e は電子の電荷である．さらに，E_{xc} は，以下で定義される．

$$E_{\mathrm{xc}}[\rho] = T_{\mathrm{el}}[\rho] - T_{\mathrm{el}}^{\mathrm{KS}}[\rho] + E_{\mathrm{el}}[\rho] \tag{2.4}$$

この式は多電子系での相互作用を考慮した電子の運動エネルギーから，相互作用のない電子の運動エネルギーを引いたものに $E_{\mathrm{el}}[\rho]$ を加えたものとなっており，複雑な相互作用をすべてこの項に押しこんだ形となっている．

電子密度の積分が電子の数 n_{el} と一致するという拘束条件のもとで式 (2.1) における $E[\rho]$ の密度に関する第一変分を求め，それが零になると置くことで，以下の一電子方程式が得られる．

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{r}^2} + V_{\mathrm{SCF}}(\boldsymbol{r})\right)\psi_i(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{2.5}$$

ここで，$\hbar$ は換算プランク定数，ψ_i は Kohn-Sham 軌道，ϵ_i は上式の固有値である．V_{SCF} は電子の感じる有効一電子ポテンシャルであり，以下で示される．

$$V_{\mathrm{SCF}}(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r}) + e^2\int \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{\mid \boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}' \mid} d\boldsymbol{r}' + v_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}) \tag{2.6}$$

$$v_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}) \equiv \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}}{\delta\rho(\boldsymbol{r})} \tag{2.7}$$

この式 (2.5) は Kohn-Sham 方程式と呼ばれる．磁性を考慮していない電子密度の分布は式 (2.5) の解である Kohn-Sham 軌道 ψ_i から以下で表される．

$$\rho(\boldsymbol{r}) = 2\sum_{i=1}^{n_{\mathrm{el}}/2} \mid \psi_i(\boldsymbol{r}) \mid^2 \tag{2.8}$$

相互作用のない系の電子の運動エネルギー T_{el}^{KS} は ψ_i を用いて以下で表される．

$$T_{\mathrm{el}}^{\mathrm{KS}}[\rho] = -2\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{n_{\mathrm{el}}/2}\int \psi_i^*(\boldsymbol{r})\frac{\partial^2\psi_i(\boldsymbol{r})}{\partial \boldsymbol{r}^2} d\boldsymbol{r} \tag{2.9}$$

また，Kohn-Sham 方程式は交換相関ポテンシャル以外は厳密に扱えるが，交換相関ポテンシャルについてはなんらかの近似を行う必要がある．その近似手法としては局所密度近似を始めとする手法が考案されている．

Kohn-Sham 方程式はその固有値として式 (2.3) および (2.6) を用いると以下で表される．

$$E[\rho] = 2\sum_{i=1}^{n_{\mathrm{el}}/2} \epsilon_i - \frac{e^2}{2}\int \frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{\mid \boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}' \mid} d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' + E_{\mathrm{xc}}[\rho] - \int \rho(\boldsymbol{r})v_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{2.10}$$

この式においては，解が電子密度の分布を通じて自身の固有関数に依存している．すなわち，解に自身の解を含んでいるため，一度方程式を解いただけでは正しい解が得られないことを示している．そこで，実際の数値計算では電荷密度を変化させながら固有エネルギーが自己無撞着となるまで繰り返し計算を行うことで，正しい解を得る．

この Kohn-Sham 方程式を用いる利点は，電子に関する多体問題を一電子問題に置き換えることで計算の効率化をもたらす点である．一方で，最大の問題は厳密かつ妥当な計算コストの交換相関ポテンシャルを与える必要があることである．しかしながら，このポテンシャルを厳密に決定することは難しく，実際に計算を実行する際には，電子密度が一定とみなせる十分小さな体積における交換相関エネルギーを，同じ体積における一様な電子ガスの交換相関エネルギーと置き換えることができるという近似を用いる．この近似は局所密度近似（LDA: Local Density Approximation）と呼ばれている．Kohn-Sham 方程式の信頼性は交換相関の近似の妥当性に依存しており，LDA を基に様々な関数が現在でも継続して開発されている．金属材料の解析において最もよく用いられている交換相関関数は，LDA に対して密度勾配を用いることで修正した一般化勾配近似（GGA: Generalized Gradient Approximation）である．

DFT 計算においては全電子の状態を解析する Full-potential Linerarlized Augmented Plane Wave （FLAPW）法が原理的に最も精度のよい計算手法である [96, 97]．しかしながら，この FLAPW 法は計算負荷が高いため，計算精度を出来るだけ落とさずより効率的な近似手法が提案された [88, 97–101]．一般的に内殻電子は原子核付近に局在し，外部からの影響を受けにくく，物質の構造や反応性，電気的・磁気的・光学的特性といった物理的・化学的性質は最外殻にある価電子の状態により支配されている．このことから，価電子の状態を主に考えることで効率的かつ精度のよい結果が得られると期待できる．そこで，全電子の状態を計算する代わりに，内殻電子を原子核と一緒に取扱い，更に内殻半径より外側については，真の原子ポテンシャルと同じ電子散乱の性質を持つように近似したポテンシャルを用いることが提案された．この近似手法を擬ポテンシャル法と呼ぶ．この擬ポテンシャル法の利用により，物質における化学結合に対する高い精度を保ったまま，全電子計算法と比べて計算量を大きく簡略化することができる．この擬ポテンシャルについても

様々な形式が提案されているが，金属材料に関する近年の解析では Projector Augmented Wave （PAW）法 [101] がよく用いられている．

2.3　原子間ポテンシャルに基づく分子動力学法の概要

分子動力学（MD）法は，古典力学の運動方程式で記述できる相互作用する多体粒子系を取扱う [102]．粒子の数を N_{PT} とすると，系の状態は粒子の位置と運動量によって完全に指定することができる．原子モデルにおいて与えた初期値に対して運動方程式を解くことにより系の時間発展過程を計算し，位相空間（$6N_{\mathrm{PT}}$ 次元の位置–運動量空間）内での軌跡を決定論的に求める．そして，系の熱力学量の各瞬間での値の長時間平均は位相空間平均と等しくなるというエルゴートの定理を適用して，マクロ的な物質特性を評価する．

MD 法は平衡状態および非平衡状態における系を対象とすることができる．MD 法を用いた原子シミュレーションを実際に実施する際には，系のサイズおよび計算時間が有限であるため，統計的に厳密な意味で保証されたマクロ特性を評価しているわけではない可能性がある点には注意が必要である．すなわち，追求しているミクロ系（多粒子系の状態）がマクロ的観測とどのように関連付けられるかを常に意識する必要がある．MD 計算を実施する際は，逐次原子に働く力を計算する必要があるため，その元となる原子間相互作用を便宜的に記述するポテンシャル関数を用いることが一般的となっている．現在の計算機資源の水準であれば，原子の熱振動（フェムト秒程度）を時間刻みの基準とした場合に数ナノ ~ マイクロ秒オーダーの MD 計算が可能であり，着目する特性・挙動を支配する素過程がこの時間スケールに収まるような微視的現象を解析する際に有効な手法として広く利用されている．

MD 法において運動方程式を解く際には，常微分方程式の時間積分に関する数値解析アルゴリズムが用いられる．その中でも，2 次のシンプレクティック積分法に相当する速度 Verlet 法がよく利用される．また，MD 計算において温度および圧力を一定に保つ解析を実施するために，Nosé-Hoover 法および Parrinello-Rahman 法に代表される，多くの制御手法が考案されている．

近年では第一原理計算と同様，MD 法に関する汎用計算コード [103] が発達しており，一般的な MD 計算を実施するための数値アルゴリズムについてはこれらのコードに既に実装されている場合も多い．そのため，昨今の計算機能力の向上と相まって，物理学，化学，生物学，材料科学等の幅広い分野において MD 法を活用した研究事例が増加している．

2.3.1 Mg の原子間ポテンシャル

MD 法において運動方程式を解く際，原子間ポテンシャルに基づいて原子に働く力を数値的に求める必要がある．この力は，一般的に，原子間距離および配置状態を変数とする原子間ポテンシャル関数 Φ の，空間座標についての勾配ベクトルから求められる．

$$M_i \frac{d^2 \boldsymbol{R}_i}{dt^2} = \boldsymbol{F}_i \quad (i = 1, 2, \cdots, N_{\mathrm{PT}}) \tag{2.11}$$

$$\boldsymbol{F}_i = -\nabla\Phi(\boldsymbol{R}, \theta, \cdots) \tag{2.12}$$

ここで，M_i，$\boldsymbol{R}_i$ および $\boldsymbol{F}_i$ は原子 i の質量，位置および原子に働く力である．t は時間を意味する．θ は 3 体の角度を意味し，位置状態を記述するための代表的な変数の一つである．従って，どのようなポテンシャル関数を選択するかが MD 法を用いた原子シミュレーションの結果の質を決定づける．ポテンシャル関数は，一般に系のポテンシャルエネルギーを複数のフィッティングパラメータを含む微分可能な簡単な関数で仮定し，任意に選択した物性値を再現できるようそのパラメーターを決めることで得られる．

これまで対象物質の種類に応じて様々な形式の関数が提案されているが，金属に対しては原子埋込み法（EAM: Embedded Atom Method）等の経験的多体ポテンシャルが良く用いられる．このポテンシャルは有効媒質理論に基づいた関数形で定義されるが，そのポテンシャルパラメーターは平衡状態でのマクロな物性値や第一原理計算から得られた値に対してフィッティングされる．EAM 形式における全ポテンシャルエネルギーは以下で表される．

$$E_{\mathrm{topot}} = \sum_i \left(F_i^{\mathrm{EA}}(\overline{\rho_{\mathrm{VI},i}}) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \xi_{ij}(R_{ij}) \right) \tag{2.13}$$

ここで，F_i^{EA} は原子 i の位置において電子密度 $\overline{\rho_{\mathrm{VI},i}}$ を持つ，原子 i の埋込みエネルギー，ξ_{ij} は原子間の 2 体相互作用を意味する．一般に，$\overline{\rho_{\mathrm{VI},i}}$ は電子密度が 2 原子間の距離 R_{ij} にのみ依存するという仮定の下で，その原子 i に隣接する原子群 j の電子密度の線形和として近似される．なお，原子間相互作用を記述するポテンシャル関数における電子密度は，フィッティングを行うために恣意的に用いられる変数であり，厳密に物理的な意味を持つ値ではないことに留意する必要がある．そのため，DFT における電子密度 ρ と EAM ポテンシャルにおける電子密度 ρ_{VI} を区別して表記する．Mg における代表的な EAM 形式のポテンシャルとして Sun らにより開発されたもの [104] が古くから利用されている．

一方で，EAM 形式を発展させ電子密度に対する高次の修正項を導入することで，原子間結合の角度依存性を表現した修正原子埋込み法（MEAM: Modified EAM）が提案されている [105]．MEAM 形式における全エネルギーは式 (2.13) と同様に表される．均質な単

元系の材料を仮定し，安定な構造（最適化された構造）に対する第一隣接原子群を対象にした原子 1 個の凝集エネルギーは以下で表される．

$$E_i^{\mathrm{CO}}(R) = F_i^{\mathrm{EA}}\left(\overline{\rho_{\mathrm{VI},i}}/Z_i\right) + \frac{1}{2}\sum_{j(\neq i)} \xi_{ij}(R_{ij}) \tag{2.14}$$

ここで，Z_i は原子 i の第一隣接原子群の数である．左辺の凝集エネルギーが既知であるとして上式を変形し，2 体ポテンシャルの部分を式 (2.13) に代入することにより，原子 i の全エネルギーが以下で表される．

$$E_i = \frac{1}{Z_i}\sum_{j(\neq i)} E_i^{\mathrm{CO}}(R_{ij}) + \left\{F_i^{\mathrm{EA}}\left(\overline{\rho_{\mathrm{VI},i}}/Z_i\right) - \frac{1}{Z_i}\sum_{j(\neq i)} F_i^{\mathrm{EA}}(\overline{\rho_{\mathrm{VI},i}}^0(R_{ij})/Z_i)\right\} \tag{2.15}$$

ここで，$\overline{\rho_{\mathrm{VI},i}}^0$ は基準構造における平均密度である．上式右辺第 2 項は，変形後の埋込みエネルギーと基準構造の埋込みエネルギーの差を表す．電子密度の様式は，角度依存性を考慮できるように高次の修正項の重み付き結合式として表され，$(\overline{\rho_{\mathrm{VI},i}})^2 = \sum_{l=0}^{3} t_i^l \left(\rho_{\mathrm{VI},i}^l\right)^2$ となる．ここで，t_i^l は重みである．具体的な形式は原著論文 [105] を参照していただきたい．凝集エネルギーは以下で記述される．

$$\begin{aligned} E_i^{\mathrm{CO}}(r) &= -E_i^{\mathrm{SU}}(1+a^*)\exp(-a^*) \\ a^* &= \zeta_i(R/R_i^{\mathrm{eq}} - 1) && (2.16) \\ \zeta_i &= \sqrt{\frac{9B_i^{\mathrm{MO}}\Omega_i}{E_i^{\mathrm{SU}}}} && (2.17) \end{aligned}$$

ここで，R^{eq} は平衡状態における第一近接距離，B^{MO} は体積弾性定数，Ω は原子体積（hcp 構造の場合，$\Omega = R_0^3/\sqrt{2}$），E^{SU} は昇華エネルギーを表す．多体項の関数は以下で表される．

$$F_i(\rho_{\mathrm{VI}}) = A_i^{\mathrm{MEAM}} E_i^{\mathrm{SU}} \rho_{\mathrm{VI}} \ln \rho_{\mathrm{VI}} \tag{2.18}$$

ここで，A_i^{MEAM} は決定されるべきパラメーターである．MEAM に含まれる八つの未定係数 t_i^l ならびに $\beta^l (l = 0, \cdots, 3)$ は昇華エネルギー，格子定数，体積弾性定数，せん断定数二つ，構造的エネルギー差の値二つ，および空孔形成エネルギーの計八つの物性値に対して直接フィッティングすることで求められる．

さらに第二隣接原子群を含めて考慮した第二近接 MEAM（2NN-MEAM）も提案されている [106]．2NN-MEAM においては原子 1 個の凝集エネルギーは以下で表される．

$$E_i^{\mathrm{CO}}(R) = F_i^{\mathrm{EA}}\left(\overline{\rho_{\mathrm{VI},i}}(R)\right) + \frac{Z_1^i}{2}\sum_{j(\neq i)} \xi_{ij}(R_{ij}) + \frac{Z_2^i S}{2}\sum_{j(\neq i)} \xi_{ij}(aR_{ij}) \tag{2.19}$$

ここで，Z_2^i は第二近接原子群の数，S および a はそれぞれの結晶構造において決まる定数である．詳細なエネルギーの形式は原著論文 [106] を参照していただきたい．2NN-MEAM

におけるパラメーターセット（八つの未定係数）は MEAM と同様である．Mg においては Kim らがこの 2NN-MEAM 形式を用いた原子間ポテンシャル関数を開発した [107]．これに対して，Wu らは，DFT 計算を用いて解析された $\langle c+a \rangle$ 転位の転位芯構造を適切に記述するための改良を施した 2NN-MEAM 形式のポテンシャル関数を開発した [108].

本論文の第 4 章においては，Sun および Wu らが開発した原子間ポテンシャルを用いた解析を実施する．そこで，使用する MD プログラムの動作確認を兼ねて，基礎的な物性値に関してそれぞれのポテンシャル関数を用いた値を計算し，文献中の実験値・理論値 [104, 108–110] と比較した．表 2.1 にその結果を示す．各ポテンシャルとも文献値をよく再現出来ていることが確認できる.

2.4 結言

本章では，本研究において用いる原子論に基づく数値シミュレーション手法である第一原理電子状態計算法および分子動力学法に関する概要を述べた．更に，Mg に対して開発された原子間ポテンシャルの概要を述べた.

Table 2.1: Material properties of pure Mg obtained from experiments, DFT calculations, and interatomic potentials.

Mg	Expt.	DFT	Sun's potential		Wu's potential	
			(Original [104])	(This study)	(Original [108])	(This study)
a (Å), hcp at $T = 0$ K	–	3.186(Sun), 3.187(Wu)	3.184	3.184	3.187	3.197
a (Å), hcp at $T = 300$ K	3.209 [111]	–	–	3.199	3.210	3.220
c/a, hcp at $T = 0$ K	–	1.622(Sun), 1.631(Wu)	1.628	1.628	1.623	1.623
c/a, hcp at $T = 300$ K	1.624 [111]	–	–	1.636	1.624	1.624
E^{CO} (eV/atom)	–	−1.51 [112, 113]	−1.529	−1.529	−1.51	−1.509
C_{11} (GPa)	63.5 [109]	63.2 [110]	69.6	69.4	64.3	64.4
C_{12} (GPa)	25.9 [109]	26.1 [110]	25.3	25.5	25.5	25.7
C_{13} (GPa)	21.7 [109]	21.4 [110]	16.0	16.1	20.3	20.4
C_{33} (GPa)	66.5 [109]	66.1 [110]	69.5	69.5	70.9	71.2
C_{44} (GPa)	18.4 [109]	17.9 [110]	12.8	12.7	18.0	18.2

第3章　Mg中の固溶Yによるナノ析出物形成の支配因子に関する解析

3.1　緒言

Mg 合金はその軽量性に起因して，軽量化が重要となる自動車，鉄道および航空産業などの分野での利用に期待が集まっている [1, 3, 64, 114]．Mg 合金の力学特性は加熱，冷却および時効などの処理を通じて改善される．これらの処理は変形に対して異なる抵抗を有する準安定または平衡な析出相の形成により，材料に明確な硬化をもたらすことが知られている [8, 86, 115]．特に，希土類元素（RE）を含有する Mg 合金は時効中において緩やかであるがはっきりとした析出硬化を示し，興味を引いている．長時間の時効後に柱面に沿って形成される RE に富んだ面状の析出物は，強化相としてのみならず Mg 母相中の底面における転位運動の障害として機能する [8, 63, 83, 84, 116–118]．時効硬化を利用して，要求される機械特性を満足する Mg 合金を設計するためには，時効メカニズムを理解し，原子または微視的なレベルにおける析出物の構造，方位および形態を解明することが重要となる．

高分解能透過型電子顕微鏡（HRTEM: High Resolution TEM）や高角散乱環状暗視野走査型顕微鏡（HAADF-STEM）に代表されるような最先端の電子顕微鏡技術の発展により，Mg–RE 合金における溶質原子が規則的に配列した結晶相に関する基礎的な理解が深まっている [80–82, 119]．Nishijima らは HAADF-STEM を用いて，473 K における時効ピークに至る過程で準安定な β'' および β' 析出相が形成されることを明らかにした [80, 81, 119]．特に，Mg_7Y の組成を持つ β' 構造は RE に富んだジグザグ状のパターンが特徴的な周期に配列しており，二種類の規則性が確認できる．一つ目の規則性はサブナノスケールの短距離規則であり，ここでは，六方最密（hcp）格子において第二近接関係（約 0.45 nm）にある RE–RE 原子対が偏析した後，ジグザグ型の面状溶質クラスターが $\langle 11\bar{2}0\rangle$ に沿って形成される．二つ目の規則化はナノスケールの中距離規則であり，ここでは，ジグザグ型のクラスターが Fig. 3.1 に示されているように，$\langle 11\bar{2}0\rangle$ に垂直に（$\langle \bar{1}100\rangle$ 方向に）$2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$（約 1.1 nm）の等間隔で並んでいる [80–82]．なお，a_{Mg} は hcp-Mg の a 軸方向の単位格子の長さで，約 0.32 nm である．ここで，hcp-Mg における第二および第三近接関係の（2NN お

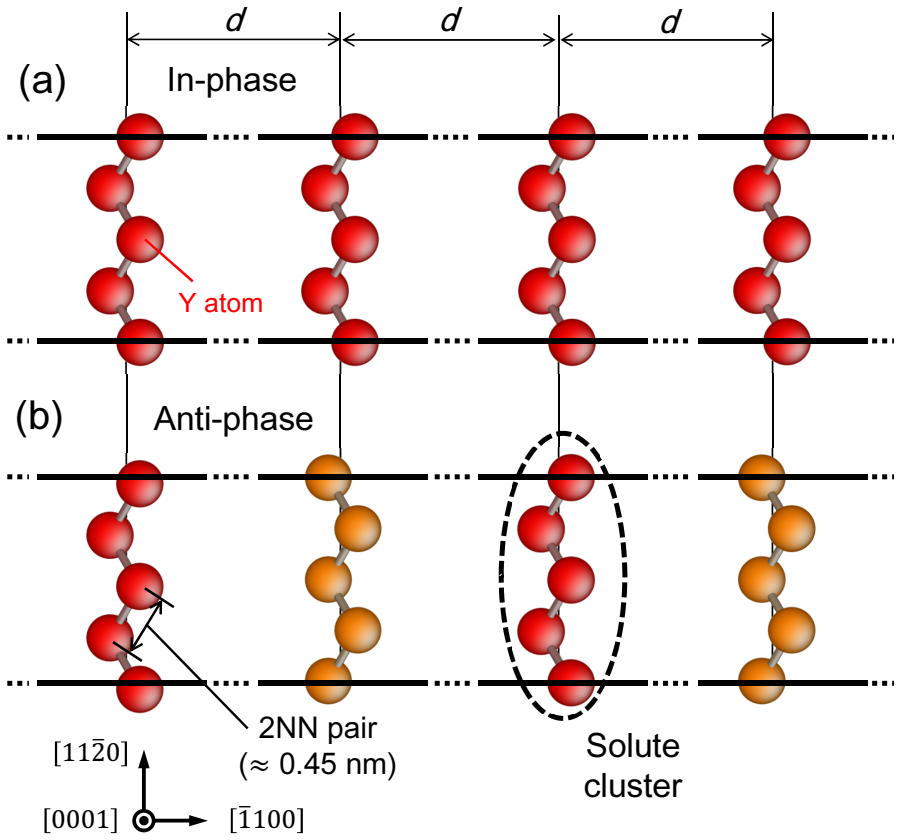

Fig. 3.1: Schematic of the arrangements of zigzag-shaped clusters with an intercluster distance d and a zigzag phase ϕ: (a) in-phase (IP) and (b) anti-phase (AP) patterns. Each cluster is formed from the Y–Y pairs at the second-nearest neighbor (2NN) positions, represented by the bars between the Y atoms. Ordinarily aligned clusters are shown in red and inverted (half-cycle shifted) ones in yellow.

よび 3NN の）RE–RE 原子対の強い結合は，ジグザグ型の短距離規則を持つナノサイズの RE クラスターが形成する際の主要な駆動力である [11, 120]．しかしながら，Mg における RE クラスター形成に関する最近の実験観察および理論モデルの発展にも関わらず，溶質クラスターの配列における中距離規則に関する基本的なメカニズムの詳細は未だ明らかになっていない．

時効硬化のキネティクスにおける溶質濃度の高い領域の挙動を適切に評価するためには．母相中での溶質原子の規則配列の形成に対する支配因子の同定および解明が必要となる．その要素は以下の三点をを含む．すなわち，短距離の溶質原子のクラスター化（intracluster interaction）ならびに中距離のクラスターの整列（intercluster interaction）を導く主となる熱力学的相互作用，析出物の生成または成長速度を決定する形成エネルギーおよび溶質ク

ラスターの拡散性，析出物の方位および形態を支配する界面エネルギーおよび母相と析出物間の格子整合性，である．これらの要素は時効ピークの条件時間および温度の関数として明らかにするための肝要なパラメータである．本研究では，これらの中で Mg–RE 合金の代表例としての Mg–Y 合金において，様々なクラスター配列の全エネルギーに対するクラスター内（intracluster）ならびにクラスター間（intercluster）の熱力学的相互作用の影響を密度汎関数理論（DFT） [90] に基づく第一原理計算（DFT 計算）を用いて調査する．特に，中距離規則化の挙動の起源を明確にするために，クラスター間相互作用エネルギーに対する化学的相互作用による寄与および緩和による寄与が遠方まで作用する性質を同定する．これらの解析により，エネルギー論的に適切にクラスター配列を決定づけるクラスター間相互作用の影響範囲および役割を示す．これは Mg–Y 合金において興味深い β' 構造の形成メカニズムに対して洞察を与える．

3.2　解析手法

3.2.1　計算モデル

複数のジグザグ形状のクラスターを含む Mg–Y 相のエネルギー論（energetics）および平衡構造を基底状態における DFT 計算から得る．β' 構造に類したパターンを持つ種々のスーパーセルをモデル化するに当たり，ここでは二つのパラメーター，すなわち hcp-Mg の母相における (1) ジグザグ状クラスターの面間距離 d および (2) クラスターの位相（ジグザグの位相）ϕ に従って配列する．d は周期的に並ぶクラスター間隔の長さであり，ϕ は同位相（IP: In-Phase, 図 3.1(a)）パターンまたは逆位相（AP: Anti-Phase, 図 3.1(b)）パターンに分類される．両パターンとも d の距離を保ちながら同じ形状のジグザグクラスターが一次元的に並ぶものであるが，これらのクラスターは IP パターンにおいては通常に整列しているのに対し，AP パターンでは交互に反転（半位相分シフト）している．なお，Mg_7Y 合金 [80] における元来の β' 構造の配置は，図 3.2(c) に示すように（$(d, \phi) = (2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}, \mathrm{AP})$）と表記される．

ジグザグクラスターを含む系（図 3.2）の全エネルギーを DFT 計算により求めるために，$2a_{\mathrm{Mg}} \times 16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}} \times c_{\mathrm{Mg}}$ の大きさを持ち 128 原子を含む斜方晶系のスーパーセルを用いる．ここで c_{Mg} は hcp-Mg における c 軸方向に沿った基本単位格子の長さである．表 3.1 に本解析において考慮したクラスター配列のリストを示す．なお，d は $\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ から $16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ までの範囲を考慮した．このモデルにおいては，周期境界条件の下では 2 個の Y 原子により一つのジグザグクラスターが構成されている．よって，それぞれのスーパーセル内に存在するクラスターの数（N_{cls}）は $n_{\mathrm{Y}}/2$ となる．なお，n_{Y} はスーパーセル内の Y 原子の数である．ここで，$Mg_{63}Y$ の組成を持つ IP のクラスターパターンは，$[\bar{1}100]$ 軸方向への

Table 3.1: Arrangements of zigzag clusters in the hcp Mg–Y system used for DFT calculations. Each arrangement is defined by an intercluster distance, d, and a zigzag phase, ϕ = IP or AP. Models with superscripts (a)–(f) correspond to the arrangements (a)–(f) in Fig. 3.3. N_{cls} refers to the number of solute clusters in the 128-atom supercell.

Composition	# atoms		Distance	Phase		# clusters
	n_{Mg}	n_{Y}	d	ϕ		N_{cls}
Mg_3Y	96	32	$\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$	IP,	AP$^{(a)}$	16
Mg_7Y	112	16	$2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$	IP$^{(b)}$,	AP$^{(c)}$	8
$Mg_{15}Y$	120	8	$4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$	IP$^{(d)}$,	AP$^{(e)}$	4
$Mg_{31}Y$	124	4	$8\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$	IP,	AP	2
$Mg_{63}Y$	126	2	$16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$	IP$^{(f)}$		1

周期境界条件が課せられている状況でも，Mg 母相において孤立したクラスターを模擬していると想定している．

スーパーセルの全エネルギーは Vienna Ab initio Simulation Package（VASP）[121] に実装されている DFT に基づいて計算する．ここでは，VASP により提供される，PAW 法 [101, 122] に基づく擬ポテンシャルを用いる．本研究において考慮される価電子の配置は Mg に対しては $3s^2$，Y に対しては $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$ を含む．なお，電子の配置は軌道と対応付けられ，磁性を考慮しない元素の場合は，軌道の大きさを示す主量子数（1，2，3，$\cdots$）と軌道の形を示す方位量子数（s 軌道，p 軌道，d 軌道，$\cdots$）を用いて表記される．交換相関関数は Perdew および Wang により開発された PW91 型 [123] の一般化勾配近似（GGA）を用いて記述する．系の形成エネルギーに対する GGA 汎関数の依存性を確認するために，一部の系に対して Perdew，Burke および Ernzerhof により開発された PBE 型 [124] の汎関数を用いた計算を実施し，PW91 型の汎関数との比較を行う．全ての計算において，Brillouin 領域内の積分に対して 20×2×30 の Monkhorst–Pack の k 点メッシュ [125] を用い，平面波のエネルギーカットオフを 346 eV に設定する．零応力の下，0.2 eV の幅に指定した Methfessel–Paxton スメアリング法 [126] を用いて，各原子にかかる力が 3 meV/Å以下になるまでセルの形状，体積および原子位置の構造緩和を実施する．最適化構造の全エネルギーについては Blöch 修正された四面体法 [127] を用いて決定する．

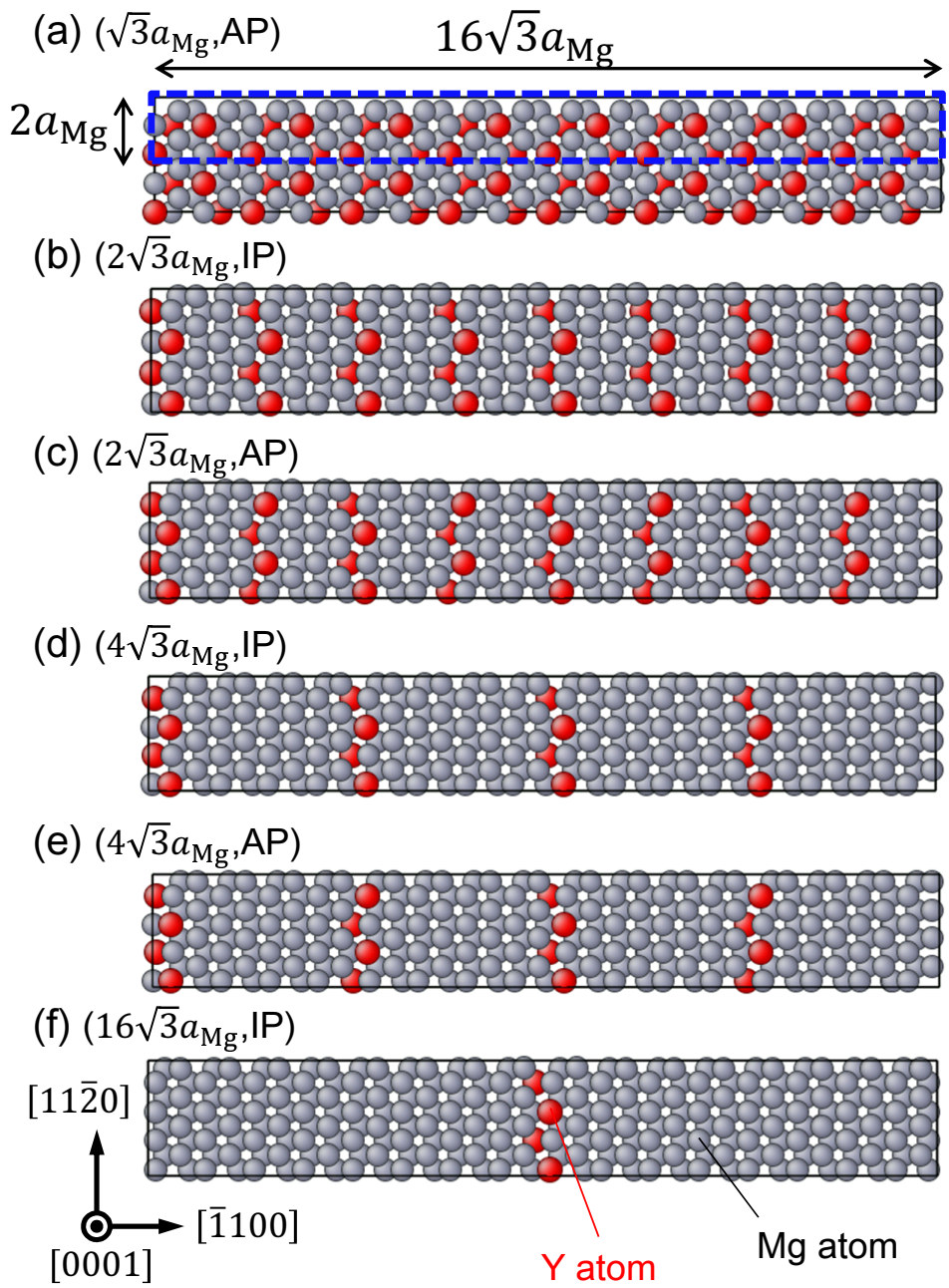

Fig. 3.2: Periodic supercell models for the zigzag-cluster arrangements at intercluster distances ranging from $\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ to $16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$. Gray and red spheres represent Mg and Y atoms, respectively. The arrangements (a)–(f) correspond to the cases labeled in Table 3.1 with the same characters. The dashed rectangle in (a) shows the 128-atom supercell used in the DFT calculations.

3.2.2　形成エネルギーおよびクラスター間相互作用エネルギー

β' 構造に類するクラスター配列を持つ Mg–Y 系の形成エネルギー E_{f} は以下で定義される．

$$E_{\mathrm{f}}(d,\phi) = \frac{1}{n_{\mathrm{Y}}}\left[E^{\text{cls-arr}}(d,\phi) - n_{\mathrm{Mg}}\mu_{\mathrm{Mg}} - n_{\mathrm{Y}}\mu_{\mathrm{Y}}\right] \tag{3.1}$$

ここで，$E^{\text{cls-arr}}$ は (d,ϕ) のクラスター配列を持つセルの全エネルギー，μ_{X} は平衡構造における純 X 元素（X は Mg または Y）の参照エネルギー（hcp 構造の Mg または Y における 1 原子あたりの全エネルギーに相当）である．n_{Mg} および n_{Y} は各セルにおける Mg および Y の原子の個数をそれぞれ表す．また，N_{SC} はスーパーセルにおける原子の総数であり，$N_{\mathrm{SC}} = n_{\mathrm{Mg}} + n_{\mathrm{Y}}$ となる．

クラスター間相互作用エネルギー E_{inter} は以下で定義される．

$$E_{\mathrm{inter}}(d,\phi) \;=\; \frac{1}{n_{\mathrm{Y}}}\left[E^{\text{cls-arr}}(d,\phi) + (N_{\mathrm{cls}}-1)E^{\mathrm{pure}} - N_{\mathrm{cls}}E^{\text{cls-iso}}\right] \tag{3.2}$$

ここで，$E^{\text{cls-iso}}$ はジグザグ状クラスターを一つ含むセル（N_{SC} 原子）の全エネルギー，E^{pure} はクラスターを含まないセル（N_{SC} 原子）の全エネルギーである．N_{cls} は各セルにおける溶質クラスターの数である．Mg 母相内のクラスター間の相互作用（binding）は E_{inter} の値 [120, 128] で定量的に特徴づけることができ，ここで E_{inter} は (d,ϕ) のパターンを持つクラスター配列が形成する際のエネルギー利得（または損失）を意味する．本定義においては E_{inter} の値が負のときに引力的な相互作用となる．E_{f} は系におけるクラスター内およびクラスター間相互作用の双方からの寄与を含んでいるため，E_{f} および E_{inter} の値を比較することにより系全体の安定性に対するこの二つの相互作用の影響を解析することができる．

3.2.3　原子緩和の効果

Mg の原子半径と比較して Y の原子半径は大きいため（Mg および Y の原子半径の経験値はそれぞれ 1.50 および 1.80 Å [129]），Y 原子のクラスターは Y に富んだ領域のみならず Mg 母相全体に渡って顕著な原子ひずみを誘起することがあり得る．系に対するこのような長距離に及ぶ効果は，クラスター間相互作用および結果的に現れるクラスター配列における中距離規則化に対して影響を与える可能性がある．本解析においては，着目するクラスター配列を持つ原子構造に対して構造緩和を施したものと施していないものを比較することで理想的な hcp 構造を基準とした原子の局所変位を計算し，系内のひずみ場を特徴付ける．ここで，基準となる理想構造（未緩和構造）は各原子を hcp 構造の理想位置に固定した状態で，セルの形状および体積を零応力下で最適化することにより得られる．

一方，緩和構造はセルおよび原子に関する全ての自由度を緩和することにより得られる．クラスター間相互作用に対する緩和の効果は様々なクラスター配列 (d, ϕ) における原子の局所変位を解析することにより推測される．

3.3 結果および考察

3.3.1 形成エネルギーの評価

様々なクラスター配位 (d, ϕ) に対する形成エネルギー E_{f} を PW91 汎関数を用いて式 (3.1) に従い計算した．その結果を表 3.2 に示す．ここで，($\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$, IP) のクラスター配列に関しては構造緩和後に面心立方格子を持つ構造に形態変化したため除外した．なお，その他の配列ついては緩和後も hcp 格子を保ち続けた．表 3.2 において，すべての E_{f} は –0.36 から –0.40 eV の範囲で負値を示し，クラスター間距離およびジグザグ位相の変化により最大 0.04 eV 程度の差が現れた．これは，系において Y クラスターが互いに弱いながらも検知できる程度に相互作用していることを示している．クラスター間相互作用の寄与は最大で E_{f} の約 1/10 程度（大よそ 0.04 eV）であることが推測された．

本来の β' 構造に対応する $(2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$, AP) のクラスター配列の E_{f} が，$\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ から $16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ の範囲内において最も低い値を示すことは注目に値する．この事実は，今回採用した DFT 計算を用いた理論的アプローチが，実験的に観察されている β' 構造 [80] を含んだ様々なクラスター配列におけるエネルギー的な序列を識別できることを示している．さらに，クラスター間距離およびジグザグ位相（IP および AP）に関するエネルギーの差も特定可能であることが分かった．

Table 3.2: Formation energies (E_{f}) for the β′-like cluster arrangements with an in-phase (IP) and anti-phase (AP) pattern at an intercluster distance of d in the Mg–Y system.

Distance	E_{f} (eV/solute atom)			
	PW91		PBE	
d	ϕ = IP	ϕ = AP	ϕ = IP	ϕ = AP
$\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$	—	−0.356		
$2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$	−0.379	−0.395	−0.371	−0.388
$4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$	−0.387	−0.367		
$8\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$	−0.377	−0.373		
$16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$	−0.366	—	−0.363	

今回の DFT 計算における GGA 汎関数の影響を確認するため，(2 $\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$, IP), (2 $\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$, AP) および (16 $\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$, IP) のクラスター配列における E_{f} を PBE 汎関数を用いて評価した．その結果を表 3.2 に併記する．得られた E_{f} の値は PW91 汎関数を用いて得られた値と非常によく一致した．更に，式 (3.2) に照らし合わせると，PW91 および PBE 汎関数双方とも $d = 2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ における E_{inter} に対して本質的に同じような結果を与えることが分かる．そこで，以降においては主に PW91 汎関数から得られた値に基づき議論する．

3.3.2 クラスター間相互作用の影響範囲の同定

クラスター間相互作用の有効範囲を推定するため，Mg 母相における原子の局所変位を $[\bar{1}100]$ 方向（すなわち，面状のジグザグクラスターに垂直な方向）に沿って解析した．$d = 8\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ および $d = 16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ におけるクラスター配列に対して，$[\bar{1}100]$ 方向に垂直な各原子層における原子の局所変位の平均値を求めた．その結果を図 3.3 に示す．なお図 3.3 において，$d = 8\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ のクラスター配列についてはグラフの両端に一つずつクラスターが存在している一方で，$d = 16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ のクラスター配列については左端に一つのみ存在していることに留意していただきたい．

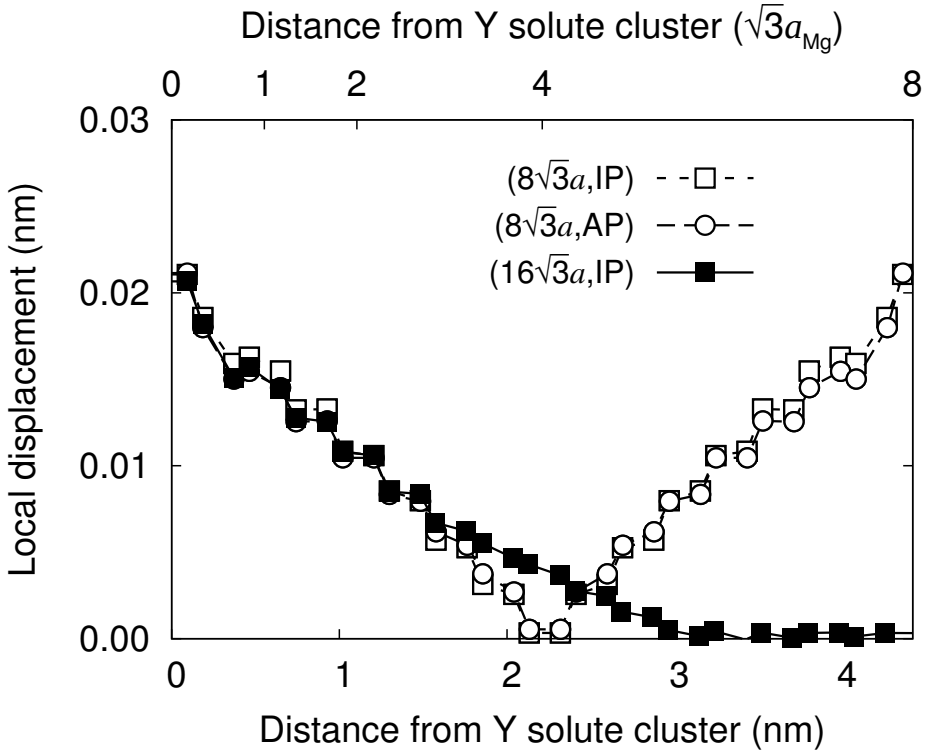

Fig. 3.3: Local displacements of atomic layers from the ideal hcp geometry along the $[\bar{1}100]$ direction, obtained for the cluster arrangements at $d = 8\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ (open symbols) and $16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ (solid squares).

すべての配列パターンにおいて，クラスター近傍での顕著な局所変位が確認できたが，これは Y の原子半径が大きいことに由来する体積膨張ひずみにより誘起されたものである．$d = 16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ のクラスター配列の場合においては，クラスターからの距離が増加するに従い局所変位がなだらかに減少し，約 3 nm の距離において零に収束している．この範囲はクラスター単体が周囲の Mg 母相に及ぼすことのできる領域の最大幅であると考えられる．$d = 8\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ のクラスター配列における局所変位は 1.5 nm までは同様の傾向に従うが，クラスター間距離の中間である $4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ の地点において急速に零に近づく．このことは，$d = 8\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ の間隔で閉じ込められたクラスター同士が互いに干渉していることを示している．なお，この距離の場合，ジグザグ位相の差は局所変位に対して大きな影響を及ぼさなかった．結果として，$(16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}, \mathrm{IP})$ のクラスター配列は式 (3.2) における孤立クラスターの参照状態として妥当であることを示している．

3.3.3 クラスター間相互作用の定量評価

(16 $\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$, IP) の配列を Mg 母相中の孤立クラスターに対する参照状態と見なして，式 (3.2) に従い E_{inter} を計算した．その結果を図 3.4 に示す．図を参照すると，クラスター間距離およびジグザグ位相の双方に依存して，E_{inter} に顕著な差が見られることが分かる．全体的に，E_{inter} は負の値を示し，クラスター間距離が短くなるに従いその大きさ（絶対値）が増す．距離が $4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ 以上離れている場合は AP パターンにおける E_{inter} は IP パターンよりもその絶対値は小さいが，その関係は $d = 2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ において逆転する．更に，最もクラスター間距離が短い $\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ では E_{inter} は正の値へと変化した．

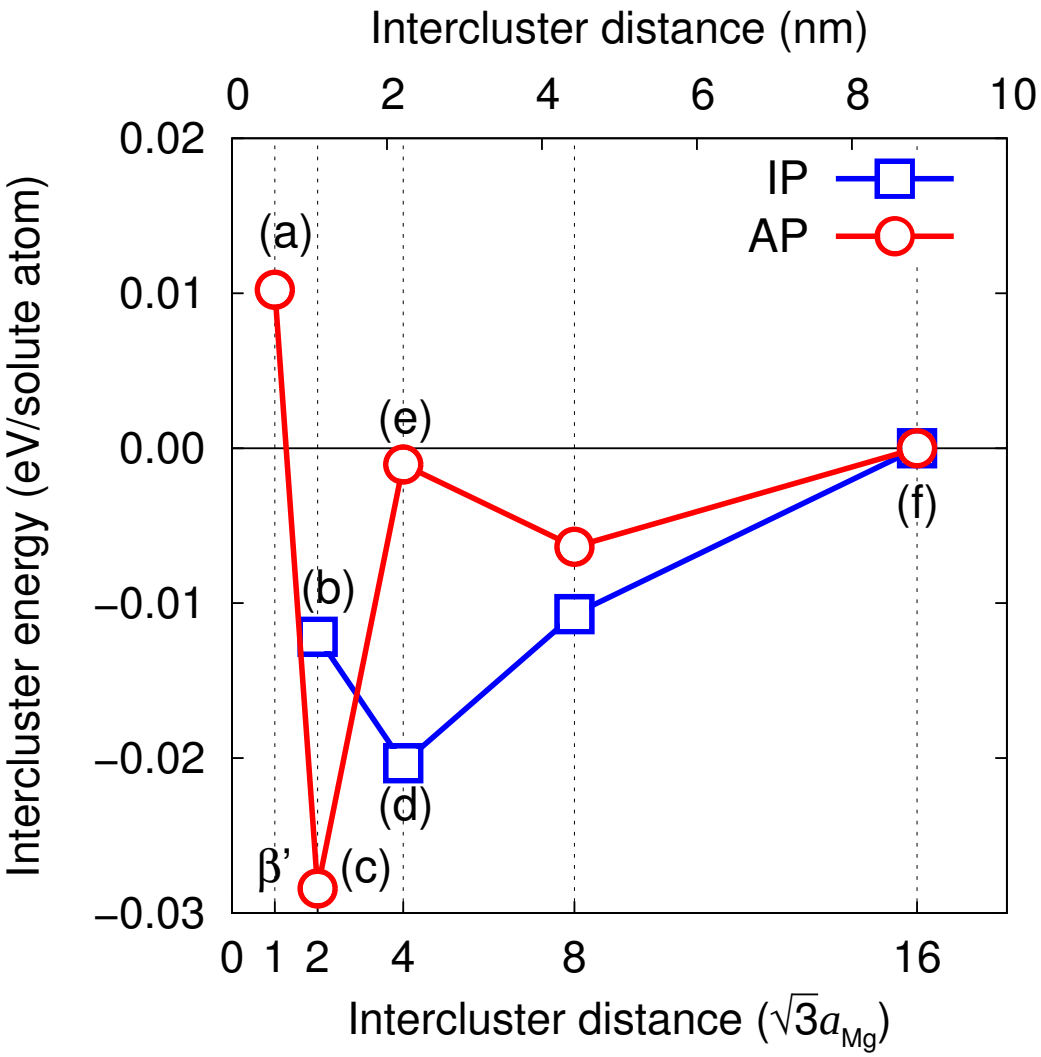

Fig. 3.4: Intercluster interaction energy as a function of distance between the zigzag clusters with an in-phase (IP) and anti-phase (AP) pattern. Plots (a)–(f) correspond to the arrangements (a)–(f) in Fig. 3.2.

クラスター間距離の関数としての E_{inter} は、各位相パターンにおいて二つの極小値を示す．すなわち，$(2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}, \mathrm{AP})$ および $(4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}, \mathrm{IP})$ の配列が極小値に対応する．最も低い E_{inter} を示す $(2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}, \mathrm{AP})$ の配置は β' 構造そのものに対応する一方，その次に低い E_{inter} を示す $(4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}, \mathrm{IP})$ の配置は β' 構造の一部（subset）を成している．結果として，本解析で対象としたジグザグ状の Y クラスターから構成される相の中で $(2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}, \mathrm{AP})$ の配列が最も安定な（最もエネルギーの低い）構造であり，これは実験観察 [80] とも整合する．これらの結果は，E_{inter} によるエネルギー利得がエネルギー的に好ましいジグザグクラスターの配列への変態を導くことを示唆しており，これはクラスターの整列ならびに β' 構造の形成に対して重要な要素であると考えらる．

3.3.4 クラスター間相互作用の分解

合金の配置によるエネルギーを化学的項と緩和項の和として記述することは慣例的に行われており（例えば，参考文献 [130–132]），両項は原子の微視的な配置に依存する．化学的な寄与は配置の自由度，すなわち与えられた配置，与えられた体積において母格子の理想サイト上に異なる原子種を配置する操作に起因する．このような定められた幾何条件下での原子の置換操作による反応では，電荷の移動，混成エネルギーバンドの形成などが許される．一方，緩和項は，原子が平衡位置に向かって不均一に緩和する際のエネルギー利得に起因する．この緩和はセル内の変位とセル外の変形を含む．

この特徴的なクラスター間相互作用の起源を調べるために，以下で定義される緩和エネルギー ΔE_{r} を考えることにより，Y クラスター間の相互作用に対する原子緩和の効果を抽出することを試みた．

$$\Delta E_{\mathrm{r}} = E_{\mathrm{lm}} - E_{\mathrm{ur}} \tag{3.3}$$

ここで E_{ur} および E_{lm} はそれぞれ未緩和構造と緩和構造の全エネルギーを表しており，理想格子位置に原子を固定した場合としない場合に相当する．クラスター間相互作用は以下のように便宜的に化学的および緩和による寄与に分解される．

$$\begin{aligned}
E_{\mathrm{inter}}(d,\phi) &= \frac{1}{n_{\mathrm{Y}}}\left[E_{\mathrm{lm}}(d,\phi) + (N-1)E_{\mathrm{lm}}^{\mathrm{pure}} - NE_{\mathrm{lm}}^{\mathrm{iso}}\right] \\
&= \frac{1}{n_{\mathrm{Y}}}\left[E_{\mathrm{ur}}(d,\phi) + (N-1)E_{\mathrm{ur}}^{\mathrm{pure}} - NE_{\mathrm{ur}}^{\mathrm{iso}}\right] \\
&\quad + \frac{1}{n_{\mathrm{Y}}}\left[\Delta E_{\mathrm{r}}(d,\phi) + (N-1)\Delta E_{\mathrm{r}}^{\mathrm{pure}} - N\Delta E_{\mathrm{r}}^{\mathrm{iso}}\right] \\
&= E_{\mathrm{chem}}(d,\phi) + E_{\mathrm{relax}}(d,\phi)
\end{aligned} \tag{3.4}$$

ここで，E_{chem} および E_{relax} はそれぞれ化学的相互作用エネルギーおよび緩和相互作用エネルギーを意味する．E_{chem} は理想的な格子整合系において，電荷の再構成に由来するクラ

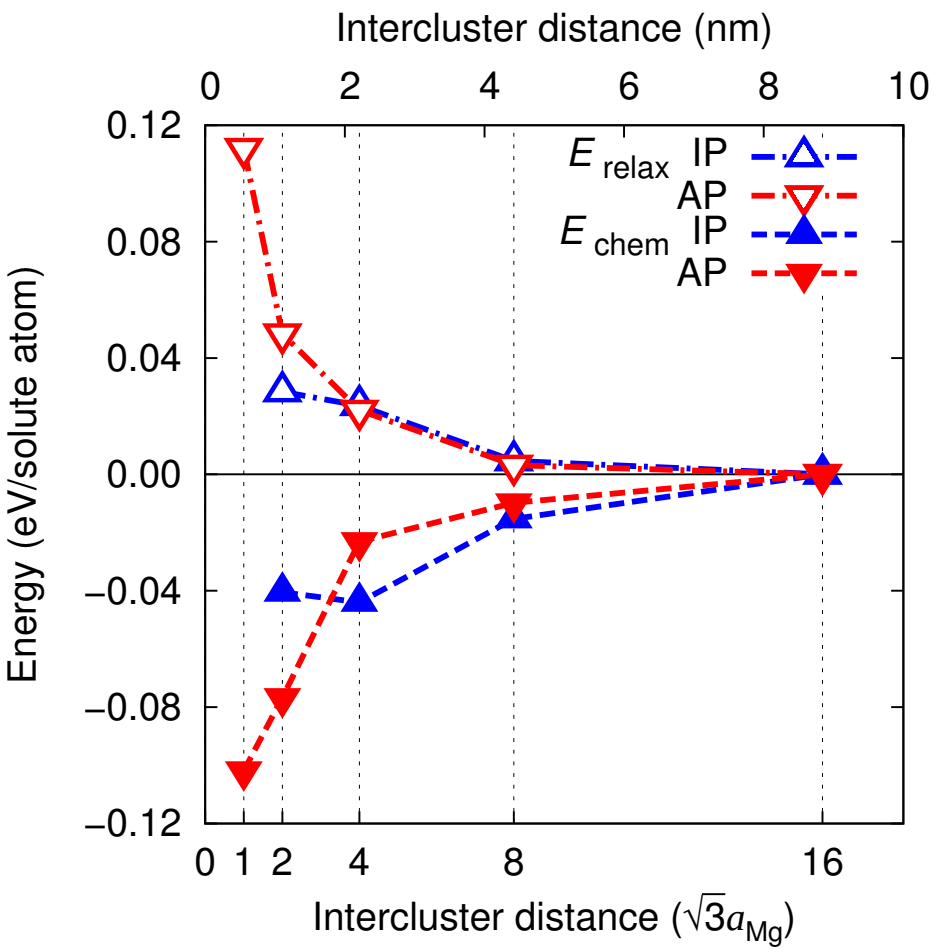

Fig. 3.5: Intercluster interactions decomposed into the relaxation part E_{relax} (open symbols) and chemical part E_{chem} (solid symbols) as a function of intercluster distance for in-phase (IP; triangles) and anti-phase (AP; inverted triangles) patterns.

スター間の化学的な結合（binding）による寄与を表している．一方，E_{relax} は個々のクラスターの緩和挙動における “干渉” に由来する寄与を表している．$E_{\mathrm{lm}}^{\mathrm{pure}}$ は今回の場合 $E_{\mathrm{ur}}^{\mathrm{pure}}$ と同一であるので，$\Delta E_{\mathrm{r}}^{\mathrm{pure}} = 0$ である．

距離の関数としての分解されたクラスター間相互作用を図 3.5 に示す．距離範囲全体に渡って，化学的相互作用および緩和相互作用はそれぞれ引力的および斥力的な性質を有していることが分かる．図 3.5 に示めされているように，E_{chem} は負の値を示し，クラスター間距離が減少するに従い単調に減少する．一方，E_{relax} は正の値を示し，クラスター間距離が減少するに従い単調に増加する．E_{chem} および E_{relax} は，$d = \sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ において符号の異なる最大値を示す．この結果は，引力的な E_{chem} と斥力的な E_{relax} の間の競合が，実際の正味のクラスター間相互作用をもたらし，これが様々なクラスター間距離の中からエネル

ギー的に好ましいものを選択する際に重要な役割を果たす．$d = 2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ における IP および AP パターン間の E_{inter} の逆転が E_{chem} の特徴的なクラスター間距離依存性から決められている点は興味深い．すなわち，$d = 2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ における AP パターンの E_{chem} は IP パターンの E_{chem} よりも明確に小さい．一方，クラスター間距離が $4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ より離れている場合には，IP パターンの E_{chem} の方が AP パターンの E_{chem} よりも小さくなる．

分解後の成分のみならず分解前の元のクラスター間相互作用も長距離におよぶ特性を有しており，これがクラスターの協調的な相互作用をもたらすとともに，約 1.1 nm のクラスター間距離でクラスターが周期配列を形成する際に系のエネルギーを低下させていることは注目に値する．Mg および Mg–Y 合金において，原子間の化学的な相互作用は原子間距離が約 0.65–0.75 nm 以上である場合は典型的に無視できるとみなされる [104, 133]．この距離は Mg–Y 合金の β' 相におけるクラスター間距離の約 60–70%程度に過ぎない．興味深いことに，クラスターの周期配列形成の要因となるクラスター間相互作用は図 3.4 および 3.5 に示されているように ~4.5 nm と数ナノメートルに及び，これは金属における典型的な原子間相互作用の範囲よりも非常に長い．このことは，溶質原子のクラスター化は溶質間相互作用の影響範囲を拡大させ，結果としてクラスター配列の形成を促すことを示唆している．このようなクラスター系における化学的な相互作用をモデル化する際には，相互作用の有効範囲およびエネルギー展開項の次数などに注意を払う必要があるかもしれない．

3.3.5　クラスター間相互作用における化学的効果

$d = 2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ における IP および AP パターン間で E_{chem} の大小が逆転する傾向（クロスオーバー）に対する化学的な効果を詳細に調査するため，孤立クラスター系を参照状態とする $d = 2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ および $d = 4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ におけるジグザグクラスター配列（未緩和構造）における差電荷密度を解析した．VESTA コード [134] を用いて得られた差電荷密度の等値面を図 3.4 に示す．$d = 4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ における AP および IP パターンに対する等値面は Y クラスターの周辺のみで変化が確認できる一方で，$d = 2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ における等値面はクラスター周辺のみならずクラスター間の hcp-Mg 領域に渡って明確な電荷の再構成が生じていることを示唆している．特に AP パターンの場合，電荷のネットワークがクラスター間の Mg 領域において発達していることが分かる．電子構造におけるこれらの定性的な差異は Mg

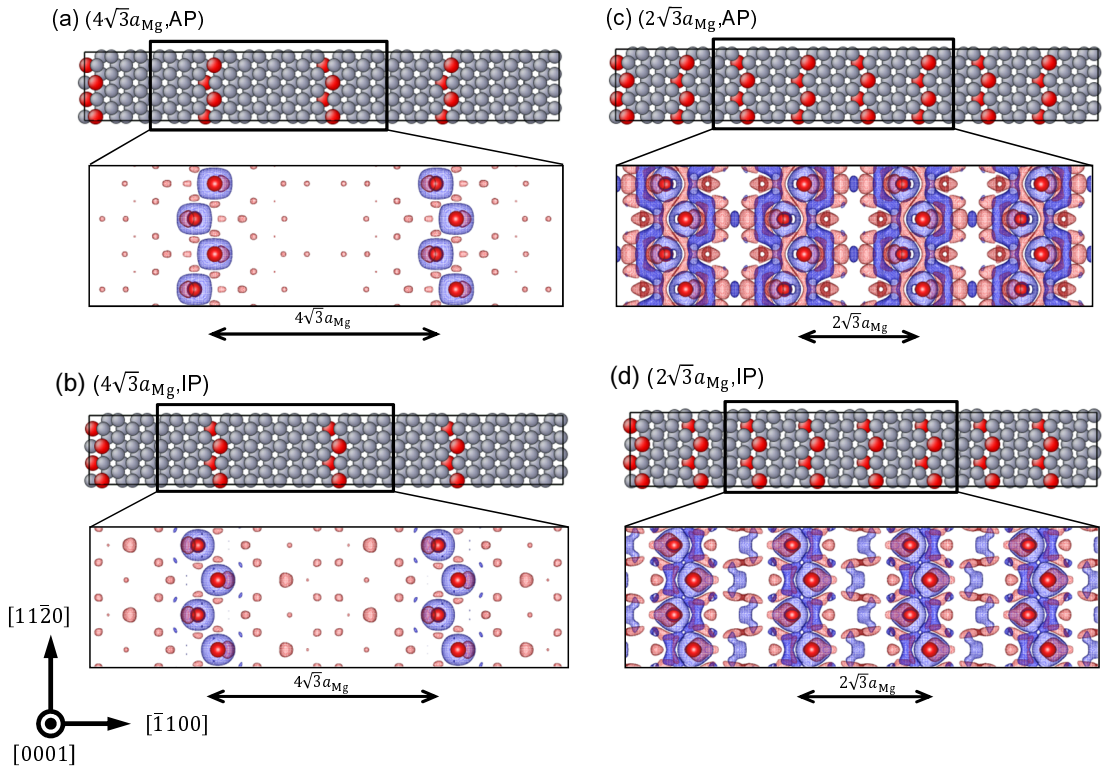

Fig. 3.6: Atomic configurations (upper panels) and isosurfaces of difference charge densities (lower panels) of unrelaxed zigzag cluster arrangements projected on the (0001) plane: (a) $(d, \phi) = (4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}, \mathrm{AP})$, (b) $(d, \phi) = (4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}, \mathrm{IP})$, (c) $(d, \phi) = (2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}, \mathrm{AP})$, and (d) $(d, \phi) = (2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}, \mathrm{IP})$. Gray and red spheres indicate Mg and Y atoms, respectively, while only Y atoms are displayed as spheres in the isosurfaces. Red and blue surfaces represent positive and negative densities (i.e., 0.0001 and −0.0001), respectively, based on the reference state of an isolated cluster system.

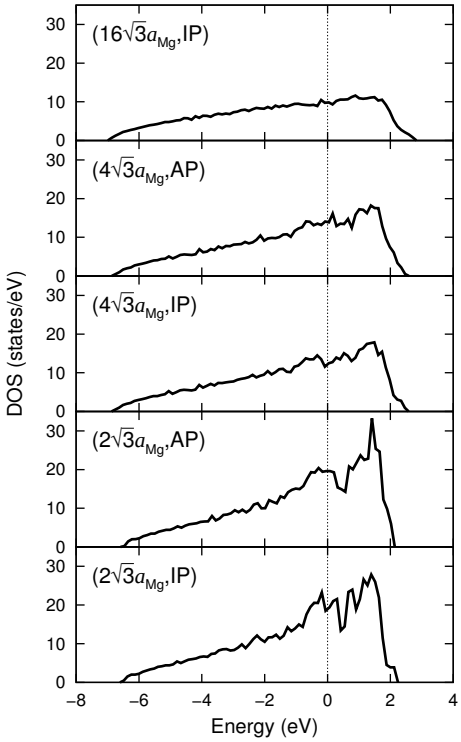

Fig. 3.7: Total densities of state per unit volume for the cluster arrangements at $d = 16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$, $4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$, and $2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ with the Fermi level defined at 0 eV.

領域を介したクラスター間に化学的な束縛（binding）が存在していることを示唆しており，この束縛が $d = 2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ におけるジグザグ位相についての E_{chem} のクロスオーバーに影響を与えていると思われる．

この系におけるクラスター間の化学的相互作用の特性を電荷密度に関する観点のみならず，電子状態の観点から確かめるために，$d = 16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$，$d = 4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ および $d = 2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ でのクラスター配列に対して全状態密度（TDOS: Total Densities Of State）を計算した（図 3.7）．TDOS はスーパーセル内に含まれるすべての原子における系全体の電子状態の分布を表す．加えて，Y 原子の s, p および d 電子に対する部分状態密度（PDOS: Partial DOS）を図 3.8 に示す．PDOS はスーパーセル内の各元素ごとの電子状態の分布を表す．これらの図から，Y 濃度の増加（クラスター間距離の減少）に伴い，Fermi 準位以上の状態数が増加する傾向を示すなどの，TDOS のプロファイルにおいて段階的な変化が生じることが確認できた．図 3.8 における Y の PDOS から，TDOS における変化は Y の d 電子の寄与に主に由来するとみなせる．なお，クラスター間距離を変化させても Y の PDOS には明確な差は確認されなかった．

局所的な各原子の電子状態における変化に着目するために，二種類の Mg 原子のサイ

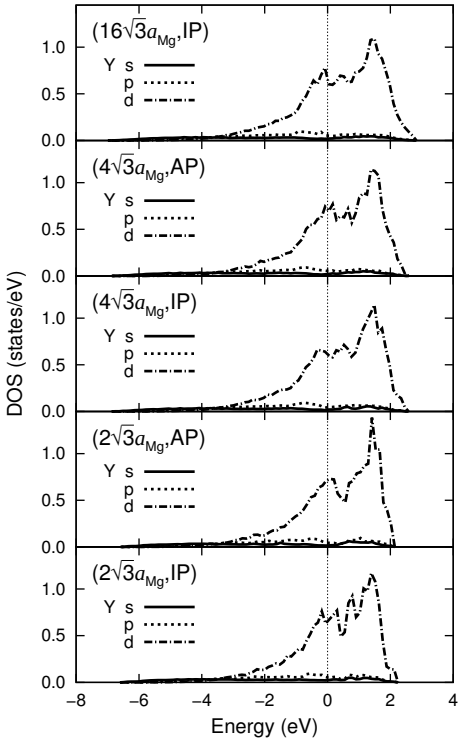

Fig. 3.8: Partial densities of state for the Y atoms (per atom) in the cluster arrangements at $d = 16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$, $4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$, and $2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ with the Fermi level defined at 0 eV.

ト，すなわち Y クラスターに隣接するサイト [図 3.9(a) における A] および隣り合うクラスターの中間に位置するサイト [図 3.9(a) における M]，における局所状態密度（LDOS: Local DOS）を計算した．LDOS はスーパーセル内の各位置における原子ごとの電子状態の分布を表す．これはクラスター内およびクラスター間の相互作用との関連性を検討することを目的としている．図 3.9 に示されているように，A サイトにおける Mg 原子の LDOS は純 Mg の LDOS とは明らかに異なっていた．ここで，Fermi 準位より上の状態の数が減少する一方で，−3 eV 付近における s 状態および −0.5 eV 付近における p 状態の存在がはっきりとなる．このような LDOS における差はすべてのクラスター配列において同様にみられた．これはクラスター内の短範囲の Y–Y 間の束縛が，Y 原子の軌道の混成を幾分伴いながらも，主に Y 原子に隣接した Mg 原子の周辺における電荷の再分配により誘起されることを示唆している．また，M サイトにおける Mg 原子に対する LDOS の特徴的な変化が観察された．$d = 16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ でのクラスター配列に対する LDOS は純 Mg の LDOS とほぼ同一である．しかしながら，特に $d = 2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ における配列においては，1.5 eV 付近にピークをが生じるのと同時に，Fermi 準位より上の状態の幅が減少した．加えて，クラスター間距離が減少するのに伴い，Fermi 準位における s 状態の数は減少する傾向にあ

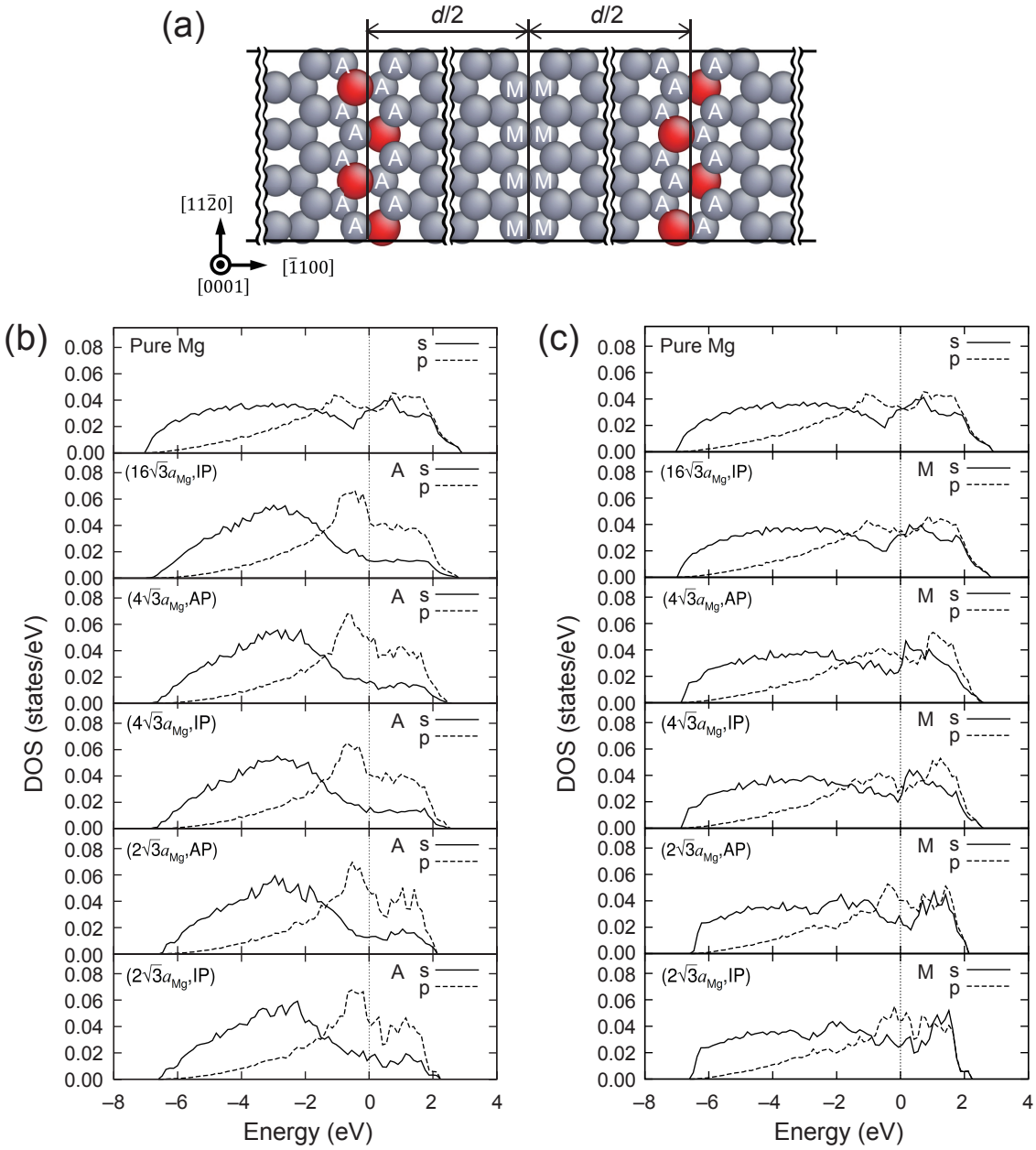

Fig. 3.9: Local densities of state for the Mg atoms in the cluster arrangements at $d = 16\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$, $4\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$, and $2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$: (a) Schematic of two types of sites for Mg atoms, i.e., adjacent to the Y clusters and in the middle of two neighboring clusters in the matrix, which are labeled “A” and “M”, respectively. (b, c) Local densities of state for the Mg atoms (per atom) at the (b) A and (c) M sites. The results for pure Mg are also shown for comparison. The horizontal axis indicates the energy relative to the Fermi energy.

る．これは M サイトにある Mg 原子が Y クラスターの化学的な効果により確かに影響され，系内のクラスター間相互作用に対して寄与を及ぼすことを示唆している．

3.3.6 クラスターの規則化を伴う β' 構造の形成メカニズム

平衡状態でのバルク構造における単体の Mg および Y を参照状態としている E_f は，以下の三つのにエネルギーの寄与から構成されている．

(i) hcp-Mg 中への Y 原子の固溶.

(ii) Y 原子のジグザグ形状への規則化.

(iii) Y クラスターの周期的な整列.

これら (i), (ii) および (iii) の三種類のエネルギーの寄与は固溶エネルギー E_s, クラスター内エネルギー E_{intra} およびクラスター間エネルギー E_{inter} にそれぞれ対応し，$E_f = E_s + E_{intra} + E_{inter}$ である．

本解析において，Mg 中の Y 原子 1 個当たりの E_s は $E_s = E(\mathrm{Mg}_{n_{\mathrm{Mg}}}\mathrm{Y}_1) - n_{\mathrm{Mg}}\mu_{\mathrm{Mg}} - \mu_{\mathrm{Y}}$ で定義され，この値は –0.10 eV と評価された．このことから，E_{intra} は本系に対しては溶質原子 1 個あたり –0.27 eV のオーダーであることが分かった．また，図 3.4 に示されているように，E_{inter} の寄与は E_{intra} の値の約 1/10 であることが推定された．以上のことから，E_{intra} は相対的に大きな割合を占めるため，クラスター配列の熱力学的安定性における最も支配的な因子であることが考えられる．これはクラスター内部の Y–Y 間の束縛の強さ（先行研究 [120] において hcp-Mg における 2NN および 3NN の Y–Y 対の束縛エネルギーはそれぞれ –0.16 および –0.08 eV と求められている.）および結果的に生じる短範囲の規則化の特性を反映している．これらの結果は β' 析出構造の形成時において，まず初めに影響の強いクラスター内相互作用により短範囲の規則化（クラスター化）が進行し，その次にジグザグ状の短範囲規則化が生じた領域において程度の弱いクラスター間相互作用により複数の Y クラスターにおける中距離の規則化（クラスターの整列）がゆっくりと確立されるということを示唆している．なお，この一連の過程において，系の全エネルギーが減少するようにエネルギー的に好ましい配置が探索され続ける．

このような描像は Mg–RE（ここでの RE は Y および Gd）系に対する HAADF-STEM を用いたイメージングによる実験的報告 [8, 80–82, 119] と一致する．473 K での Mg–RE 二元合金の時効過程に関する実験結果は，ジグザグクラスター配列で構成される β' 相の出現は $D0_{19}$ に類似した部分規則構造を含む β'' 相の出現に比べて非常に遅いため，β' 相は β'' 相よりも熱力学的に安定であることを示唆している．ここで，($\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$, AP) の配列に相当する “完全に規則化した” $D0_{19}$ 型の結晶構造は，実際の Mg–RE 合金中に析出する β'' 相においては観察されず，その代わりに β' に類似した直線のジグザグパターンと $D0_{19}$ に類似した局所的な六角形のパターンの二種類の特徴的な局所的なクラスターが [0001] 方

向に沿って観察されることは注目に値する [81,82]．これらパターンは両方とも 2NN および 3NN の RE–RE 対から成る．このような β'' 相における二種類の短範囲規則化の共存は，RE–RE 対に関するクラスター内相互作用が主要な役割を果たすことで，RE 原子が規則化した結果であると解釈できる [120]．その次の段階として，$D0_{19}$ 構造と比べて β' 構造の方が形成エネルギーが低いことに反映されて，時効の経過に伴い直線状のジグザグパターンが六角形のパターンを淘汰して支配的になると考えられる．この事実は β' 相への変態は，例えば本解析において特徴付けられたクラスター間相互作用のような弱い相互作用により，緩やかな形で生じることを示唆している．

今回注目した Mg–Y 系と同様の，クラスター化において特定の距離スケールを持った規則化の傾向は，Cu–Au, Au–Ni などの他の合金系においても観察されている [132,135,136]．このことは典型的に短範囲の化学的相互作用と長範囲の緩和相互作用の間の競合が，異なる原子半径差を持つ元素を含む系における共通したメカニズムとして，析出相の挙動において鍵となる役割を果たしていることを示唆している．このような競合する相互作用を持つ系が，多成分の超格子構造に向けて自己組織化する能力を内在していることは興味深い．

本研究においては，原子の拡散，溶質原子の偏析およびクラスター化に関する速度論の効果は考慮されておらず，速度論的に好ましい形成過程については同定されていない．系の詳細な状態変化に関する解析は将来的な課題である．例えば，不純物の拡散に対する最小エネルギー経路およびその鞍点に置けるエネルギーを解析する DFT 計算に基づく理論的アプローチ [13,137] を活用することにより，Mg における溶質原子の拡散係数を推測することや空孔・溶質複合体の形成・移動速度をモデル化することが可能になると考えらる．このような研究に対する取り組みは Mg–RE 系における我々の理解を深め，Mg–RE 合金における局所的な原子の規則化を支配する組織化原理に対して更なる知見を与えると考える．

3.4　結言

本解析では Mg–Y 合金においてジグザグ状の Y クラスターが特徴的に周期配列している β' 析出相の形成に関する支配因子を調査した．そのために，様々な距離におけるジグザグクラスター間の相互作用エネルギーに関して，基底状態における DFT 計算を用いて定量的な分析を実施した．結果から，Mg–Y 合金におけるクラスター配列に対する形成エネルギーは，引力的な化学的相互作用と斥力的な緩和相互作用の間の競合に起因した長範囲に及ぶクラスター間相互作用により明確に影響を受けることが示唆された．このクラスター間相互作用がクラスター配列のエネルギー的に好ましい形態を決定付けており，これは実験による観察事実とも一致した．結果として，観察されている β' 析出物の結晶構造に対応する，クラスター間距離 $2\sqrt{3}a_{\mathrm{Mg}}$ の逆位相パターンにおけるジグザグクラスターの周期配列が最もエネルギーの低い配置として位置付けられた．更に，Y に富んだ短範囲規則パターンにおける周期配列の形成過程において，ジグザグ形状クラスターが弱いながらも長距離にまで及ぶクラスター間相互作用を介して緩やかに時間をかけて整列する描像を提案した．これは Mg–Y 合金中の β' 相における中距離秩序が発達する際の根底にある機構であると考える．

第4章　積層欠陥が介在するMg結晶の塑性変形機構に関する解析

4.1　緒言

マグネシウム（Mg）合金は次世代の軽量構造材料として注目されている一方，その結晶構造が六方最密（hcp）構造であることに起因して室温での塑性加工性が悪く，より広範な利用に際してその改善が求められている [7, 43, 46, 66]．塑性加工性が悪いことの要因として等方的な変形を可能とするための独立した変形モードが不足していることが挙げられている．Mg 合金において主に観察される変形モードは $\langle a \rangle$ 転位および $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動である [50, 138]．特定の Mg 合金および条件によっては $\{10\bar{1}1\}$ 双晶が観察されている [9, 51]．Mg の変形過程において特に底面 $\langle a \rangle$ 転位によるすべり機構が支配的であり，hcp 構造における c 軸方向へのすべり変形が困難であるため，その代替として双晶変形が生じると考えられている [35, 36].

このような中で，希土類元素の一つであるイットリウム（Y）を Mg に少量添加することにより，室温において強度を保ちながら顕著に延性が向上する現象が報告されている [9, 10, 25, 139]．この合金では，添加元素の影響により c 軸成分を含む変形モードが活動するようになると考えられている．特に，Y の添加によって形成が促進された I_1 型積層欠陥（SF）が介在することにより，新たな塑性変形機構が発現することが指摘されている [25, 31]．I_1-SF はその端部（境界）が c 軸方向の転位成分を持つ不動欠陥 [14, 28, 140] であるが，応力が加わることにより形態が変化し，非底面方向に対して新たな欠陥を放出・生成する可能性がある．そのため，Mg 合金のマクロな力学特性をデザインするために，Y 添加による Mg 結晶の力学特性の変化と，I_1-SF の導入による変形機構の変化との関連を詳細に理解することが必要とされている．

Y の添加によって I_1-SF の形成が促進されることについては，変形試験前の Mg–Y 合金の試料中において I_1-SF が多数観測されている事実 [25] に加えて，密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いた解析によりエネルギー論的にその傾向が確認されている [25]. Sandlöbes らの研究グループおよび Agnew らの研究グループはこの I_1-SF が $\langle c + a \rangle$ 転位の転位源となることで，延性の向上に寄与するという機構を提案している [9, 25, 29, 31].

$\langle c+a \rangle$ 転位は文字通り c 軸成分を含むすべり変形を担い，多結晶材において等方的な変形が進行するために必要とされる 5 つの独立したすべり系を確保するために不可欠な変形モードである [9, 31].

実験において主に活動が指摘されている $\langle c+a \rangle$ 転位のすべり系は二次錐面における $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$ である．ここで，hcp-Mg 結晶における $\langle c+a \rangle$ 転位の活動は古くから指摘されている一方で，その形態に関しては不明な点が多かった．近年，Wu らは第一原理計算に基づき評価した $\langle c+a \rangle$ 転位の転位芯構造を再現できる原子間ポテンシャル [108] を開発し，更に本ポテンシャルを用いた古典分子動力学解析により，$\langle c+a \rangle$ 転位の形態は二次錐面に垂直な方向に掛かる応力の大きさに依存して変化することを示した [141]．このような形態の変化機構が存在することは，$\langle c+a \rangle$ 転位の分解の形態が応力に依存して多様に変化し，単一の転位の移動・反応の様式のみでは議論できないことを示している．加えて，二次錐面に沿った $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 方向にせん断応力を印加する際には，$\langle c+a \rangle$ 転位の形態ならびにせん断を印加する方向（圧縮または引張）に依存して臨界せん断応力に顕著な差が現れることが指摘されている [141]．このように，$\langle c+a \rangle$ 転位は Mg の塑性変形において詳細に理解すべき重要な非底面すべり機構の一つとして注目されている．

一方，変形双晶は自身が c 軸成分を含む欠陥であると同時に，局所的に結晶方位が変化することでひずみを緩和するとともに新たな結晶粒界（双晶境界）を生じさせる変形モードである．また，従来の Mg 合金において観察されている $\{10\bar{1}1\}$ 双晶および $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみならず，近年では Mg–Y 合金 [56]，Mg–Gd–Al 合金 [77] および WE 合金 [54] において，一般的ではない $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が観察されている．$\{10\bar{1}1\}$ 双晶および $\{10\bar{1}2\}$ 双晶は $[11\bar{2}0]$ 軸を対称軸とした双晶系 [142] であるが，$\{11\bar{2}1\}$ 双晶は $[1\bar{1}00]$ 軸を対称軸とする双晶系である [143]．そのため $\{11\bar{2}1\}$ 双晶面は格子定数 c の間隔で（c 軸方向に 2 層周期で）底面 $\langle a \rangle$ 転位の刃状成分を有しており [55, 144]，転位壁として粒内を移動してきた底面 $\langle a \rangle$ 転位への障害となることが考えられる．さらに，$\{11\bar{2}1\}$ 双晶はグライド機構が支配的となり [144, 145]，格子がシャッフリングする必要のない唯一の双晶として，特徴的な形成機構を有する．この特異な $\{11\bar{2}1\}$ 双晶に関してはまだ実験観察の例が少ないものの，他の変形モードが抑制された環境下における，塑性変形を担う双晶系の一つとして注目されつつある．

Mg 結晶における強度および延性の向上に関する塑性変形機構を理解するためには，底面すべり・非底面すべりおよび双晶変形に関する活動の様態とその序列を評価することが重要となる [37, 146–148]．そこで本研究では，Mg–Y 合金において特徴的に見られる延性の非線形的な変化の要因を理解するために，c 軸成分を含む I_1-SF が介在する変形モード

を原子間ポテンシャルに基づく古典分子動力学法を用いて原子レベルから調査する．そのために，I_1-SF が内部に導入された Mg 結晶に対して底面に沿った $\langle a \rangle$ 方向へのせん断変形を加え，積層欠陥が介在することで生じ得る変形モードを明らかにする．

4.2 I_1-SF を含む Mg 結晶のせん断変形解析

4.2.1 解析モデル

本解析では I_1 型積層欠陥（I_1-SF）を含む純 Mg の原子モデルを用いる（図 4.1）．I_1-SF は hcp 構造における c 軸方向の積層周期（$\cdots$ABABABAB$\cdots$）において，面心立方（fcc）構造層が一層分導入された欠陥（$\cdots$ABA**B**CBCB$\cdots$）である [14,28,140]．I_1-SF の明確な形成機構は明らかになっていないが，本解析では Berghezan らの研究 [149] を参考にして原子モデルを作成する．また，I_1-SF 領域の形態を単純化するために $[11\bar{2}0]$ 方向のみに境界線を持つ二次元の I_1-SF を含むモデルを作成する．以下，モデルの作成手順を示す．1) ある一層の領域に存在する原子を取り除き空隙を設ける．2) 空隙が埋まるようにその上下に位置する原子をそれぞれ c 軸方向にずらす．3) 空隙よりも上側に位置する原子に対して Shockley 部分転位に相当する変位を与える．4) 原子間ポテンシャルに基づく構造最適化により I_1-SF を作成する．この過程により得られたモデル例を図 4.1(b,c) に示す．図 4.1(c) より積層周期が I_1-SF となっていることが確認できる．

本研究では $31.2 \times 3.3 \times 31.1$ nm^3 のサイズの原子モデルを用い，図 4.1(a) に示すように，y 方向が欠陥端部の境界線と平行に，z 方向が [0001] 方向と平行になるように設定した．また，x および y 方向と垂直な面に対し周期境界条件を適用し，x-y 面を自由表面とした．このようなバルクモデルに対し，約 9 nm 幅の I_1-SF を導入した．I_1-SF の作成過程では $[1\bar{1}00]$ 方向の部分転位に相当する変位を与えているため，I_1-SF の境界は $1/6\langle 2\bar{2}03 \rangle$ の成分を有する．

4.2.2 分子動力学解析

本解析では積層欠陥が介在する塑性変形の挙動を評価するために原子間ポテンシャルを用いた分子動力学解析を行う．計算コードとして Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator（LAMMPS）[103] を用いる．Mg の原子間ポテンシャルとして，Sun らにより開発された原子埋め込み法（EAM）形式 [104]，および Wu らにより開発された修正原子埋め込み法（MEAM）形式 [108] のポテンシャル関数を用いる．有限温度における解析は，その温度における格子定数に対応する計算セルを使用するとともに，原子の初期速度を正規分布に基づき生成する．温度を一定に保つために Nosé-Hoover 法 [150,151] による温度制御を行う．なお，1 時間ステップを 1 fs とする．

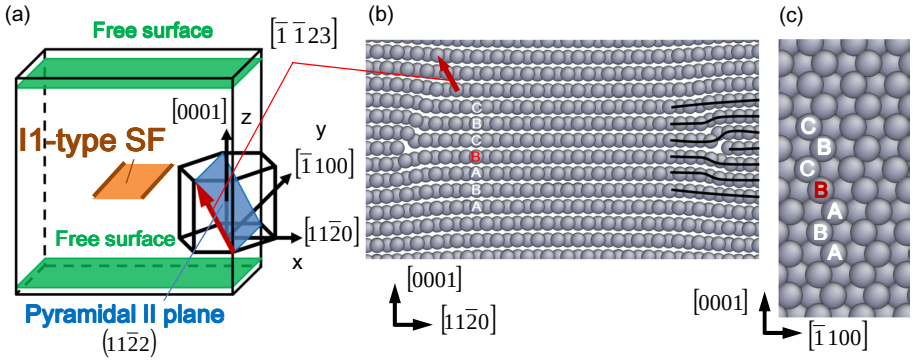

Fig. 4.1: (a) Schematic of analytical model containing an I_1-type stacking fault (SF) and (b,c) its atomic arrangement.

I_1-SF を含むモデルにせん断変形を加える際は，自由表面の上部および下部から約 1.0 nm の領域に含まれる原子に対して外力を与える．応力は領域内の各原子に与えた力の合計を面積（$l_x \times l_y$）で除したものとして定義する．なお，l_x および l_y はそれぞれ x 軸および y 軸方向のセルの長さである．応力を負荷する前に，熱平衡状態を得るためにモデルを 20 ps 間定温で保持する．その後，10 ps の時間幅で 10 MPa 刻みに段階的に応力を増加させる．この時，非底面成分を含む欠陥が活動し始めた応力を臨界せん断応力（CSS）と定義する．

本解析においては 300 K における解析と併せて，原子振動の影響を除いた極低温（1 K）での解析を行う．可視化ソフトとして AtomEye [152] を用い，原子の可視化手法の一つとして配位数に基づく色分けを行う．この可視化手法では，各原子について，定められたカットオフ距離内の原子数を配位数と定義する．配位数が 10, 11, 12 および 13 の場合，それぞれ緑, ピンク, 黄および青色で原子を表示する．なお本研究では Mg に対するカットオフを 3.62 Å と設定する．最密な構造（hcp および fcc 構造）における配位数は幾何学的に 12 であるため，それ以外の配位数を持つ原子が構成する領域を結晶中の欠陥として分類する．

4.2.3　解析結果

まず，I_1-SF を含む Mg 結晶モデルに対して，底面に沿った $\langle a \rangle$ 方向（$[11\bar{2}0]$ 方向）にせん断変形を施した結果を示す．Sun のポテンシャルを用いた結果を図 4.2–4.5 に，Wu のポテンシャルを用いた結果を図 4.6–4.8 にそれぞれ示す．

すべての条件において，非底面転位の活動をきっかけとして，変形双晶が積層欠陥の端部（境界）から生成することが示唆された．解析結果について結晶方位関係を調べたところ，非底面転位は $\{11\bar{2}2\}$ 面上の転位，変形双晶については $\{11\bar{2}1\}$ 双晶であることが示唆された．

更に，1 K ならびに 300 K の温度条件における結果において，I_1-SF の端を起点として，底面部分転位が放出される挙動が確認できた（図 4.2(b), 図 4.3(b), 図 4.6(b), 図 4.7(b)）．なお，300 K におけるモデル全体に結晶の乱れを示す黄色以外に色付けされた原子が確認されるが，これは熱振動による影響によるもので欠陥ではない．

双晶が形成する際の応力は温度およびポテンシャル関数に依存した．負荷応力を上昇させるとともに，$\{11\bar{2}1\}$ 双晶の核が形成されたが（図 4.2(b), 図 4.4(b), 図 4.6(b), 図 4.7(b)），この時の負荷応力を底面上の $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に分解した成分を臨界せん断応力（CSS）と定義する．なお，部分転位が放出され，Burgers ベクトルの成分が保存しない変形が起きた際に双晶の核が形成されると考える．その結果を表 4.1 に示す．CSS は Wu ポテンシャルの方が Sun ポテンシャルの約 1.0~2.5 倍の値となったが，双方のポテンシャルにおいて温度上昇に伴い CSS が低下する傾向が確認できた．1 K においては，核の成長の直前に（同一の負荷応力において）部分転位が放出した一方，300 K においては，それぞれの挙動が確認される負荷応力に差があることが分かった．Wu ポテンシャルを用いた 1 K における結果以外では，$\{11\bar{2}1\}$ 双晶が表面に達し，自由表面にステップが形成された（図 4.3, 図 4.5, 図 4.8）．さらに，せん断応力を負荷し続けると，初期に双晶が成長した方向とは逆方向に，双晶が成長し始める挙動が確認できた．その後も応力を負荷し続けると，双晶粒が成長することが分かった．

Table 4.1: Critical shear stress (CSS) along the $[11\bar{2}0]$ direction on the basal plane.

Potential-type	CSS at 1 K (MPa)	CSS at 300 K (MPa)
Sun	380	330
Wu	950	330

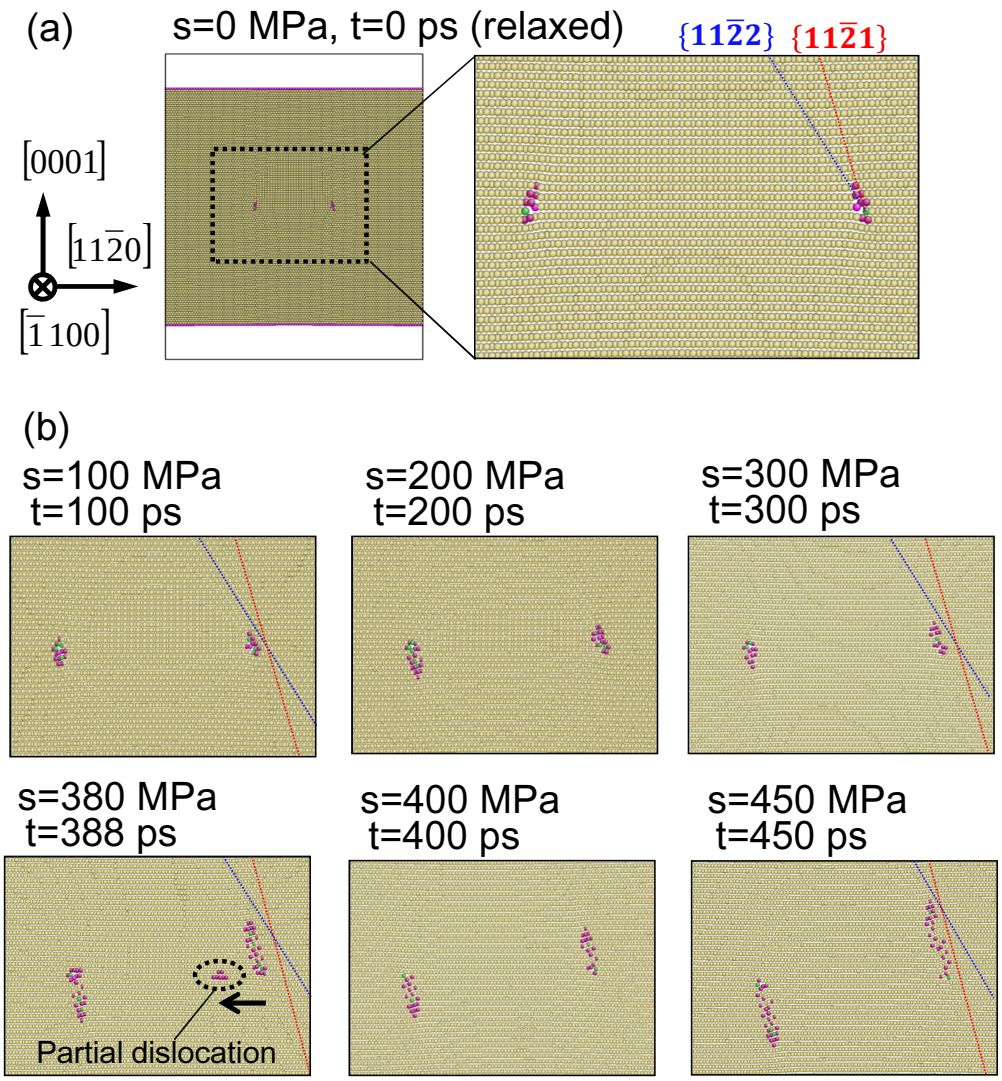

Fig. 4.2: (a) Atomic structure of Mg crystal with I_1-SF and (b) the MD results of the transformation process of I_1-SF region for the potential of Sun *et al*. at 1 K.

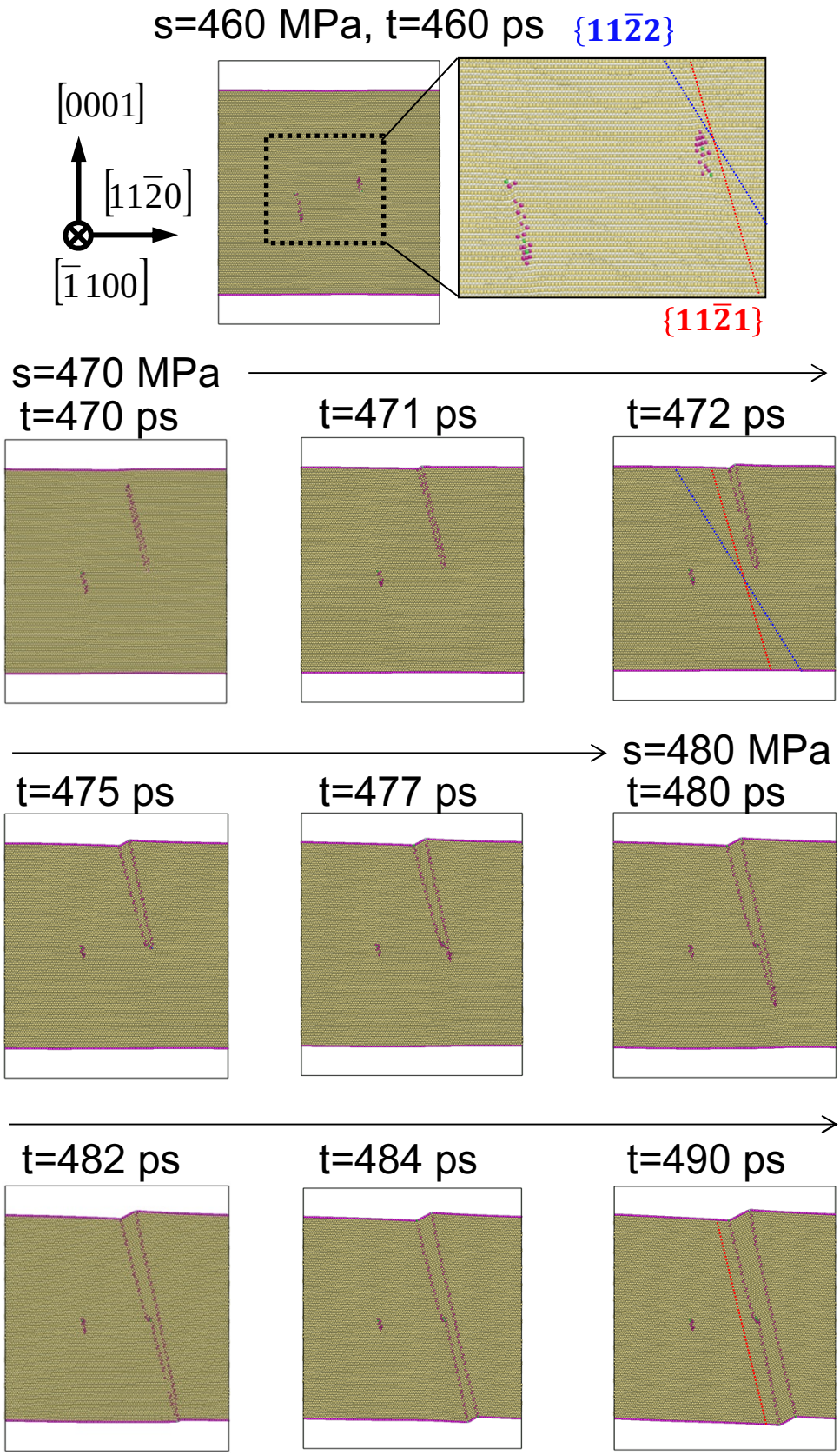

Fig. 4.3: MD results of the nucleation process of {11$\bar{2}$1} twins for the potential of Sun *et al*. at 1 K.

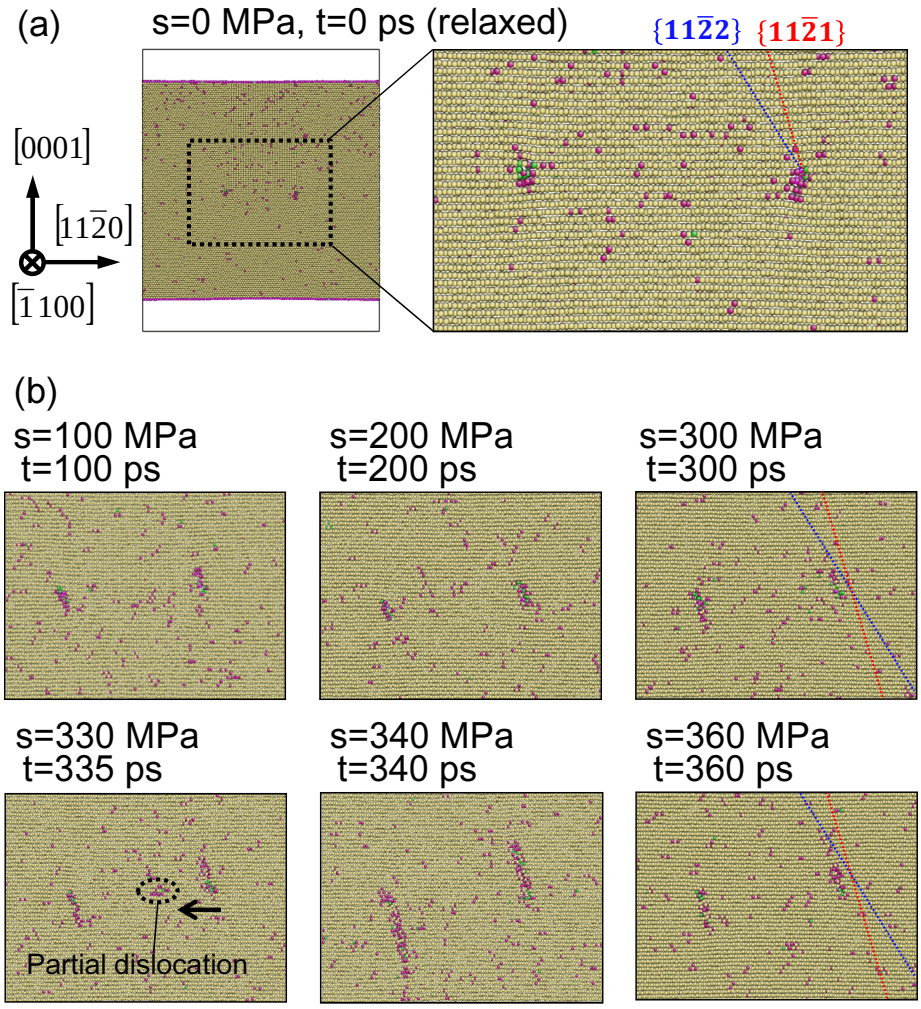

Fig. 4.4: (a) Atomic structure of Mg crystal with I_1-SF and (b) the MD results of the transformation process of I_1-SF region for the potential of Sun *et al*. at 300 K.

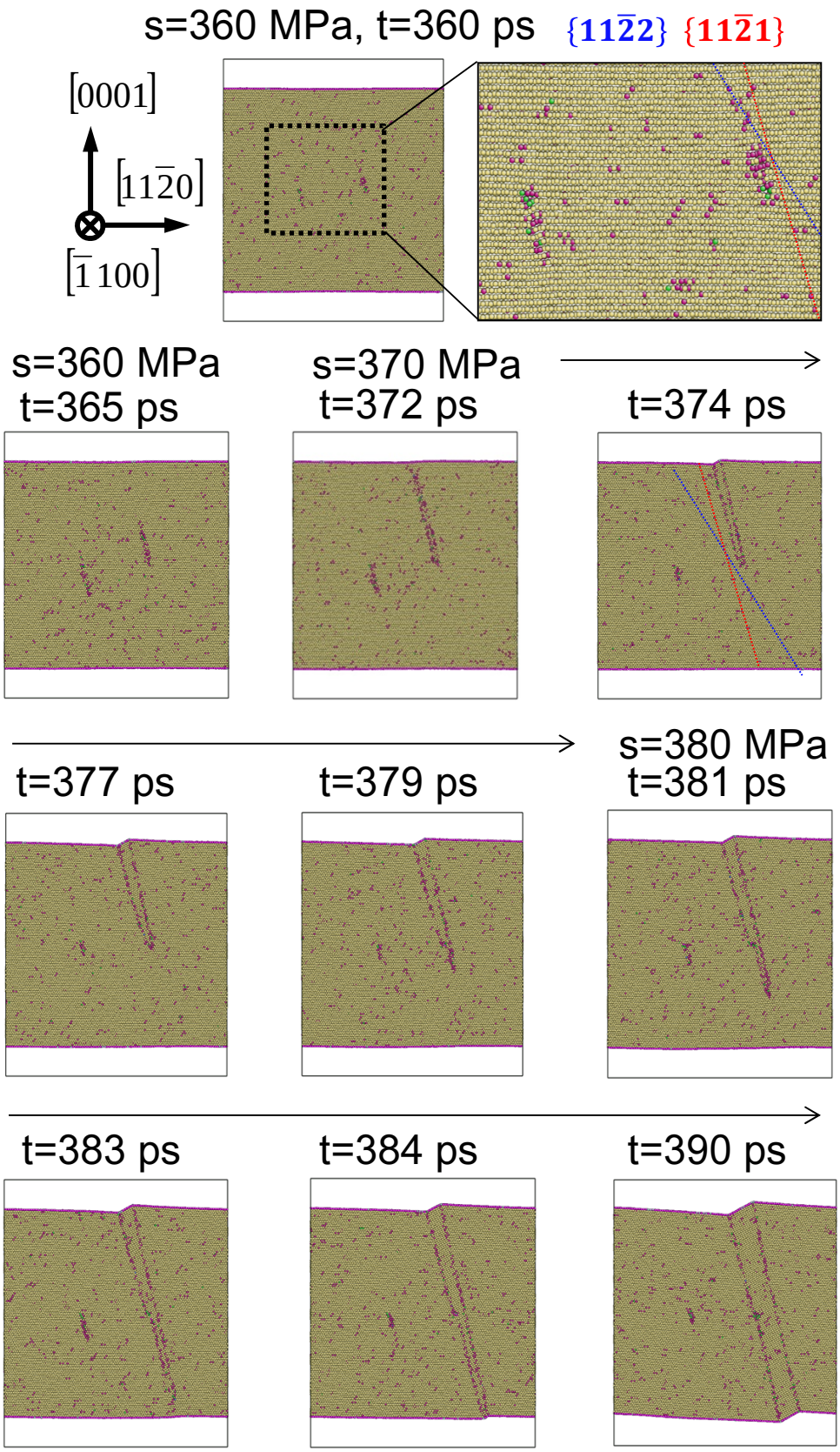

Fig. 4.5: MD results of the nucleation process of {11$\bar{2}$1} twins for the potential of Sun *et al*. at 300 K.

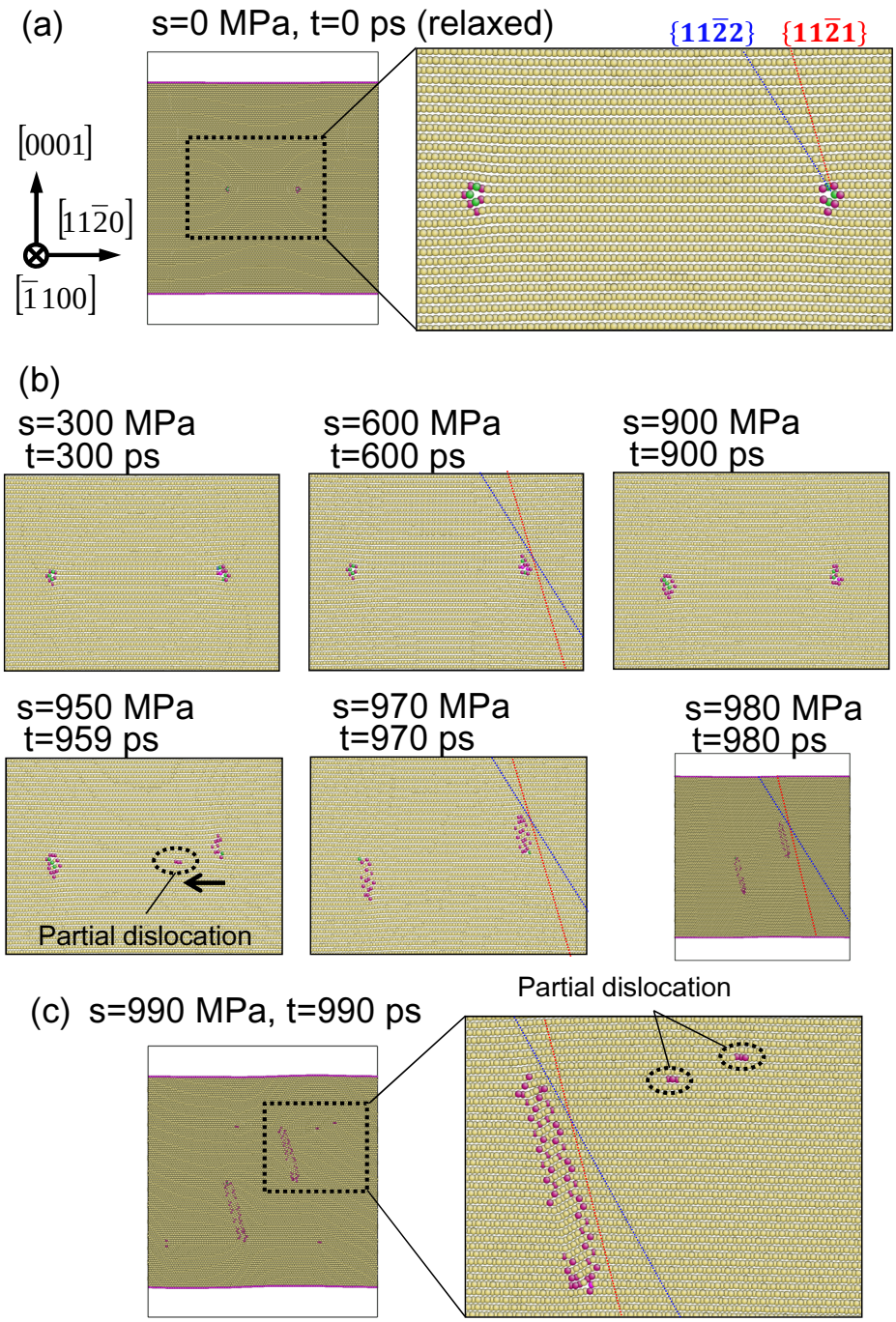

Fig. 4.6: (a) Atomic structure of Mg crystal with I_1-SF, and the MD results of (b) the transformation process of I_1-SF region and (c) the nucleation process of $\{11\bar{2}1\}$ twins for the potential of Wu *et al*. at 1 K.

Wu の原子間ポテンシャルによる負荷前の積層欠陥の構造は Sun の原子間ポテンシャルによるものとほぼ同じと見られる．負荷応力の範囲は異なるが，双晶の成長前に関しては Sun のポテンシャルの場合と同様の挙動が確認できた（図 4.6(b)，4.7(b)，4.8）．しかしながら，生成した $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の形状・大きさは差異が確認できた．

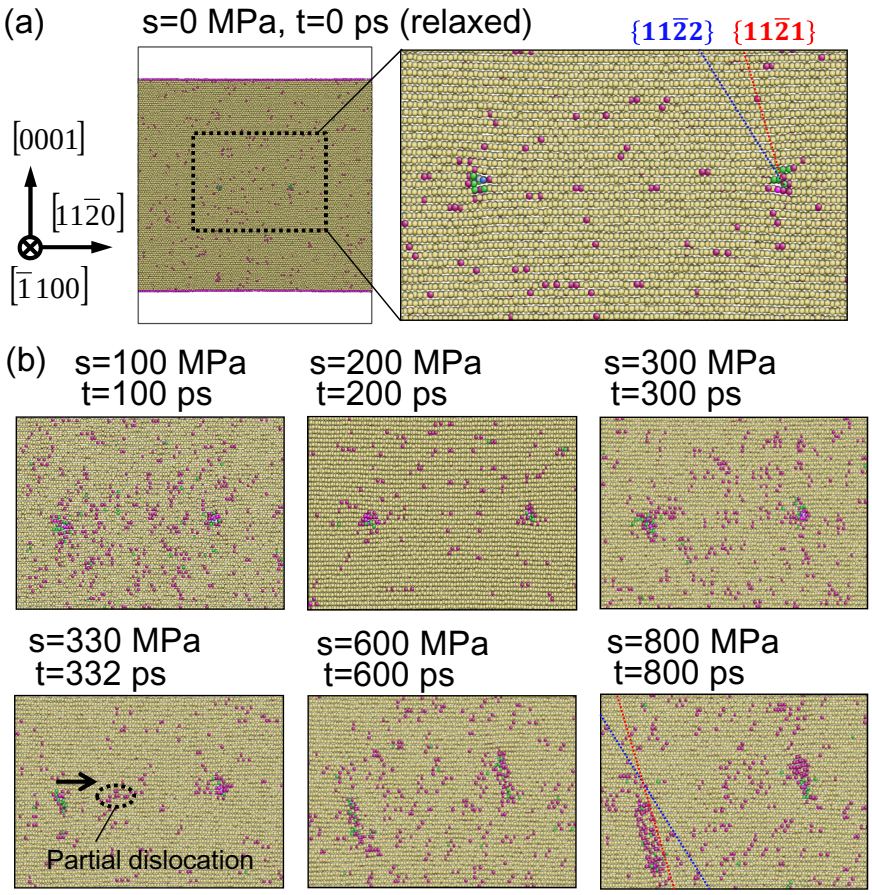

Fig. 4.7: (a) Atomic structure of Mg crystal with I_1-SF and (b) the MD results of the transformation process of I_1-SF region for the potential of Wu *et al*. at 300 K.

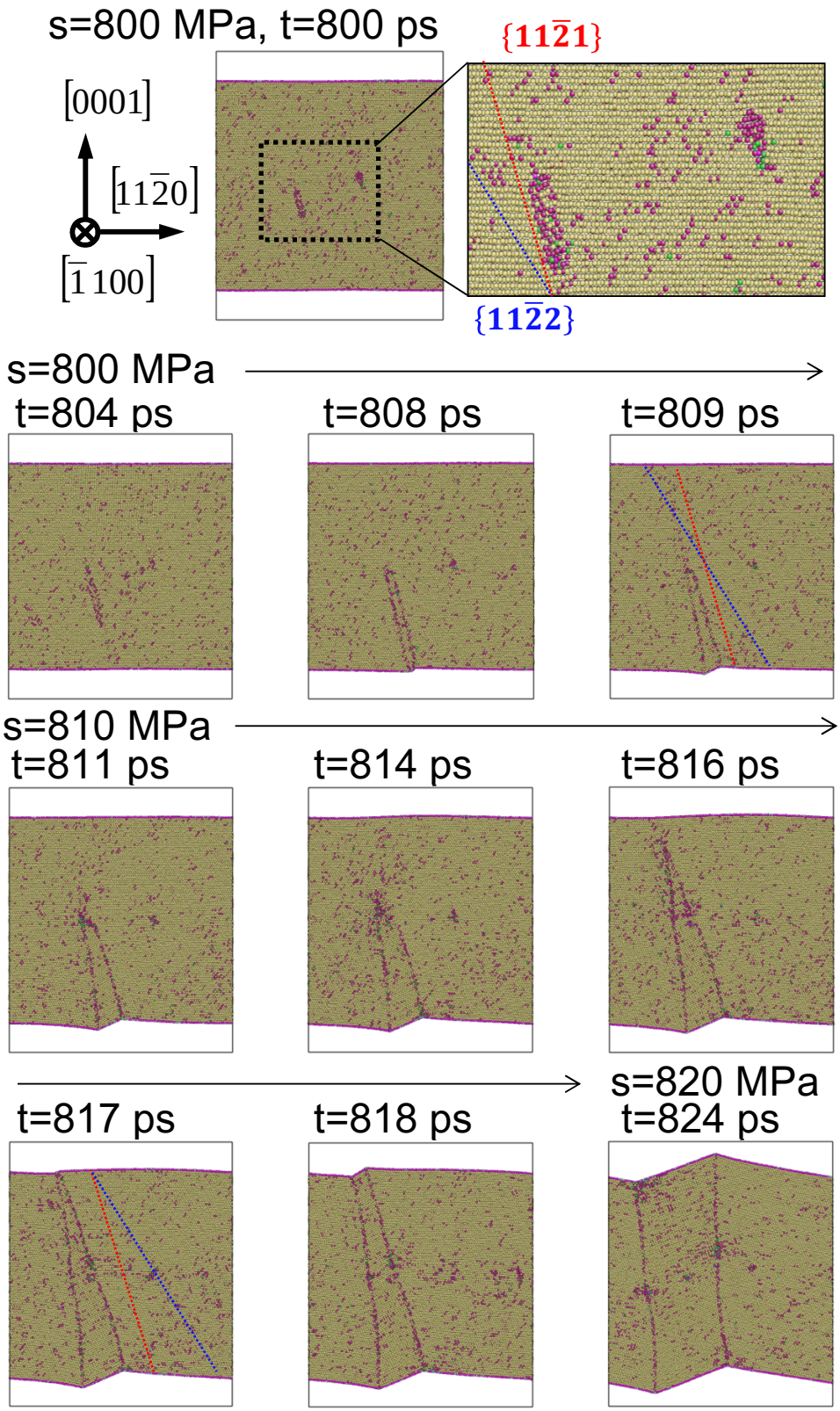

Fig. 4.8: MD results of the nucleation process of {11$\bar{2}$1} twins for the potential of Wu *et al*. at 300 K.

4.2.4 変形過程における転位成分に関する考察

前節の結果から，この双晶が生成・成長するまでには以下の二つの過程が存在する．

(i) 積層欠陥境界の形態変化.

(ii) 非底面欠陥（双晶領域）の進展および底面部分転位の放出.

これらの過程および形成された $\{11\bar{2}1\}$ 双晶におけるそれぞれの状態を図 4.9 に示す．Sun ポテンシャルおよび Wu ポテンシャルそれぞれを用いた解析において定性的には同じ現象が起きることが確認できた.

過程 (i) の形態変化に関して，ここでは Agnew らの先行研究 [31] を参考にして，積層欠陥領域の端部（境界）が一時的に二次錐面上の $\langle c+a \rangle$ 転位および stair-rod 転位に変態すると考える．導入した I_1-SF および出現する非底面欠陥の方向から次の反応が起きていると考えられる.

$$1/6\langle 22\bar{0}3\rangle \rightarrow 1/3\langle \bar{1}\bar{1}23\rangle + 1/6\langle 40\bar{4}\bar{3}\rangle \tag{4.1}$$

ここで，右辺第一項は $\langle c+a \rangle$ 転位を，第二項は成分 $1/6\langle 40\bar{4}3\rangle$ を有する stair-rod 転位（不動転位）を表す．Stair-rod 転位の成分は更に $2\times 1/3\langle 10\bar{1}0\rangle + 1/2\langle 0001\rangle$ のように成分展開でき，これは底面部分転位および $\langle c\rangle$ 転位が組み合わさった $2\langle p\rangle + 1/2\langle c\rangle$ に相当する．この stair-rod 転位は比較的大きな Burgers ベクトルを持つためエネルギー的には不安定であり，転位成分が分解して形態変化が起こることが予測される.

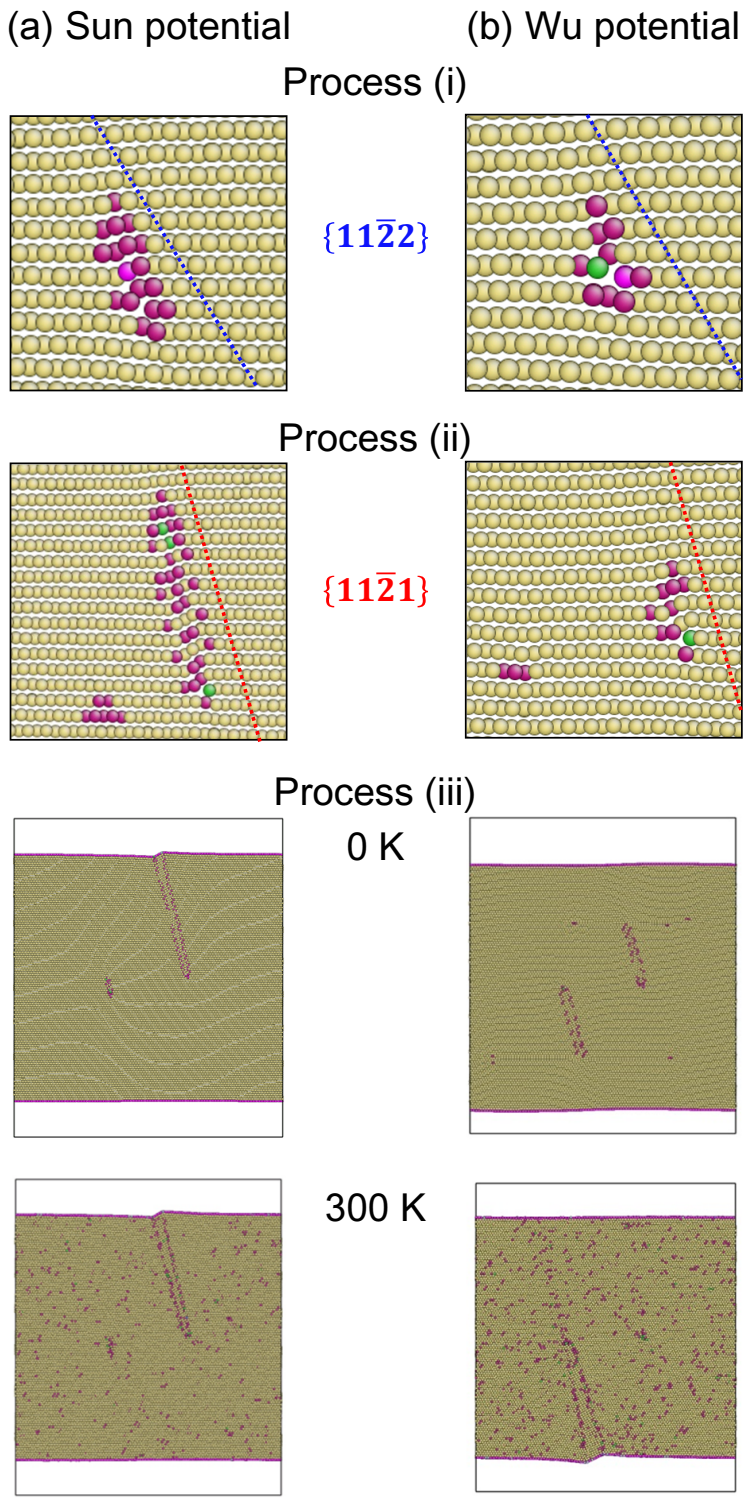

Fig. 4.9: Atomic structures during the processes of (i) the transformation of I_1-SF region, (ii) the activation of the partial dislocation on the I_1-SF, and (iii) the nucleation of $\{11\bar{2}1\}$ twins from the I_1-SF region obtained from the (a) Sun's potential and (b) Wu's potential, respectively.

過程 (ii) においては，応力の上昇に伴い双晶の核が I_1-SF の端（stair-rod 転位）から成長し始めた後に，底面部分転位を放出している挙動が確認できた．これは stair-rod 転位が，

$$1/6\langle 40\bar{4}\bar{3}\rangle \rightarrow 1/6\langle 20\bar{2}0\rangle + 1/6\langle 20\bar{2}\bar{3}\rangle, \tag{4.2}$$

のような反応により部分転位を放出した後，stair-rod 成分が $\langle p + 1/2c\rangle$ に変化したものと考える．この成分の大きさは Agnew らが仮定した stair-rod 転位の成分 [31] と同じであるが，方位が異なる．なお，放出された部分転位は I_1-SF 上を移動することが認められた．I_1-SF 上を部分転位が移動する過程 (ii) においては，部分転位の通過前後で一層分の fcc 層が入れ替わる様子が確認できた．この挙動を図 4.10 に示す．結果的に部分転位が移動しても I_1-SF の面積は変わらないため，この現象に関するエネルギー的な障壁は拡張した完全 $\langle a\rangle$ 転位の移動過程と同程度に低いものと考えられる．

本解析においては，$\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動していることから，過程 (ii) の初期に確認できる $\langle c + a\rangle$ 転位と考えられる非底面欠陥は二次錐面 $\{11\bar{2}2\}$ 上を移動せず，$\{11\bar{2}1\}$ 双晶形成の引き金として働いたことが示唆される．

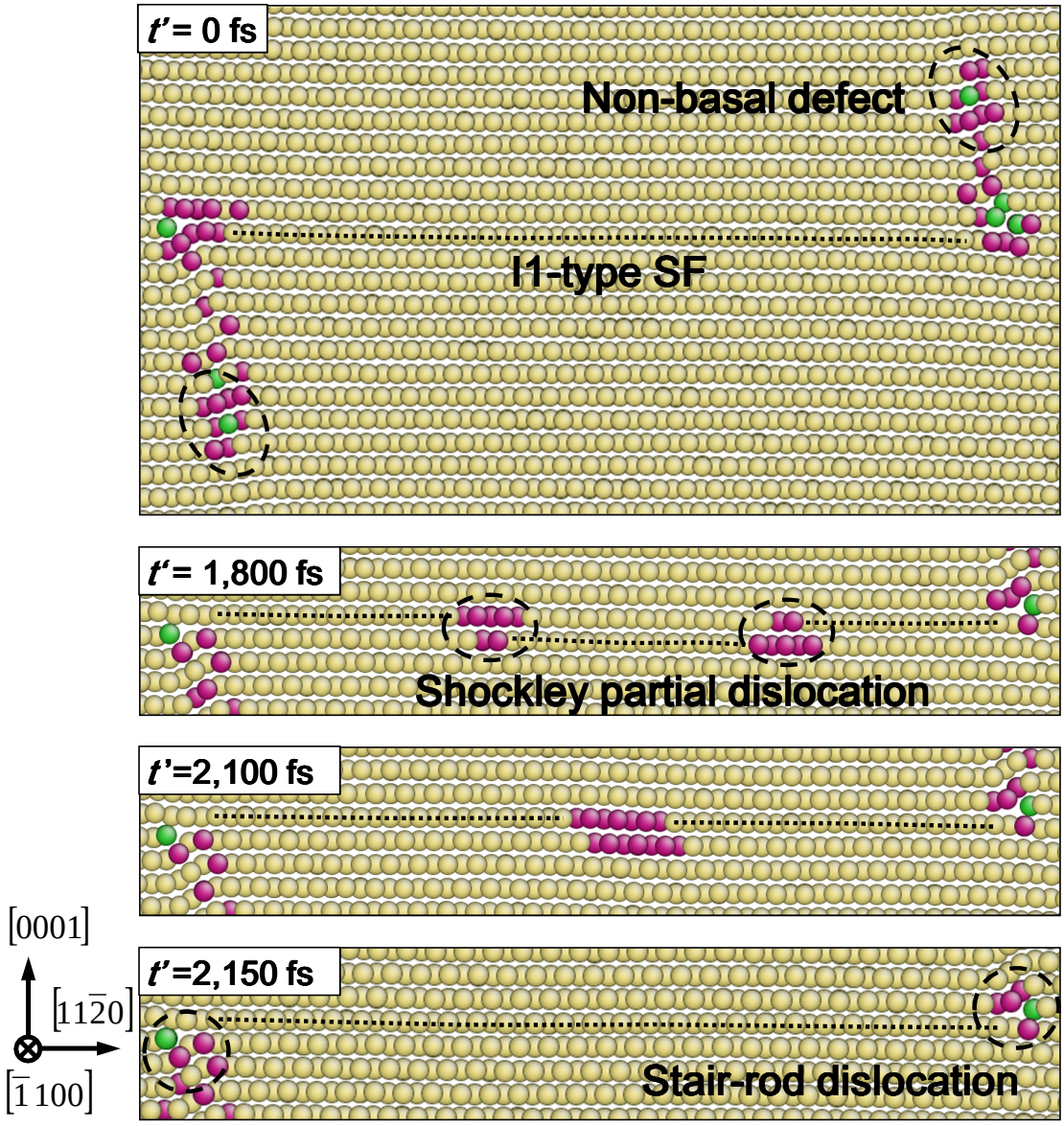

Fig. 4.10: Activation of partial dislocations on the I_1-SF during the shear deformation at 1 K (Sun's potential).

4.2.5 $\{11\bar{2}1\}$ 変形双晶の構造

I_1-SF を起点として生成された $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の構造を図 4.11 に示す．図 4.11(a) に示すように，双晶境界である $\{11\bar{2}1\}$ 面に沿って底面刃状 $\langle a \rangle$ 転位が並び，母相領域と双晶領域は整合関係にあることが確認できる．また，図 4.11(b,c) に示すように hcp 構造の単位格子の位置関係を確認すると，母相と双晶領域では積層周期が異なることが分かった（図 4.11(d)）．このような積層周期のずれは格子回転または部分転位の移動によって生じる可能性が考えられる．図 4.11 から得られた母相と双晶の結晶方位の関係性は報告されている $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の構造 [55, 144] と一致している．

前節により，$\{11\bar{2}1\}$ 双晶の形成には $\langle c+a \rangle$ 転位の生成が引き金となっていることが示唆された．本解析では，$\{11\bar{2}2\}$ 面および $\{11\bar{2}1\}$ 面との対応関係を確認するためにバルクモデルを基準として積層周期を識別した．その結果を図 4.11(g,h) に示す．図 4.11(g) においては $\{11\bar{2}1\}$ 面に平行な四層を周期として，黄色，水色，赤色および青色の順番（図 4.11(e)）で並べると同時に，{0001} 面に平行な二層を周期として，A 層が赤色と黄色，B 層が青色と水色となるよう色付けした．ただし，積層欠陥により生じた C 層は区別していない．図 4.11(h) においては $\{11\bar{2}2\}$ 面に平行な四層を周期として，黄色，水色，赤色および青色の順番（図 4.11(f)）で並ぶように色付けした．

図 4.11(g) において赤色と黄色で示された底面 A 層の原子が青色と水色で示された底面 B 層の原子と母相および双晶において整合関係にあることから，底面すべり系は双晶界面を介して連続的に活動し得ることが示唆される．また，$\{11\bar{2}1\}$ 面の積層周期（図 4.11(g)）および $\{11\bar{2}2\}$ 面の積層周期（図 4.11(h)）が双晶界面において連続的に整合している点も興味深い．加えて，図 4.11(h) において $\{11\bar{2}2\}$ 面の積層周期は I_1-SF においても連続的に整合していることが分かった．このような母相と双晶の幾何学的な関係から，$\{11\bar{2}1\}$ 双晶はもとの母相と高い整合性を有しつつ変形を進展させるモードとして寄与する可能性がある．

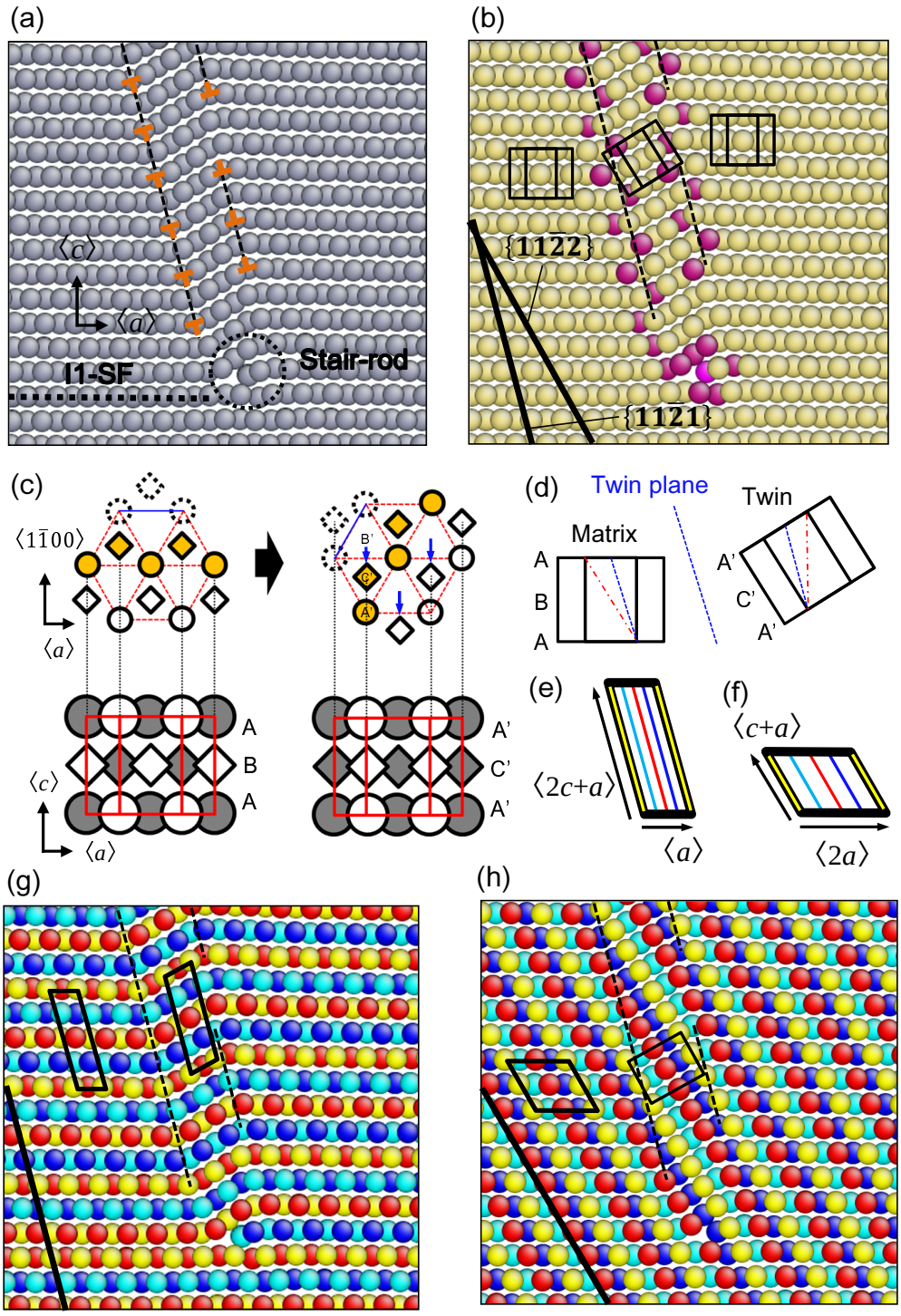

Fig. 4.11: (a) Atomic structure of the {11$\bar{2}$1} twin nucleated from the I_1-SF region. (b) The same atomic structure visualized using the atomic coordination number coloring. (c, d) The stacking sequence on basal plane for both the matrix and the twin. The atomic layers parallel to (g) the {11$\bar{2}$2} pyramidal II plane and (h) the {11$\bar{2}$1} plane are colored according to the location (depth) of atoms, based on the units shown in (e) and (f), respectively.

4.3 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶と底面 $\langle a \rangle$ 転位の相互作用に関する解析

4.3.1 解析モデル

I_1-SF が介在することで形成された $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が，Mg 結晶の力学特性に対して与える影響を考察するために，底面 $\langle a \rangle$ 転位との相互作用を解析する．そのために，図 4.12 に示すように，$\langle a \rangle$ 転位および I_1-SF を導入したモデルを作成し，分子動力学計算に基づきせん断変形解析を行う．ここで，導入する $\langle a \rangle$ 転位（拡張転位 2 本）と I_1-SF 間の距離を十分大きくとるために，本解析では $191 \times 2.2 \times 33.1$ nm^3 のモデルを用い，$\langle a \rangle$ 転位および I_1-SF の間隔を約 90 nm とした．$\langle a \rangle$ 転位を Volterra 変位場 [153] を用いて導入した後，熱平衡状態において一定時間保持し，モデル全体を緩和した．更に前節と同様の方法で I_1-SF を導入した．なお，緩和後の 2 本の $\langle a \rangle$ 転位の間隔は約 31 nm となった．解析モデルに関しては先の解析と同様，応力を負荷する前に，熱平衡状態を得るためにモデルを 8 ps 間定温で保持した．与えるせん断応力は 1 K における解析では 500 MPa，300 K における解析では 300 MPa とし，今回は Sun の原子間ポテンシャルのみを用いた．

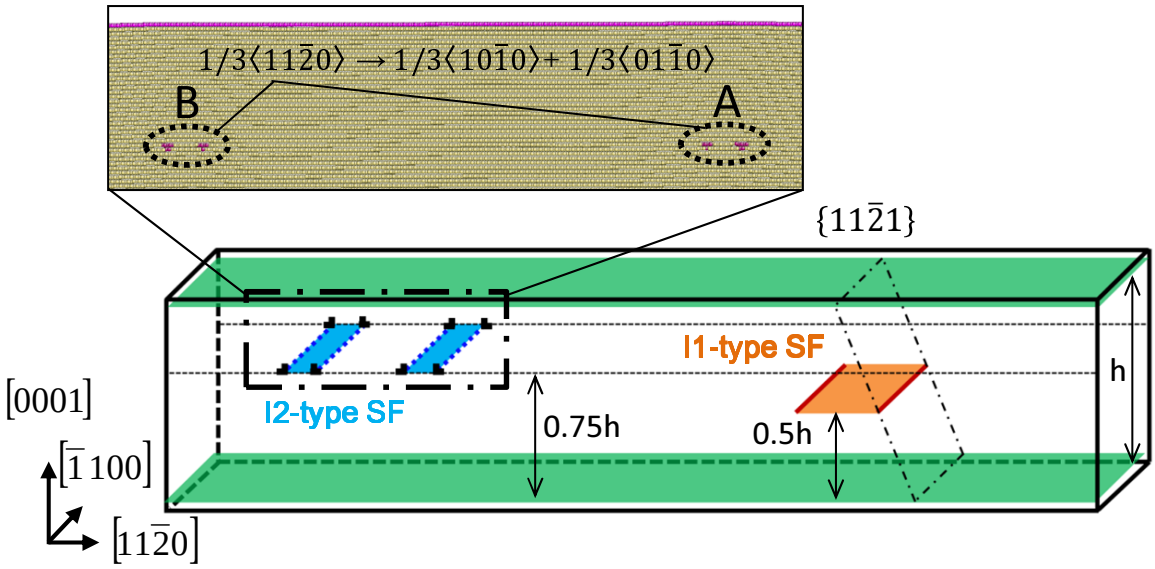

Fig. 4.12: Schematic of the model containing the I_1 stacking fault (SF) and two extended edge $\langle a \rangle$ dislocations on the basal plane.

4.3.2　結果および考察

本解析において，移動し始めた底面上の拡張転位（⟨*a*⟩ 転位）が $\{11\bar{2}1\}$ 双晶界面に接近することにより進行が阻まれ（図 4.13(a), A），その後，後続の ⟨*a*⟩ 転位（図 4.13(a), B）が pile-up することにより，停留していた ⟨*a*⟩ 転位が隣接する双晶粒へ放出される挙動（図 4.13(b), A′）が確認できた．その様子を図 4.13 に示す．I_1-SF から形成された $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が表面へ到達した後にも応力を印加し続けていたため，逆方向の表面方向にも $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が成長する挙動が確認された．また，周期境界条件による拘束により結晶モデル全体がキンク状に曲げられている様子が確認できた（図 4.13(c)）．

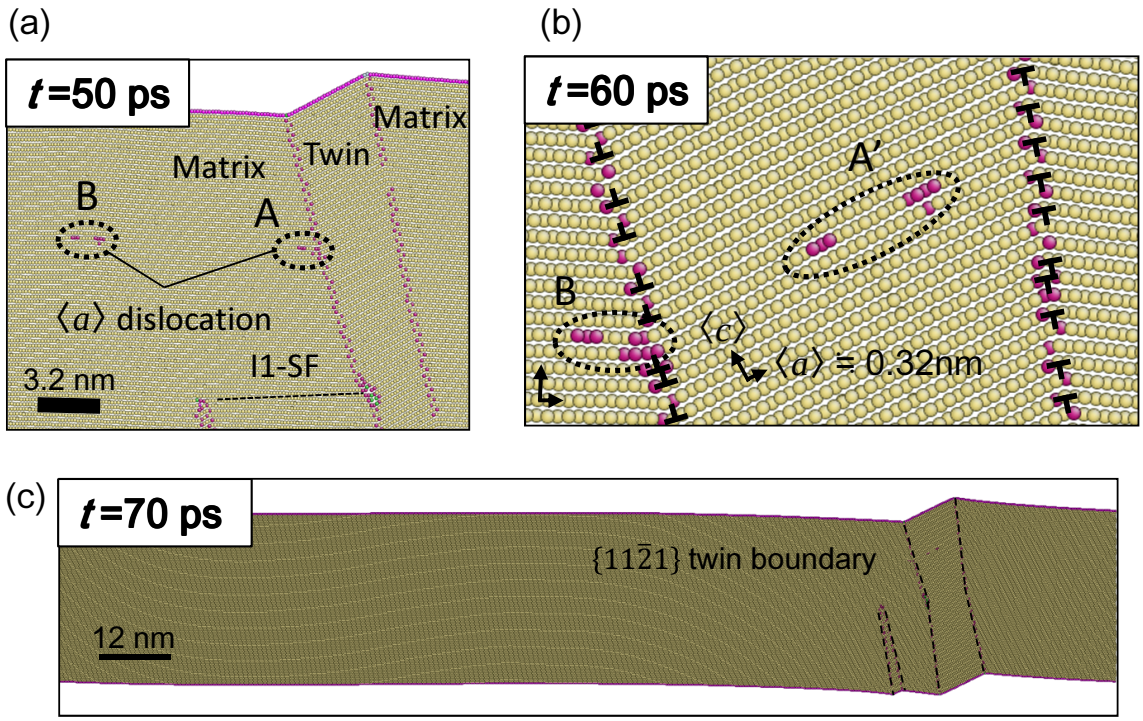

Fig. 4.13: Interaction between the $\{11\bar{2}1\}$ twin and basal ⟨*a*⟩ dislocations at 1 K; (a) the pinning of ⟨*a*⟩ dislocation in the vicinity of the twin boundary; (b) the unpinning and penetration of ⟨*a*⟩ dislocation into the twin region; (c) the entire model at t = 70 ps.

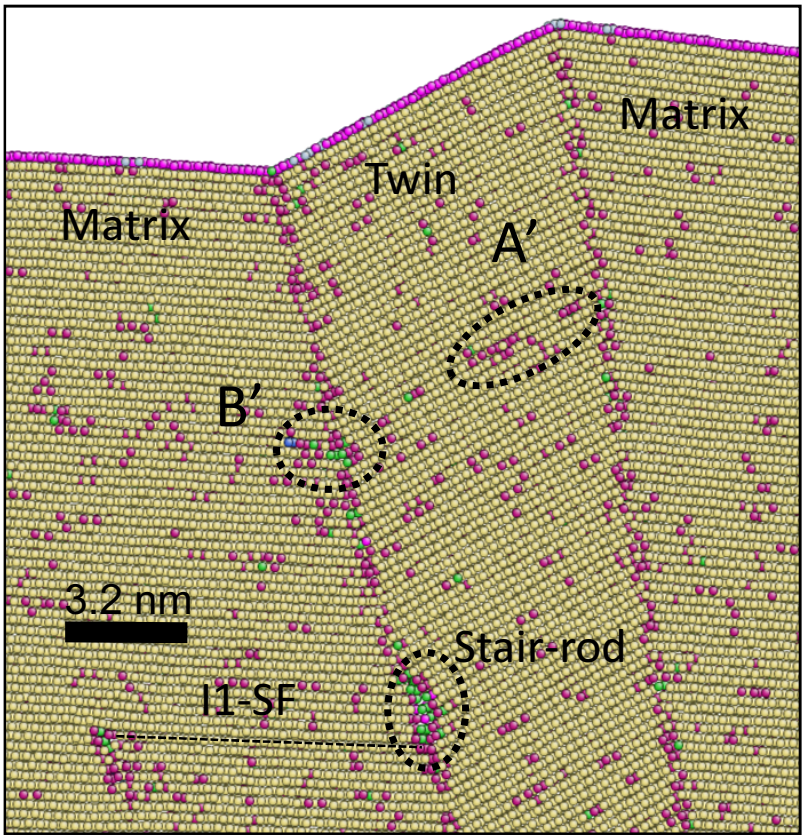

Fig. 4.14: Interaction between the $\{11\bar{2}1\}$ twin and basal $\langle a \rangle$ dislocations at 300 K.

また，300 K における反応の様子を図 4.14 に示す．原子の熱振動の影響で，転位芯構造を明確に特定できないが，1 K と同様の過程が起こっていることが示唆された．ただし，300 K においては比較的速やかに $\langle a \rangle$ 転位が双晶粒へ放出される様子が見られた．これは $\{11\bar{2}1\}$ 双晶界面による転位のピン止め効果には温度依存性があることを示唆している．

このように，$\{11\bar{2}1\}$ 双晶界面は Mg 結晶において支配的な変形モードである底面 $\langle a \rangle$ 転位の移動に対して抵抗として働くことが示唆された．加えて，双晶界面にピン止めされた $\langle a \rangle$ 転位は転位の pile-up などにより応力集中が起こると隣接粒へ移動することから，過度な応力集中は生じにくく，脆性的な破壊の起点にはなりにくいことが示唆された．また，双晶変形は c 軸成分を含んだ変形モードであると同時に，その進行により結晶粒が分割・微細化することで結晶組織を変化させる．このような機構はより等方的な塑性変形を実現するために寄与すると考えられ，積層欠陥が介在することで生成する $\{11\bar{2}1\}$ 双晶は強度と延性を両立させるための因子として重要な役割を演じることが示唆される．

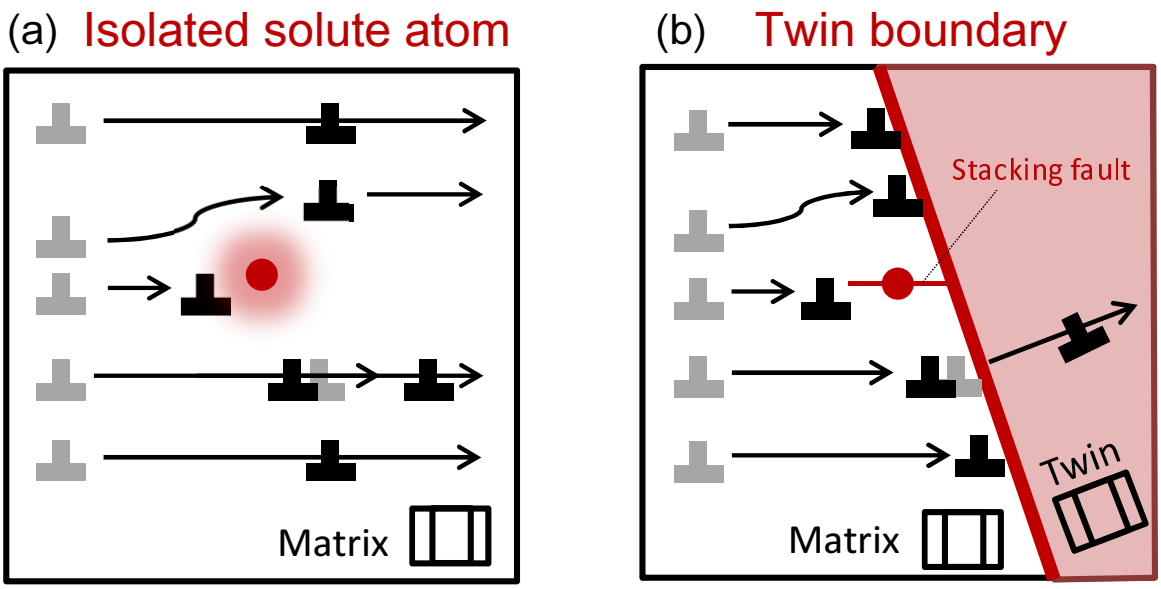

Fig. 4.15: Schematic image of the effect of (a) isolated solute atoms and (b) twin boundaries on the motion of ⟨*a*⟩ dislocations.

Y の添加に起因する I_1-SF の形成ならびに $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の形成による効果は，溶質原子が孤立・分散した状況と比べて効率よくマクロな材料特性に対して影響を与えることが期待できる．一般的な固溶強化機構ではバルク中に離散した添加元素が原子単独または雰囲気場となって転位と相互作用することで，その転位の移動を阻害する [154]．この場合，溶質原子の転位への影響は点として作用している（図 4.15(a)）．一方，双晶等の欠陥を新たに形成する場合はその影響範囲は拡大し，更に三次元的に作用するため（図 4.15(b)），同量の溶質原子であっても転位に対してより強く影響を与えることができる．本解析で提案した双晶形成の機構は，Mg–Y 合金における強化機構の一つとして働く可能性があると考える．

Mg–Y 合金における I_1-SF の形成および $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の形成に関しては，近年の実験観察による測定精度の向上ならびに原子論的なアプローチの発展により明らかになってきている [25, 56, 141]．しかしながら，この両者の関連性については著者が知る範囲では報告例がない．本解析を通じて提案した機構の詳細に関してはまだ不明な点が多く残されており，継続してメカニズム解明に努める必要があるものの，本研究が今後の Mg 合金における強化機構を理解する上で新たな知見を与えることを期待する．

4.4　結言

希薄 Mg–Y 合金において Y 添加により延性が非線形的に向上する現象の要因を，原子間ポテンシャルに基づく古典分子動力学法を用いて調査した．I_1 型積層欠陥（SF）を導入した純 Mg の結晶モデルに対して，底面における Burgers ベクトル方向（$[11\bar{2}0]$ 方向）に沿った単純せん断変形を施した結果，積層欠陥端部が形態変化し，$\{11\bar{2}2\}$ 二次錐面上の $\langle c+a \rangle$ 転位の生成を引き金として $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が形成されることが示唆された．さらに，その形成過程において stair-rod 転位の形成および I_1-SF 上における底面部分転位の活動が認められた．

更に，底面刃状 $\langle a \rangle$ 転位と I_1-SF から生成した $\{11\bar{2}1\}$ 双晶界面との相互作用を解析した結果，転位のピン止め効果および転位の pilu-up による隣接粒への転位放出挙動が確認できた．このことから，I_1 型積層欠陥が介在することで形成した $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が強化と延性の双方に対して影響を与える可能性を提案した．

第5章　有限温度解析のためのMgの構造異方性を考慮した自由エネルギー評価手法の構築

5.1　緒言

固体材料を構成する結晶の物理的性質の多くは原子の平衡位置まわりでの振動特性に依存し，これらの性質を詳細に記述するためには原子間相互作用における非調和性（anharmonicity）に関する理解が必要となる [155]．非調和性は対象とする結晶系の熱膨張，比熱，熱伝導，赤外吸収，音速，弾性等の温度依存性を決定する上で重要な役割を果たすことから，非調和性が種々の物性に与える効果の詳細を明らかにすることはこれまでも実験および理論の両面で重要な課題として捉えられてきた．

一方，材料特性の影響因子ならびに発現メカニズムを，その材料の結晶構造および内在する原子間相互作用の特性に基づきながら明らかにする手段として，密度汎関数法に代表される非経験的な第一原理計算法を活用するアプローチが普及してきている [88]．第一原理計算法は，量子力学の基礎原理に基づいて系の全エネルギーを原子・電子構造から評価することが可能で，実験値等の経験的なパラメータを用いることなく各種物性値を定量的に予測できるため，様々な材料系に対して適用が可能な有効かつ汎用的な手法である．近年，この第一原理計算から評価される格子振動特性を活用し，有限温度における系の自由エネルギーを記述する準調和近似（QHA: Quasi-Harmonic Approximation） [155] に基づく手法が盛んに用いられている [87,156–160]．この手法においては，フォノンの振動数が格子形状によって変化することを考慮し，非調和効果を近似的に取り入れることで格子振動の自由エネルギーを評価する．

現在幅広く行われているQHA解析においては，格子形状を規定する自由度である構造定数を一つ（例えば，系の体積）に限定した事例が数多くみられる．このような形での応用は，立方晶のような対称性の高い系に関して適用する場合には支障はないが，構造異方性を有する系を解析対象とする場合には構造定数を一つに限定することが難しく，首尾一貫した評価を行うことが一般に困難となる．本来のQHAの枠組みにおいては構造定数の

個数に本質的な制約はないものの，構造定数の個数が増加するに従い計算負荷がべき乗的に増大すること，ならびに複数の構造定数に対する自由エネルギーの依存性を適切に記述する数値的手順が確立されていないことが，様々な対称性を持つ材料系に対する応用を制限していると考える．

本章では，構造異方性を有する Mg 単結晶を対象として，第一原理計算を用いて QHA に基づく自由エネルギーを評価することで，熱膨張挙動を予測的に解析することを試みる．六方最密（hcp）構造を有する Mg の異方性を首尾よく記述するために，複数の構造定数を考慮した QHA の枠組みを導入する．そして，格子振動特性の構造定数に対する依存性を陽的に評価することで，格子振動の変化が系の自由エネルギーおよび熱膨張挙動に及ぼす影響を理解し，本系における非調和性の寄与に関して検討する．更に，得られた熱膨張挙動の結果を実験値と比較することで，本手法の妥当性を議論する．

5.2 解析モデル

5.2.1 自由エネルギーの評価

本解析では QHA [155] を用いて，対象系の有限温度における自由エネルギーを評価する．この手法において自由エネルギー F_{QHA} は一般的に以下のように記述される．

$$F_{\mathrm{QHA}}(\{\chi_i\}, T) = E_{\mathrm{c}}(\{\chi_i\}) + F_{\mathrm{vib}}(\{\chi_i\}, T) \tag{5.1}$$

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{vib}}(\{\chi_i\}, T) &= \frac{1}{N_{\boldsymbol{q}}} \sum_{\boldsymbol{q},s} \frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{q},s}(\{\chi_i\})}{2} \\ &\quad + \frac{k_B T}{N_{\boldsymbol{q}}} \sum_{\boldsymbol{q},s} \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{q},s}(\{\chi_i\})}{k_B T}\right)\right] \end{aligned} \tag{5.2}$$

ここで，E_{c} は基底状態の電子構造に基づく系の全エネルギー（静的エネルギー項）を，F_{vib} は振動自由エネルギー項を表す．また，T は絶対温度，$\hbar$ は換算プランク定数，k_B はボルツマン定数，$\omega_{\boldsymbol{q},s}$ は波数ベクトル $\boldsymbol{q}$ および振動モード s における格子振動の周波数，$N_{\boldsymbol{q}}$ は波数ベクトル $\boldsymbol{q}$ の総数を表す．$\{\chi_i\}$ は構造定数とよばれ，系の格子形状を記述するための任意のパラメータである．QHA では，格子振動がこの構造定数に依存して変化することを考慮することで，自由エネルギーに対する非調和効果の寄与を近似的に記述する．また，式 (5.2) における第一項は零点振動の寄与を表し，第二項は有限温度における格子振動の寄与を表す．

本論文における合金の母相である Mg 結晶は hcp 構造を有しており，この結晶格子を記述するためには Fig. 5.1 のように二つの独立な格子定数 a および c を必要とする．Fig. 5.1 において太線で囲った領域は hcp 構造における単位格子であり Mg 原子を 2 個含む．本解

析においては hcp 構造の格子形状を表すために，無次元化された 2 つのパラメータ a/a_0 および c/a を構造定数として選択し，以下のように与える．

$$\{\chi_i\} = \{\chi_1, \chi_2\} = \{a/a_0, c/a\} \tag{5.3}$$

ここで，a_0 は全エネルギー最小化の第一原理計算により得られた Mg 結晶の a 軸の格子長（T=0 K）とする．これらの構造定数を式 (5.1) および式 (5.2) に対して導入すると F_{QHA} は以下のように表記される．

$$F_{\mathrm{QHA}}(\{\chi_1, \chi_2\}, T) \;=\; E_{\mathrm{c}}(\{\chi_1, \chi_2\}) + F_{\mathrm{vib}}(\{\chi_1, \chi_2\}, T) \tag{5.4}$$

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{vib}}(\{\chi_1, \chi_2\}, T) \;=\; & \frac{1}{N_{\boldsymbol{q}}} \sum_{\boldsymbol{q},s} \frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{q},s}(\{\chi_1, \chi_2\})}{2} \\ & + \frac{k_B T}{N_{\boldsymbol{q}}} \sum_{\boldsymbol{q},s} \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{q},s}(\{\chi_1, \chi_2\})}{k_B T}\right)\right] \end{aligned} \tag{5.5}$$

本研究では式 (5.4)，式 (5.5) による $F_{\mathrm{QHA}}(\{\chi_1, \chi_2\}, T)$ に基づいて，Mg 結晶の熱膨張挙動に関する解析を実施する．

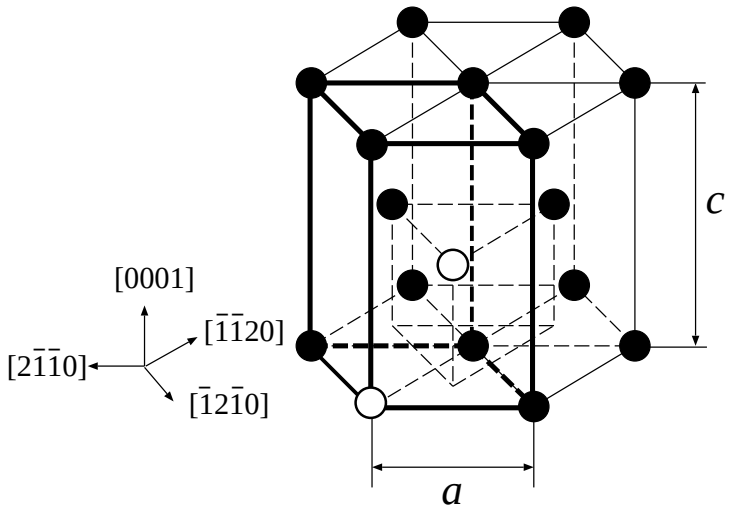

Fig. 5.1: Schematic of hexagonal close-packed lattice structure. Open spheres represent atoms within the unit cell.

5.2.2　近似多項式の導入

自由エネルギー F_{QHA} は構造定数 $\{\chi_i\}$ についての関数の形になっており，F_{QHA} を算出するためには $\{\chi_i\}$ の変化に応じてその構成要素である E_{c} および $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ を逐一評価する必要がある．このとき，E_{c} および $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ をその都度第一原理計算に基づいて直接求めることが理想的であるが，これには膨大な計算負荷を必要とするため実際的ではない．そこで，各構造定数 $\{\chi_i\}$ を座標軸とするパラメータ空間を用意し，$\{\chi_i\}$ を離散的に変化させた格子点上における E_{c} および $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ の値をあらかじめ第一原理計算で取得した上で，これらを参照データとして近似多項式を用いた最小二乗フィッティングを行うことにより F_{QHA} を数値的に記述することを考える．このように，E_{c} および $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ の構造定数依存性をそれぞれ独立に評価することにより，構造定数の変化が F_{QHA} の変化に対して与える影響の内訳を詳細に把握できるようになることが期待できる．なお，本研究においては E_{c} および $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ に対してそれぞれ異なる形式の近似多項式を適用する．

まず，E_{c} に対する近似多項式について説明する．本解析において用いる E_{c} の近似多項式を以下に示す．

$$E_{\mathrm{c}} = A_0 + \frac{9A_1A_3}{16}\left\{\left[\left(\frac{A_3}{\chi_1}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^3 A_2 + \left[\left(\frac{A_3}{\chi_1}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^2 \left[6 - 4\left(\frac{A_3}{\chi_1}\right)^{\frac{2}{3}}\right]\right\} \tag{5.6}$$

$$A_i(\chi_2) = B_{i,0} + B_{i,1}\cdot\chi_2 + B_{i,2}\cdot\chi_2^2 + B_{i,3}\cdot\chi_2^3 + B_{i,4}\cdot\chi_2^4 \quad (i = 0, \cdots, 3) \tag{5.7}$$

式 (5.6) および式 (5.7) の形式は Birch-Murnaghan 型の状態方程式を参考にしており，二つの構造定数に関するフィッティングを個別に行うことが可能という特徴を持つ．フィッティングの手順としては，まず，χ_2 を固定しながら χ_1 を変化させた場合のエネルギー変化から，式 (5.6) に基づいて χ_2 に対する各離散点上の係数 $A_i(\chi_2)$ を最小二乗法により求める．その後，各係数 A_i に対し式 (5.7) に基づいて係数 $B_{i,j}$ を最小二乗法により決定する．最終的に得られた係数 $B_{i,j}$ を用いることで，E_{c} の構造定数依存性を数値的に記述する．

次に，$\omega_{\boldsymbol{q},s}$ に対する近似多項式について説明する．波数ベクトル $\boldsymbol{q}$ および振動モード s における $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ を，下式のように二つの変数 χ_1, χ_2 に対する次数 η の多項式で近似することを考える．

$$\begin{aligned}\omega_{\boldsymbol{q},s}(\chi_1,\chi_2) \;=\; & C_0^{\boldsymbol{q},s} + C_1^{\boldsymbol{q},s}\cdot\chi_1 + C_2^{\boldsymbol{q},s}\cdot\chi_2 \\ & + C_3^{\boldsymbol{q},s}\cdot\chi_1\cdot\chi_2 + C_4^{\boldsymbol{q},s}\cdot\chi_1^2 + C_5^{\boldsymbol{q},s}\cdot\chi_2^2 \\ & + \cdots + C_{l-1}^{\boldsymbol{q},s}\cdot\chi_1^{\eta} + C_l^{\boldsymbol{q},s}\cdot\chi_2^{\eta}\end{aligned} \tag{5.8}$$

次数の選択に関して，本解析では以下に示すように 1 次，2 次，3 次の多項式をそれぞれ採用することとし，これらのデータ再現性を比較，検証する．

$$\omega^{(1)}_{\boldsymbol{q},s}(\chi_1,\chi_2) = C^{\boldsymbol{q},s}_0 + C^{\boldsymbol{q},s}_1 \cdot \chi_1 + C^{\boldsymbol{q},s}_2 \cdot \chi_2 \tag{5.9}$$

$$\omega^{(2)}_{\boldsymbol{q},s}(\chi_1,\chi_2) = \omega^{(1)}_{\boldsymbol{q},s}(\chi_1,\chi_2) + C^{\boldsymbol{q},s}_3 \cdot \chi_1 \cdot \chi_2 + C^{\boldsymbol{q},s}_4 \cdot \chi_1^2 + C^{\boldsymbol{q},s}_5 \cdot \chi_2^2 \tag{5.10}$$

$$\begin{aligned}\omega^{(3)}_{\boldsymbol{q},s}(\chi_1,\chi_2) &= \omega^{(2)}_{\boldsymbol{q},s}(\chi_1,\chi_2) \\ &\quad + C^{\boldsymbol{q},s}_6 \cdot \chi_1^2 \cdot \chi_2 + C^{\boldsymbol{q},s}_7 \cdot \chi_1 \cdot \chi_2^2 + C^{\boldsymbol{q},s}_8 \cdot \chi_1^3 + C^{\boldsymbol{q},s}_9 \cdot \chi_2^3\end{aligned} \tag{5.11}$$

本式へのフィッティングに当たっては，各離散点に対して第一原理計算により求めた $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ の値を参照データとし，最小二乗法を適用することで係数 $C^{\boldsymbol{q},s}$ を決定する．そして，得られた係数に基づき $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ を評価することで格子振動特性の構造定数依存性を記述し，多項式の次数の違いによるフィッティングの誤差ならびに熱膨張挙動に対する影響を検討する．

5.2.3 計算手法および計算条件

本解析では第一原理計算コード “Quantum Espresso” [161] を使用し，基底状態における系の全エネルギーを密度汎関数理論（DFT） [162] に基づいて，また，格子振動特性を密度汎関数摂動論（DFPT: Density Functional Perturbation Theory） [163] に基づいて評価する．交換相関項については Perdew-Burke-Ernzerhof 型の一般化密度勾配近似 [124] を適用し，電子と核の相互作用については RRKJ 型の修正 [164] が施されたウルトラソフト擬ポテンシャルにより記述する．計算モデルは Mg 原子を二つ含む hcp 構造の単位格子を対象とし，k 点の設定に関しては Monkhorst-Pack の方法 [125] を用いる．なお，電子の波動関数は平面波で展開し，k 点のメッシュ数を $16 \times 16 \times 12$ に設定した上で，波動関数および電荷密度それぞれに対するカットオフエネルギーを 462 eV（34 Ry）および 3701 eV（272 Ry）と与える．Brillouin 領域の積分に当たっては Marzari-Vanderbilt のスメアリング手法 [165] を用い，その幅を 0.544 eV（0.04 Ry）とする．DFT 計算および DFPT 計算において，電子系に関する自己無撞着計算の収束閾値をそれぞれ 1.36×10^{-7} eV （10^{-8} Ry）および 1.85×10^{-10} eV^2（10^{-12} Ry^2）とする．また，DFPT に基づく格子振動計算において，動力学行列の評価の際に設定する Brillouin 領域のメッシュ数を $6 \times 6 \times 6$ とする．

F_{vib} の算出に当たっては各振動状態に関する総和を数値的に計算する必要があり，その際格子振動の波数空間を $10 \times 10 \times 10$ のメッシュを用いて分割する．Mg 結晶の基本格子には原子が 2 個含まれるため，計 1000 点の $\boldsymbol{q}$ それぞれにおいて六種類の振動モード s が存在する．つまり，構造定数によって張られるパラメータ空間内の各離散点上には各 6000 個の振動数データが付随することになる．

構造定数χ_1およびχ_2の離散化に当たっては，第一原理計算から得られる0 Kでの最適化構造を基準として，格子定数aおよびcを各々変化させたひずみ状態を考える．具体的には，離散化の範囲を格子定数aに対しては0.3112 nmから0.3271 nmまで，軸比c/aに対しては1.546から1.696までと定め，それぞれを等間隔に7点で分割することで得られる計49点のχ_1,χ_2についての離散格子点を設ける．そして，各離散点上におけるE_cならびに$\omega_{\boldsymbol{q},s}$をそれぞれ第一原理計算により求め，フィッティングの元となる参照データとする．なお，振動数に関しては一つの振動状態に対して49点の参照データが存在し，そのデータに基づき一組の$C^{\boldsymbol{q},s}$を決定する．これらの係数を用いて，計6000個の振動数データを構造定数χ_1,χ_2の関数$\omega_{\boldsymbol{q},s}$として記述することで，振動自由エネルギーを評価する．

5.2.4 熱膨張係数の評価

5.2.1節で述べた自由エネルギーF_QHAから各温度における格子定数を求め，その温度変化から熱膨張係数を算出する．温度Tにおける格子定数$a(T)$および$c(T)$は，その温度における自由エネルギー$F_\mathrm{QHA}(\chi_1,\chi_2,T)$を最小にするような構造定数$\chi_1^\mathrm{min}(T)$および$\chi_2^\mathrm{min}(T)$を数値的に求めることで以下のように表される．

$$
\begin{aligned}
a(T) &= \chi_1^\mathrm{min}(T)\cdot a_0 \\
c(T) &= \chi_2^\mathrm{min}(T)\cdot a(T)
\end{aligned}
\tag{5.12}
$$

各結晶軸に対する熱膨張係数α_aおよびα_cは下式で与えられ，ある温度T_0における格子定数$a(T_0)$および$c(T_0)$を基準とした熱ひずみをそれぞれ評価した後，その温度に対する勾配を数値的に求めることで算出される．

$$
\begin{aligned}
\alpha_a(T) &= \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{a(T)-a(T_0)}{a(T_0)}\right) \\
\alpha_c(T) &= \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{c(T)-c(T_0)}{c(T_0)}\right)
\end{aligned}
\tag{5.13}
$$

なお，本解析では0 Kから600 Kまでの温度領域に対して10 K刻みで系の自由エネルギーを評価し，熱膨張係数を算出する．得られた熱膨張係数については実験値[166]との比較を通じてその再現性を検討するが，参照する実験値においては室温における格子定数を基準としていることから，式(13)により熱膨張係数を算出する際の基準温度を$T_0 = 290$ Kに設定する．

5.3 解析結果および考察

5.3.1 解析結果と考察

5.2.3節で述べた計算条件により，DFTならびにDFPTに基づいてMg結晶の格子振動特性を評価した．まず，基底状態における最適化構造（$T = 0$ K）をDFT計算により求め

たところ，格子定数 a = 0.3191 nm および軸比 c/a = 1.621 という値が得られた．この最適化構造に対して DFPT 計算を実行し，格子振動数 $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ を解析することで格子振動の分散曲線を評価した．その結果を Fig. 5.2 に示す．実線で示される計算結果は，プロットにより示される実験結果 [167,168] と定量的に非常によく一致していることが分かる．これは，今回適用した計算手法ならびに計算条件が適切であることを示すものである．

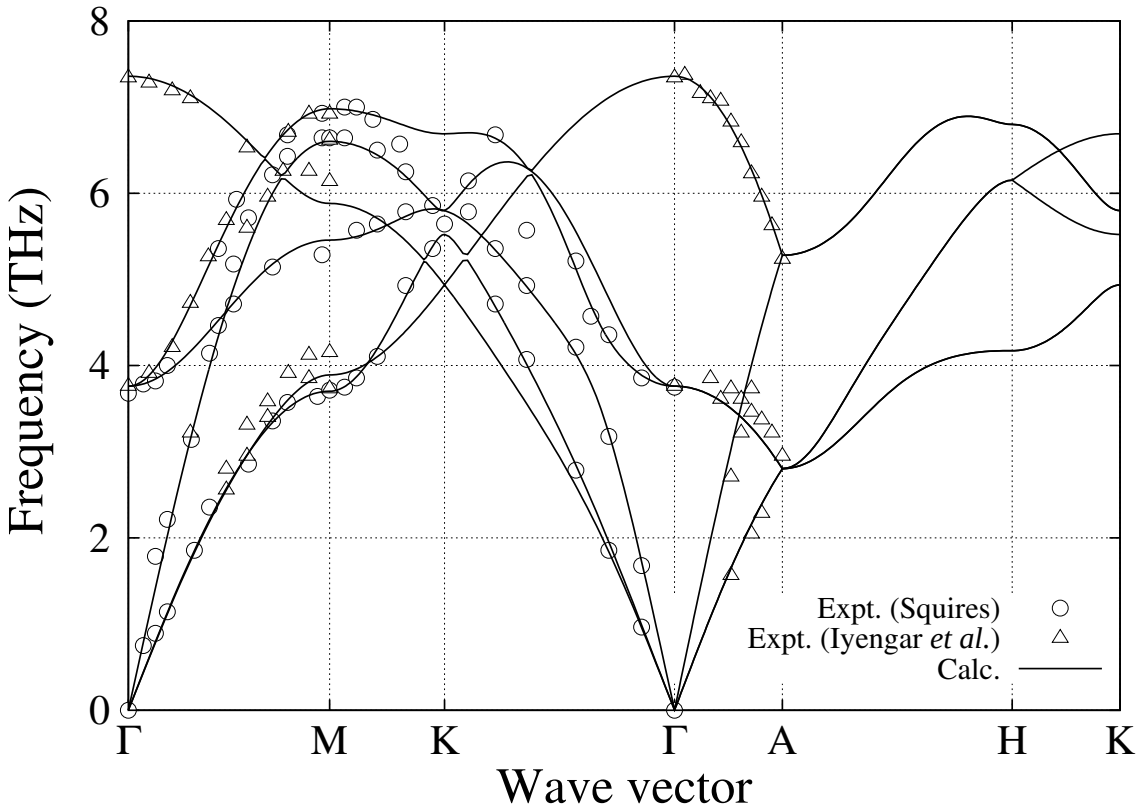

Fig. 5.2: Phonon dispersion curves of hcp Mg at 0 K. The symbols Γ, M, K, A and H represent special points in thereciprocal space, i.e., Γ = (0, 0, 0), M = (1/2, 0, 0), K = (1/3, 1/3, 0), A = (0, 0, 1/2), H = (1/3, 1/3, 1/2). The experimental data (plots) are from Refs.17, 18.

5.3.2　近似多項式の係数決定

5.2.2 節で示したように，E_{c} については式 (5.6) および (5.7) に基づいて，$\omega_{\boldsymbol{q},s}$ については式 (5.9)~(5.11) に基づいてそれぞれ最小二乗フィッティングにより近似多項式の係数を決定し，E_{c} および $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ の構造定数依存性を数値的に記述する．ここで，フィッティングの基準となる格子長 a_0 については Mg 結晶の絶対零度における最適化構造の値（a_0 = 0.3191 nm）を使用する．

まず，DFT 計算により χ_1, χ_2 に対する各離散点に対応する系の全エネルギーを求め，これらを参照データとして E_c のフィッティングを行った．その結果，DFT 計算により得られた E_c の参照値と近似多項式により再現された値との誤差は最大でも 6.0×10^{-6} eV 程度であり，全離散格子点（49 点）における誤差の平均は 2.3×10^{-6} eV 程度であった．このように，フィッティングによる誤差は単位格子当り 10^{-6} eV のオーダーに留まることが確認され，本近似多項式を適用することで E_c の構造定数依存性が十分よく再現できることが分かった．

次に，DFPT 計算により各離散点での格子振動特性を解析した．DFPT 計算により得られた各波数ベクトルおよび各振動モードにおける振動数を参照データとし，次数の異なる式 (5.9)~(5.11) の多項式に対する係数をそれぞれ最小二乗法により決定した．ここで，近似多項式の次数の違いによる格子振動特性の再現性の差を検証するため，それぞれの結果におけるフィッティング誤差を定量化することを考える．本研究では格子振動特性の誤差評価の指標として，以下で表される多項式による近似値 ω^{Approx} と DFPT 計算から得られた参照値 ω^{DFPT} との差 $\Delta\omega$ ならびにその平均値 $\overline{\Delta\omega}$ を用いた．

$$\Delta\omega_{\boldsymbol{q},s}(\chi_1, \chi_2) = \left| \omega^{\mathrm{Approx}}_{\boldsymbol{q},s}(\chi_1, \chi_2) - \omega^{\mathrm{DFPT}}_{\boldsymbol{q},s}(\chi_1, \chi_2) \right| \tag{5.14}$$

$$\overline{\Delta\omega} = \frac{1}{N_{\boldsymbol{q}} N_s} \frac{1}{P_1} \frac{1}{P_2} \sum_{\boldsymbol{q},s} \sum_{p_1} \sum_{p_2} \Delta\omega_{\boldsymbol{q},s}(\chi_{1,p_1}, \chi_{2,p_2}) \tag{5.15}$$

ここで，N_s は振動モードの数を，P_i は構造定数 χ_i に対する離散点数を表し，本解析では $N_s = 6$，$P_i = 7\ (i = 1, 2)$ である．

各離散点上の全ての振動数データに関して，式 (5.14) に基づいて評価したフィッティング誤差の度数分布（ヒストグラム）を Fig. 5.3 に示す．Fig. 5.3 においては点線が $\omega^{(1)}$，破線が $\omega^{(2)}$，実線が $\omega^{(3)}$ の近似多項式を用いた際の誤差分布を表しており，これらを参照すると近似式の次数が高くなるに従い分布の裾野が狭まり，$\Delta\omega$ が零付近における度数が高くなることが分かる．これは近似多項式の次数が高くなるにつれて残差のばらつきが小さくなり，格子振動特性に対する再現性が向上していることを意味する．1 次，2 次，3 次の近似多項式を用いた時の $\Delta\omega$ の最大値はそれぞれ 0.27 THz，0.18 THz，0.12 THz であり，平均値 $\overline{\Delta\omega}$ はそれぞれ 0.037 THz，0.011 THz，0.006 THz と求められたことから，格子振動特性を再現する近似多項式としては 3 次式が定量的に最もフィッティングの精度が高いことが確認できる．また，Fig. 5.3 中の挿入図として Mg 結晶の最適化構造についてそれぞれの近似多項式から算出したフォノン状態密度（PHDOS: PHonon DOS）を併せて示す．それぞれの次数における PHDOS プロファイルの概形は 1 次式によるものがわずかに異なるものの，形状の特徴としては全体的に大きな違いは見られない．

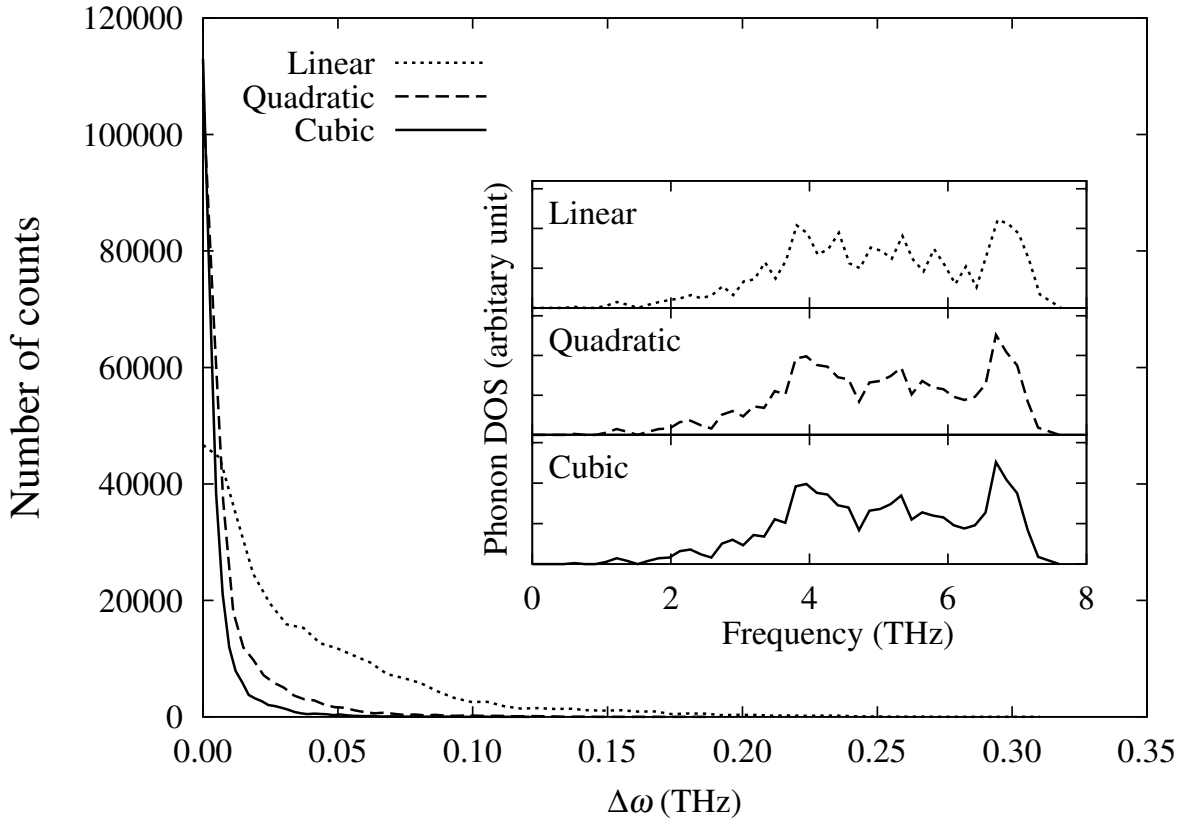

Fig. 5.3: Histograms of total fitting errors in the phonon frequencies calculated by a linear, quadratic and cubic polynomial over all the discrete points. Insets show the phonon densities of state (DOS) curves reproduced by using each polynomial of $\omega_{\boldsymbol{q},s}$.

ここで，0 K における最適化構造を対象として，最もフィッティング精度が高かった 3 次の近似多項式を用いて評価した PHDOS と，DFPT に基づいて直接計算した PHDOS とを比較した結果を Fig. 5.4 に示す．Fig. 5.4 において破線が再現データにおける PHDOS，実線が DFPT により得られた計算データにおける PHDOS を表している．図を参照すると，幅広い振動数領域に渡って特徴的なピーク形状が非常によく再現されており，少なくとも 3 次の多項式近似に基づくことで対象系の格子振動特性が定量的に十分な精度で記述できることが確認できる．なお，今回の係数決定においては最適化構造そのものにおける $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ のデータはフィッティング対象に一切含まれていないことは注目に値する．これは，近似多項式を用いて予測された振動数データが DFPT から直接計算された値と十分な精度で一致していることを意味する．以上のことより，QHA において主要な役割を担う $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ の構造定数依存性が，少数の参照データに基づいた多項式近似により定量的に再現可能であることが確かめられた．

なお，式 (5.2) を通じて F_{vib} を評価する際には振動数 $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ の値が小さいほどフィッティン

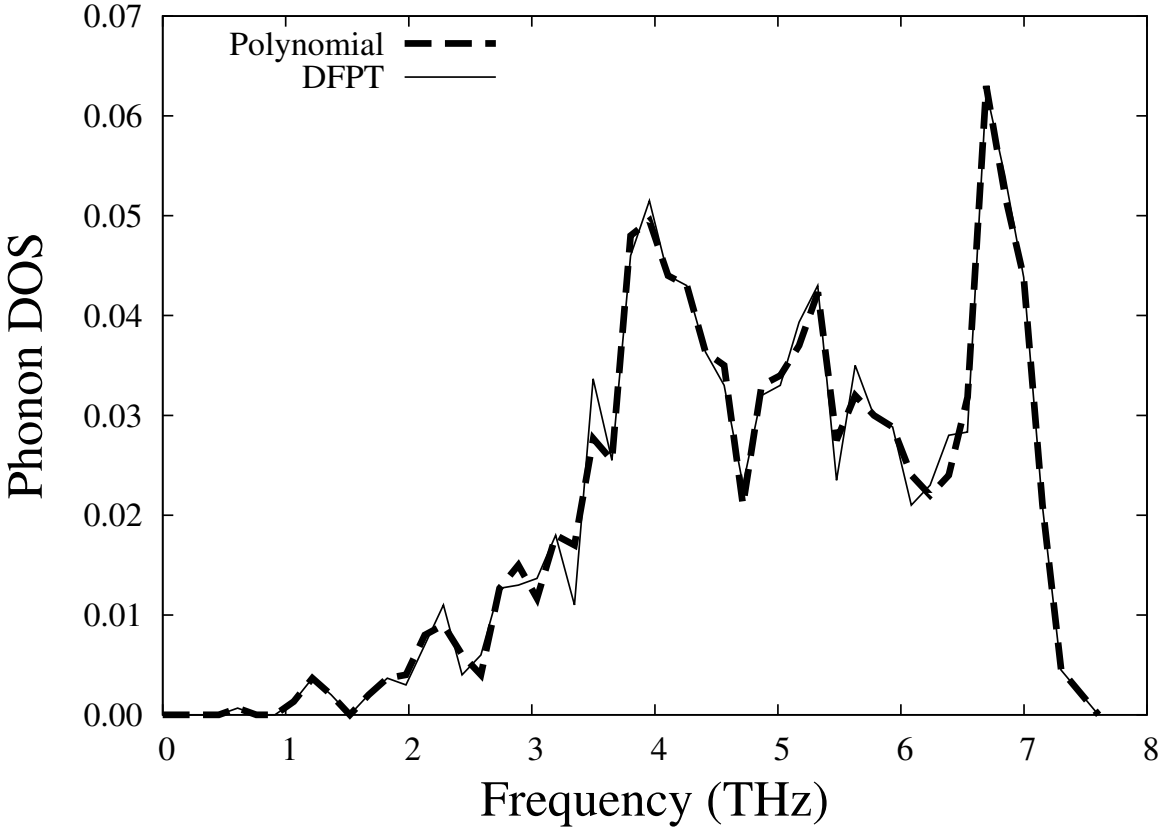

Fig. 5.4: Phonon densities of state (DOS) of hcp Mg at 0 K obtained from the approximate polynomials of $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ and direct DFPT calculation.

グ誤差の影響が顕著に表れる可能性がある．そこで，振動数領域全体の F_{vib} への寄与を考えた上で近似の精度を評価するため，全離散点における ω^{Approx} および ω^{DFPT} を用いて評価した F_{vib} 間の誤差の平均を求めた．その結果，1 次，2 次，3 次の ω^{Approx} をそれぞれ用いた場合の誤差は 0 K において単位格子あたり 9.3×10^{-5} eV，2.1×10^{-5} eV，1.6×10^{-5} eV 程度に留まることが確認された．これにより，本解析における格子振動特性の近似の水準は F_{vib} を評価する上で十分であることが示唆される．

5.3.3　熱膨張係数の評価

5.3.2 節で得られた E_{c} および $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ それぞれの近似多項式を用いて自由エネルギー F_{QHA} を評価し，5.2.4 節で述べた解析手法により hcp 構造における a 軸および c 軸の熱膨張係数を算出した．得られた a 軸および c 軸の熱膨張係数を Fig. 5.5(a) および (b) にそれぞれ示す．Fig. 5.5 においては点線が $\omega^{(1)}$，破線が $\omega^{(2)}$，実線が $\omega^{(3)}$ の近似多項式に基づいて評価された熱膨張係数の計算値を表している．更に，対応する実験値 [166] をプロットで示す．式 (5.13) に示した通り，熱膨張係数は T_0 を基準温度とした熱ひずみの温度勾配とし

て表されることから，格子定数の温度変化に対して非常に敏感に影響を受ける．Fig. 5.5 を参照すると，計算値と実験値は 100 K 以下の極低温領域において極めてよい一致を示していることが分かる．更に，約 100 K 以上では温度の上昇に伴い実験値との差異が認められるものの，その温度変化の傾向は非常に類似している．したがって，本結果は Mg 結晶の熱膨張挙動における特徴的な温度依存性を適切に記述できていると言える．

また，$\omega_{\boldsymbol{q},s}$ に対する近似多項式の次数の違いに注目すると，c 軸に関する結果 [Fig. 5.5(b)] については次数の変化に対して差はほとんど認められないものの，a 軸に関する結果 [Fig. 5.5(a)] については $\omega^{(2)}$ および $\omega^{(3)}$ を適用した場合の熱膨張係数が幅広い温度領域に渡って一致している一方で，$\omega^{(1)}$ を適用した場合の熱膨張係数については 200 K 以上の温度領域で差異が顕著に拡大していく様子が見られる．5.3.2 節において，近似多項式の次数が大きくなるに従い振動数データに対するフィッティング精度は向上する傾向が確認されていることから，この差異は 1 次の多項式を用いたことで格子振動特性の再現が不十分となったためと言える．また，解析の実用面において，Mg に関して ~600 K 程度の温度範囲の熱膨張挙動を評価する場合は $\omega_{\boldsymbol{q},s}$ に対して 2 次の項までを考慮すれば十分であることが分かる．

一方，このように格子振動特性の構造定数依存性が 1 次式では十分に記述しきれず 2 次以上の項を必要とすることは，格子振動のひずみ応答における非線形性が本系では無視できないことを表している．一般に，QHA の枠組みにおいて結晶にひずみを与えた際の振動数の変化量（調和振動からのずれ）は，ポテンシャルエネルギーを展開した際の 3 次非調和係数に関する 2 次の項と 4 次非調和係数に関する 1 次の項の和で表される [155]．Mg において α_c が $\omega^{(1)}$ により定量的に記述できることは，振動数が c 軸方向の熱ひずみに対して線形的に変化すること，すなわち原子間相互作用における 4 次の非調和性が支配的に寄与することを示している [155]．これに対し，α_a に関して少なくとも $\omega^{(2)}$ による記述を必要とすることは，a 軸方向の熱ひずみに対してはその他の次数の非調和性の影響も強く現れることを示唆している．Fig. 5.5 から確認できるように Mg においては a 軸と c 軸方向の熱膨張挙動には本質的に大きな差は見られないものの，振動特性のひずみ応答に関してこのような異方的な振る舞いが内在していることは興味深い．

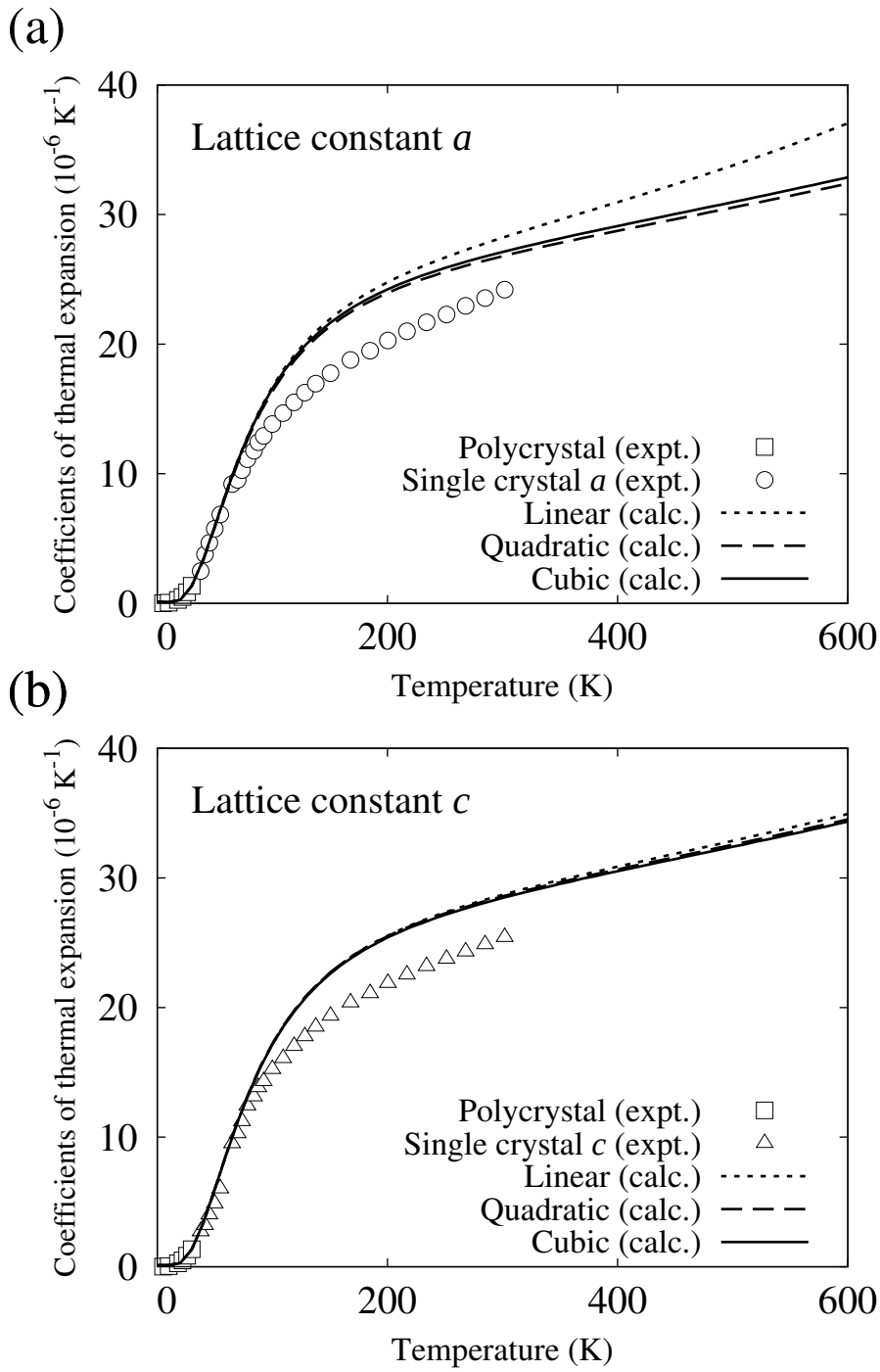

Fig. 5.5: Temperature dependence of thermal expansion coefficients of the lattice parameters (a) a and (b) c in hcp Mg. Dotted, dashed and solid curves represent the calculated results for different polynomial orders for $\omega_{\boldsymbol{q},s}$. The experimental data (plots) are from Ref. 16.

5.4 結 言

構造異方性を有する Mg 結晶を対象として，複数の構造定数を考慮した準調和近似を適用することで自由エネルギーおよび熱膨張係数を第一原理計算に基づき解析し，実験値との比較を通じて本手法の妥当性を検証した．以下に得られた結果を示す.

(1) 準調和近似において必要となる静的エネルギーおよび格子振動数の構造定数依存性を記述するに当たって，それぞれ異なる形式の近似多項式を提案し，元の第一原理計算結果と十分な精度で一致させることが出来ることを確認した.

(2) 本アプローチにより解析した Mg の熱膨張係数は，広範な温度領域に渡って実験結果による熱膨張挙動を定量的に再現することを確認した．その際，格子振動特性に対する近似多項式に関しては 2 次以上の次数が必要となることが分かった.

(3) 熱膨張係数の温度依存性を理解する上で，格子振動のひずみ応答における非線形性が重要な役割を果たすことが示された．また，Mg の場合は系に内在する原子間相互作用の非調和性が，a 軸方向と c 軸方向とで異なる寄与の仕方をすることが示唆された.

第6章　結論

本論文では，Mg–Y 合金において強度の向上の要因となる溶質 Y 原子による析出物形成の機構，および延性の要因となる Y を含有した積層欠陥が介在する塑性変形機構を第一原理計算法，分子動力学法等の原子シミュレーションを用いて解析した．これにより，固溶 Y が Mg 結晶の力学特性に対して与える効果とそのメカニズムを明らかにした．更に，Mg における構造異方性を考慮しながら準調和近似に基づく自由エネルギー評価を第一原理計算を活用して実施する計算体系の構築と妥当性評価を行った．各章を通じて得られた結論は以下の通りである．

第 1 章では，軽量構造材料としての Mg 合金の位置づけについて延べ，続いて Mg および Mg–Y 合金の結晶構造，すべり系，双晶系等の一般的な特性について記述した．

第 2 章では，第一原理計算および分子動力学法に関する理論および計算アルゴリズムの概要を示した．

第 3 章では，Mg 結晶に高濃度の Y が固溶した状態において，析出強化現象の主因子である Y のナノ析出物における溶質規則化（クラスター化）の機構に関して，第一原理計算を用いて溶質原子間の相互作用特性をエネルギー論に基づき評価するとともに，特に長距離（1 nm 以上）におよぶクラスター間相互作用の存在に着目して中範囲規則化の起源を明らかにした．加えて，短距離のクラスター内相互作用と長距離のクラスター間相互作用の競合によって生じるナノ析出物の熱力学的安定性を評価し，固溶 Y の特徴的な中範囲規則構造の形成に当たって適切な温度域と時効時間が必要となる要因を考察した．

第 4 章では，希薄 Mg–Y 合金において Y 添加により延性が非線形的に向上する現象の要因を，原子間ポテンシャルに基づく古典分子動力学法を用いて調査した．固溶 Y により形成が促進される I_1 型積層欠陥を導入した純 Mg の結晶モデルに対して，底面に沿った a 軸方向へのせん断変形を施した結果，非底面転位の活動をきっかけとして，$\{11\bar{2}1\}$ 変形双晶が積層欠陥の端部（境界）から生成することが示唆された．更に，本解析により積層欠陥近傍おける変形双晶と底面転位との相互作用を評価することで，双晶界面が底面転位に対する抵抗の役割を果たし，系の強化ならびに延性の向上に対して寄与する機構について考察した．

第 5 章では Mg を対象に，準調和近似に基づく振動自由エネルギーを構造異方性を考慮しながら解析するための計算の枠組みを構築するとともに，その有効性の確認を行った．結果として，0-300 K の範囲における熱膨張挙動の実験値を定量的に再現するとともに，600 K までの高温領域に対する温度依存性を予測することが出来た．更に，格子振動のひずみに対する応答の非線形性が熱膨張挙動に対して重要な役割を果たすことを明らかにし，内在する原子間相互作用の非調和性が，a 軸方向と c 軸方向とでは異なる寄与を及ぼす可能性を示した．

今後の展望

以下に，各章で得られた知見に基づく，今後の研究の展望を述べる．

1.4 節で述べたように，Mg–Y 合金の実用化に当っては，強度と延性のバランスをとるために硬質な析出物相と軟質な α-Mg 相を複合化した二相組織の設計が重要となる．特に析出物相の力学特性を最適化する上で，組成（溶質濃度）と温度に依存した Mg–Y 系の析出物相の熱力学的安定性を把握すること，すなわち Mg–Y 系の状態図を獲得することが欠かせない．そのため，Mg–Y 系の幅広い組成域における形成自由エネルギーをクラスター展開法，クラスター変分法等の統計力学手法を活用しながら理論的に記述することが今後重要となる．

本論文によって，第 3 章で示したように，Mg–Y 合金において顕著な析出強化をもたらす Y のナノ析出物が形成するための主因子として，Y のナノクラスター間に働く長距離の引力的相互作用の存在が明らかとなった．上述の形成自由エネルギーの評価の際，その基となる原子間相互作用に対して今回同定されたような溶質元素の長距離相互作用の効果を盛り込むことで，より精密な状態図を第一原理的に獲得できるようになることが期待される．更に，第 5 章で構築した振動エントロピーに基づく自由エネルギー計算の枠組みを利用できれば，状態図上で隣接する化合物相との有限温度下での平衡・共存関係を検討することが可能となる．これらは当該系の時効析出挙動を解明する上で有用な情報を与える．また，本アプローチは，例えば希土類元素を使用しない Mg 合金（希土類元素フリー Mg 合金）の候補を探索するための要素技術としても活用できると考える．

加えて，第 4 章において，I_1 型積層欠陥が介在する塑性変形機構の働きにより，α-Mg 相の塑性異方性が改善され延性が向上する可能性を示した．すなわち，α-Mg 相の力学特性を最適化する上で，合金作製のプロセスにおいて予め α-Mg 相中に高密度の I_1 型積層欠陥を導入することが有効と考えられる．I_1 型積層欠陥の生成は Y の積層欠陥への偏析効果，すなわち Y の hcp-Mg 相と積層欠陥との間の化学ポテンシャルの差が駆動力となって

いる．従って，Y と同様に積層欠陥に強く偏析し，見掛けの積層欠陥エネルギーを低下させる元素を第一原理的に探索することで，Y のような希少元素に対する代替元素を見出せる可能性が期待される．

実材料のマクロな力学特性については，材料内部の微視的因子が複雑かつ非線形的に影響し合うためその理論的予測は難しく，現状では実験的手段による測定・検証が欠かせない．一方，各種の力学実験では材料における巨視的特性に着目することが多く，内在する現象・特性を発現する微視的機構に関する情報を得ることは容易ではない．そのため，添加元素の種類による Mg 合金の力学特性の変化を系統的に理解し，合金設計に対する指針を獲得するためには，本論文で示したような計算科学的アプローチを相互補完的に活用することがこれから一層重要になると考える．本研究の成果が，今後の Mg 合金の研究開発を進展させる一助となることを期待する．

参考文献

[1] B.L. Mordike and T. Ebert. Magnesium: Properties — applications — potential. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 302, pp. 37–45, 2001.

[2] S.R. Agnew. Wrought magnesium: A 21st century outlook. *JOM*, Vol. 56, pp. 20–21, 2004.

[3] T.M. Pollock. Weight loss with magnesium alloys. *Science*, Vol. 328, pp. 986–987, 2010.

[4] J. Hirsch and T. Al-Samman. Superior light metals by texture engineering: Optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications. *Acta Materialia*, Vol. 61, pp. 818–843, 2013.

[5] H. Yoshinaga and R. Horiuchi. On the nonbasal slip in magnesium crystals. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol. 5, pp. 14–21, 1963.

[6] 吉永日出男. マグネシウムの結晶塑性. 軽金属, Vol. 59, No. 8, pp. 450–457, 2009.

[7] J. Robson. Anisotropy and asymmetry of yield in magnesium alloys at room temperature. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 45, pp. 5226–5235, 2014.

[8] J.-F. Nie. Precipitation and hardening in magnesium alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 43, pp. 3891–3939, 2012.

[9] S. Sandlöbes, S. Zaefferer, I. Schestakow, S. Yi, and R. Gonzalez-Martinez. On the role of non-basal deformation mechanisms for the ductility of Mg and Mg–Y alloys. *Acta Materialia*, Vol. 59, pp. 429–439, 2011.

[10] H. Somekawa, Y. Osawa, A. Singh, K. Washio, A. Kato, and T. Mukai. Effect of micro-alloying elements on deformation behavior in Mg–Y binary alloys. *Materials Transactions*, Vol. 55, pp. 182–187, 2014.

[11] H. Kimizuka and S. Ogata. Predicting atomic arrangement of solute clusters in dilute Mg alloys. *Materials Research Letters*, Vol. 1, pp. 213–219, 2013.

[12] L. Huber, I. Elfimov, J. Rottler, and M. Militzer. *Ab initio* calculations of rare-earth diffusion in magnesium. *Physical Reviwe B*, Vol. 85, p. 144301, 2012.

[13] M. Fronzi, H. Kimizuka, and S. Ogata. Atomistic investigation of vacancy assisted diffusion mechanism in Mg ternary (Mg–RE–M) alloys. *Computational Materials Science*, Vol. 98, pp. 76 – 82, 2015.

[14] D. Hull and D.J. Bacon. *Introduction to Dislocations; Fourth edition*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001.

[15] S. Groh, E.B. Marin, M.F. Horstemeyer, and D.J. Bammann. Dislocation motion in magnesium: a study by molecular statics and molecular dynamics. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 17, p. 075009, 2009.

[16] N. Chaari, E. Clouet, and D. Rodney. First-principles study of secondary slip in zirconium. *Physical Review Letters*, Vol. 112, p. 075504, 2014.

[17] E. Clouet, D. Caillard, N. Chaari, F. Onimus, and D. Rodney. Dislocation locking versus easy glide in titanium and zirconium. *Nature Materials*, Vol. 14, pp. 931–936, 2015.

[18] M.H. Yoo, S.R. Agnew, J.R. Morris, and K.M. Ho. Non-basal slip systems in hcp metals and alloys: source mechanisms. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. A319–321, pp. 87–92, 2001.

[19] S.R. Agnew, J.A. Horton, and M.H. Yoo. Transmission electron microscopy investigation of $\langle c + a \rangle$ dislocations in Mg and α-solid solution Mg-Li alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 33, pp. 851–858, 2002.

[20] H. Tonda and S. Ando. Effect of temperature and shear direction on yield stress by $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ slip in hcp metals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 33, pp. 831–836, 2002.

[21] M.H. Yoo, J.R. Morris, K.M. Ho, and S.R. Agnew. Nonbasal deformation modes of hcp metals and alloys: Role of dislocation source and mobility. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 33, pp. 813–822, 2002.

[22] J. Koike, T. Kobayashi, T. Mukai, H. Watanabe, M. Suzuki, K. Maruyama, and K. Higashi. The activity of non-basal slip systems and dynamic recovery at room temperature in fine-grained AZ31B magnesium alloys. *Acta Materialia*, Vol. 51, pp. 2055–2065, 2003.

[23] T. Al-Samman. Comparative study of the deformation behavior of hexagonal magnesium-lithium alloys and a conventional magnesium AZ31 alloy. *Acta Materialia*, Vol. 57, pp. 2229–2242, 2009.

[24] C.M. Byer, B.L., B. Cao, and K.T. Ramesh. Microcompression of single-crystal magnesium. *Scripta Materialia*, Vol. 62, pp. 536–539, 2010.

[25] S. Sandlöbes, M. Friák, S. Zaefferer, A. Dick, S. Yi, D. Letzig, Z. Pei, L.-F. Zhu, J. Neugebauer, and D. Raabe. The relation between ductility and stacking fault energies in Mg and Mg–Y alloys. *Acta Materialia*, Vol. 60, pp. 3011–3021, 2012.

[26] F. Kang, Z. Li, J. Wang, P. Cheng, and H.Y. Wu. The activation of $\langle c + a \rangle$ non-basal slip in magnesium alloys. *Journal of Materials Science*, Vol. 47, pp. 7854–7859, 2012.

[27] S. Sandlöbes, M. Friák, J. Neugebauer, and D. Raabe. Basal and non-basal dislocation slip in Mg–Y. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 576, pp. 61–68, 2013.

[28] J. Geng, M.F. Chisholm, R.K. Mishra, and K.S. Kumar. The structure of $\langle c + a \rangle$ type dislocation loops in magnesium. *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 94, pp. 377–386, 2014.

[29] S. Sandlöbes, Z. Pei, M. Friák, L.-F. Zhu, F. Wang, S. Zaefferer, D. Raabe, and J. Neugebauer. Ductility improvement of Mg alloys by solid solution: Ab initio modeling, synthesis and mechanical properties. *Acta Materialia*, Vol. 70, pp. 92–104, 2014.

[30] N. Stanford, R. Cottam, B. Davis, and J. Robson. Evaluating the effect of yttrium as a solute strengthener in magnesium using in situ neutron diffraction. *Acta Materialia*, Vol. 78, pp. 1–13, 2014.

[31] S.R. Agnew, L. Capolungo, and C.A. Calhoun. Connections between the basal I1 "growth" fault and ⟨c + a⟩ dislocations. *Acta Materialia*, Vol. 82, pp. 255–265, 2015.

[32] L.-Y. Chen, J.-Q. Xu, H. Choi, M. Pozuelo, X. Ma, S. Bhowmick, J.-M. Yang, S. Mathaudhu, and X.-C. Li. Processing and properties of magnesium containing a dense uniform dispersion of nanoparticles. *Nature*, Vol. 528, pp. 539–543, 2015.

[33] D. Zhang, L. Jiang, J.M. Schoenung, S. Mahajan, and E.J. Lavernia. TEM study on relationship between stacking faults and non-basal dislocations in mg. *Philosophical Magazine*, Vol. 95, pp. 3823–3844, 2015.

[34] 小池淳一, 宮村剛夫. 多結晶マグネシウム合金における塑性変形の微視的機構. 軽金属, Vol. 54, pp. 460–464, 2004.

[35] J. Wang, I.J. Beyerlein, and C.N. Tomé. An atomic and probabilistic perspective on twin nucleation in Mg. *Scripta Materialia*, Vol. 63, pp. 741–746, 2010.

[36] Jiahao Cheng and Somnath Ghosh. A crystal plasticity FE model for deformation with twin nucleation in magnesium alloys. *International Journal of Plasticity*, Vol. 67, pp. 148–170, 2015.

[37] H. Fan, S. Aubry, A. Arsenlis, and J.A. El-Awady. Grain size effects on dislocation and twinning mediated plasticity in magnesium. *Scripta Materialia*, Vol. 112, pp. 50–53, 2016.

[38] K. Hantzsche, J. Bohlen, J. Wendt, K.U. Kainer, S.B. Yi, and D. Letzig. Effect of rare earth additions on microstructure and texture development of magnesium alloy sheets. *Scripta Materialia*, Vol. 63, pp. 725–730, 2010.

[39] K.-H. Kim, B.-C. Suh, J.H. Bae, M.-S. Shim, S. Kim, and N.J. Kim. Microstructure and texture evolution of Mg alloys during twin-roll casting and subsequent hot rolling. *Scripta Materialia*, Vol. 63, pp. 716–720, 2010.

[40] I. Basu and T. Al-Samman. Triggering rare earth texture modification in magnesium alloys by addition of zinc and zirconium. *Acta Materialia*, Vol. 67, pp. 116–133, 2014.

[41] I. J Beyerlein, X. Zhang, and A. Misra. Growth twins and deformation twins in metals. *Annual Review of Materials Research*, pp. 329–363, 2014.

[42] N. Zhou, Z. Zhang, L. Jin, J. Dong, B. Chen, and W. Ding. Ductility improvement by twinning and twin–slip interaction in a Mg-Y alloy. *Materials & Design*, Vol. 56, pp. 966–974, 2014.

[43] Y. Ali, D. Qiu, B. Jiang, F. Pan, and M.-X. Zhang. Current research progress in grain refinement of cast magnesium alloys: A review article. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 619, pp. 639–651, 2015.

[44] I. Basu and T. Al-Samman. Twin recrystallization mechanisms in magnesium-rare earth alloys. *Acta Materialia*, Vol. 96, pp. 111–132, 2015.

[45] N. Dixit, K.Y. Xie, K.J. Hemker, and K.T. Ramesh. Microstructural evolution of pure magnesium under high strain rate loading. *Acta Materialia*, Vol. 87, pp. 56–67, 2015.

[46] I.-H. Jung, M. Sanjari, J. Kim, and S. Yue. Role of RE in the deformation and recrystallization of Mg alloy and a new alloy design concept for Mg–RE alloys. *Scripta Materialia*, Vol. 102, pp. 1–6, 2015.

[47] M. Lentz, M. Klaus, M. Wagner, C. Fahrenson, I.J. Beyerlein, M. Zecevic, W. Reimers, and M. Knezevic. Effect of age hardening on the deformation behavior of an Mg–Y–Nd alloy: In-situ X-ray diffraction and crystal plasticity modeling. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 628, pp. 396–409, 2015.

[48] K.D. Molodov, T. Al-Samman, D.A. Molodov, and G. Gottstein. On the role of anomalous twinning in the plasticity of magnesium. *Acta Materialia*, Vol. 103, pp. 711–723, 2016.

[49] K.D. Molodov, T. Al-Samman, and D.A. Molodov. On the diversity of the plastic response of magnesium in plane strain compression. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 651, pp. 63–68, 2016.

[50] M.R. Barnett. Twinning and the ductility of magnesium alloys: Part I: “Tension” twins. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 464, pp. 1–7, 2007.

[51] M.R. Barnett. Twinning and the ductility of magnesium alloys: Part II. “Contraction” twins. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 464, pp. 8–16, 2007.

[52] H.E. Kadiri, C.D. Barrett, J. Wang, and C.N. Tomé. Why are $\{10\bar{1}2\}$ twins profuse in magnesium? *Acta Materialia*, Vol. 85, pp. 354–361, 2015.

[53] S. Vaidya and S. Mahajan. Accommodation and formation of $\{11\bar{2}1\}$ twins in Co single crystals. *Acta Metallurgica*, Vol. 28, pp. 1123–1131, 1980.

[54] N. Stanford. Observation of $\{11\bar{2}1\}$ twinning in a Mg-based alloy. *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 88, pp. 379–386, 2008.

[55] L. Wang, R. Barabash, T. Bieler, W. Liu, and P. Eisenlohr. Study of $\{11\bar{2}1\}$ twinning in α-Ti by EBSD and Laue microdiffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 44, pp. 3664–3674, 2013.

[56] N. Stanford, R.K.W. Marceau, and M.R. Barnett. The effect of high yttrium solute concentration on the twinning behaviour of magnesium alloys. *Acta Materialia*, Vol. 82, pp. 447–456, 2015.

[57] J. Kacher and A.M. Minor. Twin boundary interactions with grain boundaries investigated in pure rhenium. *Acta Materialia*, Vol. 81, pp. 1–8, 2014.

[58] 鈴木清一, 足立吉隆. 材料組織評価における EBSD 解析の進展. まてりあ, Vol. 47, pp. 72–78, 2008.

[59] N. Takayama, G. Miyamoto, and T. Furuhara. Effects of transformation temperature on variant pairing of bainitic ferrite in low carbon steel. *Acta Materialia*, Vol. 60, pp. 2387–2396, 2012.

[60] F. Wang, S. S. Sandlöbes, M. Diehl, L. Sharma, F. Roters, and D. Raabe. In situ observation of collective grain-scale mechanics in Mg and Mg-rare earth alloys. *Acta Materialia*, Vol. 80, pp. 77–93, 2014.

[61] C.M. Cepeda-Jiménez, J.M. Molina-Aldareguia, and M.T. Pérez-Prado. Effect of grain size on slip activity in pure magnesium polycrystals. *Acta Materialia*, Vol. 84, pp. 443–456, 2015.

[62] Y.F. Shen, R.G. Guan, Z.Y. Zhao, and R.D.K. Misra. Ultrafine-grained Al–0.2Sc–0.1Zr alloy: The mechanistic contribution of nano-sized precipitates on grain refinement during the novel process of accumulative continuous extrusion. *Acta Materialia*, Vol. 100, pp. 247–255, 2015.

[63] L. L. Rokhlin. *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals: Structure and Properties*. Taylor & Francis, London, 2002.

[64] S.R. Agnew and J.F. Nie. Preface to the viewpoint set on: The current state of magnesium alloy science and technology. *Scripta Materialia*, Vol. 63, pp. 671–673, 2010.

[65] K. Hono, C.L. Mendis, T.T. Sasaki, and K. Oh-ishi. Towards the development of heat-treatable high-strength wrought Mg alloys. *Scripta Materialia*, Vol. 63, pp. 710–715, 2010.

[66] B.-C. Suh, M.-S. Shim, K.S. Shin, and N.J. Kim. Current issues in magnesium sheet alloys: Where do we go from here? *Scripta Materialia*, Vol. 84-85, pp. 1–6, 2014.

[67] 齋藤晃. HAADF-STEM 法による高分解能 Z コントラスト像観察. 日本結晶学会誌, Vol. 47, pp. 9–14, 2005.

[68] 平賀賢二, 西嶋雅彦. HAADF-STEM と HRTEM による Mg-RE (RE: 希土類金属) 合金の析出物の構造. 顕微鏡, Vol. 43, pp. 109–114, 2008.

[69] K. Saito and K. Hiraga. The structures of precipitates in an Mg-0.5 at%Nd age-hardened alloy studied by HAADF-STEM technique. *Materials Transactions*, Vol. 52, pp. 1860–1867, 2011.

[70] K. Saito, A. Yasuhara, M. Nishijima, and K. Hiraga. Structural changes of precipitates by aging of an Mg-4 at%Dy solid solution studied by atomic-scaled transmission electron microscopy. *Materials Transactions*, Vol. 52, pp. 1009–1015, 2011.

[71] W. Lefebvre, V. Kopp, and C. Pareige. Nano-precipitates made of atomic pillars revealed by single atom detection in a Mg-Nd alloy. *Applied Physics Letters*, Vol. 100, p. 141906, 2012.

[72] T. Li, Z. Du, K. Zhang, X. Li, J. Yuan, Y. Li, M. Ma, G. Shi, X. Fu, and X. Han. Characterisation of precipitates in a Mg–7Gd–5Y–1Nd–0.5Zr alloy aged to peak-ageing plateau. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 574, pp. 174–180, 2013.

[73] Z. Xu, M. Weyland, and J.F. Nie. On the strain accommodation of β_1 precipitates in magnesium alloy WE54. *Acta Materialia*, Vol. 75, pp. 122–133, 2014.

[74] Z. Xu, M. Weyland, and J.F. Nie. Shear transformation of coupled β_1/β' precipitates in Mg–RE alloys: A quantitative study by aberration corrected STEM. *Acta Materialia*, Vol. 81, pp. 58–70, 2014.

[75] Y.M. Zhu, H. Liu, Z. Xu, Y. Wang, and J.F. Nie. Linear-chain configuration of precipitates in Mg–Nd alloys. *Acta Materialia*, Vol. 83, pp. 239–247, 2015.

[76] K. Kishida, H. Yokobayashi, H. Inui, M. Yamasaki, and Y. Kawamura. The crystal structure of the LPSO phase of the 14*H*-type in the Mg-Al-Gd alloy system. *Intermetallics*, Vol. 31, pp. 55–64, 2012.

[77] K. Kishida, A. Inoue, H. Yokobayashi, and H. Inui. Deformation twinning in a Mg-Al-Gd ternary alloy containing precipitates with a long-period stacking-ordered (LPSO) structure. *Scripta Materialia*, Vol. 89, pp. 25–28, 2014.

[78] M. Yamasaki, M. Matsushita, K. Hagihara, H. Izuno, E. Abe, and Y. Kawamura. Highly ordered 10*H*-type long-period stacking order phase in a Mg–Zn–Y ternary alloy. *Scripta Materialia*, Vol. 78–79, pp. 13–16, 2014.

[79] J.F. Nie, Y.M. Zhu, J.Z. Liu, and X.Y. Fang. Periodic segregation of solute atoms in fully coherent twin boundaries. *Science*, Vol. 340, pp. 957–960, 2013.

[80] M. Nishijima, K. Yubuta, and K. Hiraga. Characterization of β' precipitate phase in Mg–2 at% Y alloy aged to peak hardness condition by high-angle annular detector dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM). *Materials Transactions*, Vol. 48, pp. 84–87, 2007.

[81] M. Nishijima and K. Hiraga. Structural changes of precipitates in an Mg-5 at% Gd alloy studied by transmission electron microscopy. *Materials Transactions*, Vol. 48, pp. 10–15, 2007.

[82] Y. Matsuoka, K. Matsuda, K. Watanabe, J. Nakamura, W. Lefebvre, D. Nakagawa, S. Saikawa, and S. Ikeno. Precipitation sequence in the Mg–Gd–Y system investigated by HRTEM and HAADF-STEM. *Materials Transactions*, Vol. 55, pp. 1051–1057, 2014.

[83] H. Liu, Y. Gao, J.Z. Liu, Y.M. Zhu, Y. Wang, and J.F. Nie. A simulation study of the shape of β' precipitates in Mg–Y and Mg–Gd alloys. *Acta Materialia.*, Vol. 61, pp. 453–466, 2013.

[84] Y.Z. Ji, A. Issa, T.W. Heo, J.E. Saal, C. Wolverton, and L.-Q. Chen. Predicting β' precipitate morphology and evolution in Mg–RE alloys using a combination of first-principles calculations and phase-field modeling. *Acta Materialia.*, Vol. 76, pp. 259–271, 2014.

[85] W.F. Xu, Y. Zhang, L.M. Peng, W.J. Ding, and J.F. Nie. Linear precipitate chains in Mg-2.4Gd-0.1Zr alloy after creep. *Materials Letters*, Vol. 137, pp. 417–420, 2014.

[86] J.F. Nie. Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys. *Scripta Materialia*, Vol. 48, pp. 1009–1015, 2003.

[87] A.A. Quong and A.Y. Liu. First-principles calculations of the thermal expansion of metals. *Physical Review B*, Vol. 56, pp. 7767–7770, 1997.

[88] 尾方成信. 第一原理計算による材料の力学的特性の評価と予測. 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 78, No. 791, pp. 934–944, 2012.

[89] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, Vol. 136, pp. B864–B871, 1964.

[90] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, Vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.

[91] K. Burke. Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 136, p. 150901, 2012.

[92] A.D. Becke. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 140, p. 18A301, 2014.

[93] A tale of many electrons. *Nature Materials*, Vol. 13, p. 913, 2014.

[94] R.O. Jones. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 87, pp. 897–923, 2015.

[95] R. Van Noorden, B. Maher, R. Nuzzo, et al. The top 100 papers. *Nature*, Vol. 514, pp. 550–553, 2014.

[96] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O_2 molecule. *Physical Review B*, Vol. 24, pp. 864–875, 1981.

[97] 笠井秀明, 吉田博, 赤井久純（編）. 計算機マテリアルデザイン入門 (大阪大学新世紀レクチャー). 大阪大学出版会, 2005.

[98] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, Vol. 43, pp. 1494–1497, 1979.

[99] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, Vol. 48, pp. 1425–1428, 1982.

[100] D Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, Vol. 41, pp. 7892–7895, 1990.

[101] P.E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, Vol. 50, pp. 17953–17979, 1994.

[102] 北川浩, 北村隆行, 渋谷陽二, 中谷彰宏（編）. 初心者のための分子動力学法. 養賢堂, 東京, 1997.

[103] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, Vol. 117, pp. 1–19, 1995.

[104] D.Y. Sun, M.I. Mendelev, C.A. Becker, K. Kudin, T. Haxhimali, M. Asta, J.J. Hoyt, A. Karma, and D.J. Srolovitz. Crystal-melt interfacial free energies in hcp metals: A molecular dynamics study of Mg. *Physical Review B*, Vol. 73, p. 024116, 2006.

[105] M.I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, Vol. 46, pp. 2727–2742, 1992.

[106] B.-J. Lee and M.I. Baskes. Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential. *Physical Review B*, Vol. 62, pp. 8564–8567, 2000.

[107] Y.-M. Kim, N.J. Kim, and B.-J. Lee. Atomistic modeling of pure Mg and Mg-Al systems. *Calphad*, Vol. 33, pp. 650–657, 2009.

[108] Z. Wu, M.F. Francis, and W.A. Curtin. Magnesium interatomic potential for simulating plasticity and fracture phenomena. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 23, p. 015004, 2015.

[109] LJ Slutsky and CW Garland. Elastic constants of magnesium from 4.2°K to 300°K. *Physical Review*, Vol. 107, No. 4, p. 972, 1957.

[110] H. Kimizuka, K. Matsubara, and S. Ogata. First-principles derivation of nonlinear elastic constants of magnesium. *Proceedings of the 9th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications*, pp. 1023–1026, July 2012.

[111] G.B Walker and M Marezio. Lattice parameters and zone overlap in solid solutions of lead in magnesium. *Acta Metallurgica*, Vol. 7, pp. 769–773, 1959.

[112] X.-Y. Liu, J.B. Adams, F. Ercolessi, and J.A. Moriarty. EAM potential for magnesium from quantum mechanical forces. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 4, pp. 293–303, 1996.

[113] E. Wachowicz and A. Kiejna. Bulk and surface properties of hexagonal-close-packed Be and Mg. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 13, pp. 10767–10776, 2001.

[114] M. Marya, L.G. Hector, R. Verma, and W. Tong. Microstructural effects of AZ31 magnesium alloy on its tensile deformation and failure behaviors. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 418, pp. 341–356, 2006.

[115] A. Katsman, S. Cohen, and M. Bamberger. Modeling of precipitation hardening in Mg-based alloys. *Journal of Materials Science*, Vol. 42, pp. 6996–7003, 2007.

[116] M. Socjusz-Podosek and L. Lityńka. Effect of yttrium on structure and mechanical properties of Mg alloys. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 80, pp. 472–475, 2003.

[117] D. Qiu and M.-X. Zhang. Strengthening mechanisms and their superposition law in an age-hardenable Mg-10 wt pct Y alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 43, pp. 3314–3324, 2012.

[118] A. Issa, J.E. Saal, and C. Wolverton. Physical factors controlling the observed high-strength precipitate morphology in Mg–rare earth alloys. *Acta Materialia.*, Vol. 65, pp. 240–250, 2014.

[119] M. Nishijima, K. Hiraga, M. Yamasaki, and Y. Kawamura. Characterization of β' phase precipitates in an Mg-5 at% Gd alloy aged in a peak hardness condition, studied by high-angle annular detector dark-field scanning transmission electron microscopy. *Materials Transactions*, Vol. 47, pp. 2109–2112, 2006.

[120] H. Kimizuka, M. Fronzi, and S. Ogata. Effect of alloying elements on in-plane ordering and disordering of solute clusters in Mg-based long-period stacking ordered structures: A first-principles analysis. *Scripta Materialia*, Vol. 69, pp. 594–597, 2013.

[121] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, Vol. 54, pp. 11169–11186, 1996.

[122] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, Vol. 59, pp. 1758–1775, 1999.

[123] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, Vol. 46, pp. 6671–6687, 1992.

[124] J.P. Perdew, K. Burke, and M.s Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, Vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.

[125] H.J. Monkhorst and J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, Vol. 13, pp. 5188–5192, 1976.

[126] M. Methfessel and A.T. Paxton. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, Vol. 40, pp. 3616–3621, 1989.

[127] P.E. Blöchl, O. Jepsen, and O.K. Andersen. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, Vol. 49, pp. 16223–16233, 1994.

[128] H. Kimizuka, S. Kurokawa, A. Yamaguchi, A. Sakai, and S. Ogata. Two-dimensional ordering of solute nanoclusters at a close-packed stacking fault: Modeling and experimental analysis. *Scientific Reports*, Vol. 4, p. 7318, 2014.

[129] J.C. Slater. Atomic radii in crystals. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 41, pp. 3199–3204, 1964.

[130] S. de Gironcoli, P. Giannozzi, and S. Baroni. Structure and thermodynamics of Si_xGe_{1-x} alloys from *ab initio* Monte Carlo simulations. *Physical Review Letters*, Vol. 66, pp. 2116–2119, 1991.

[131] A. Zunger. First-principles statistical mechanics of semiconductor alloys and intermetallic compounds. In P.E.A. Turchi and A. Gonis, editors, *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, p. 361, New York, 1994. Plenum.

[132] O. Shchyglo, A. Díaz-Ortiz, A. Udyansky, V.N. Bugaev, H. Reichert, H. Dosch, and R. Drautz. Theory of size mismatched alloy systems: many-body Kanzaki forces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 20, p. 045207, 2008.

[133] Z. Pei, L.-F. Zhu, M. Friák, S. Sandlöbes, J. von Pezold, H.W. Sheng, C.P. Race, S. Zaefferer, B. Svendsen, D. Raabe, and J. Neugebauer. *Ab initio* and atomistic study of generalized stacking fault energies in Mg and Mg–Y alloys. *New Journal of Physics*, Vol. 15, p. 043020, 2013.

[134] K. Momma and F. Izumi. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 44, pp. 1272–1276, 2011.

[135] H. Reichert, A. Schöps, I.B. Ramsteiner, V.N. Bugaev, O. Shchyglo, A. Udyansky, H. Dosch, M. Asta, R. Drautz, and V. Honkimäki. Competition between order and phase separation in Au-Ni. *Physical Review Letters*, Vol. 95, p. 235703, 2005.

[136] C. Wolverton, V. Ozolins, and A. Zunger. Short-range-order types in binary alloys: a reflection of coherent phase stability. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 12, p. 2749, 2000.

[137] S. Ganeshan, L.G. Hector Jr., and Z.-K. Liu. First-principles calculations of impurity diffusion coefficients in dilute Mg alloys using the 8-frequency model. *Acta Materialia*, Vol. 59, pp. 3214 – 3228, 2011.

[138] Z. McClelland, B. Li, S.J. Horstemeyer, S. Brauer, A.A. Adedoyin, L.G. Hector Jr, and M.F. Horstemeyer. Geometrically necessary twins in bending of a magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 645, pp. 298–305, 2015.

[139] S.A. Farzadfar, É Martin, M. Sanjari, E. Essadiqi, M.A. Wells, and S. Yue. On the deformation, recrystallization and texture of hot-rolled Mg–2.9Y and Mg–2.9Zn solid solution alloys—A comparative study. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 534, pp. 209–219, 2012.

[140] N. Chetty and M. Weinert. Stacking faults in magnesium. *Physical Review B*, Vol. 56, pp. 10844–10851, 1997.

[141] Z. Wu and W.A. Curtin. The origins of high hardening and low ductility in magnesium. *Nature*, Vol. 526, pp. 62–67, 2015.

[142] J Wang and I J Beyerlein. Atomic structures of symmetric tilt grain boundaries in hexagonal close packed (hcp) crystals. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 20, p. 024002, 2012.

[143] J. Wang and I.J. Beyerlein. Atomic structures of $[0\bar{1}10]$ symmetric tilt grain boundaries in hexagonal close packed (hcp) crystals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 43A, pp. 3556–3569, 2012.

[144] N.J. Lane, S.I. Simak, A.S. Mikhaylushkin, I.A. Abrikosov, L. Hultman, and M.W. Barsoum. First-principles study of dislocations in hcp metals through the investigation of the $(11\bar{2}1)$ twin boundary. *Physical Review B*, Vol. 84, p. 184101, 2011.

[145] J.W. Christian and S. Mahajan. Deformation twinning. *Progress in Materials Science*, Vol. 39, pp. 1–157, 1995.

[146] Q. Yu, Z.-W. Shan, J. Li, X. Huang, L. Xiao, J. Sun, and E. Ma. Strong crystal size effect on deformation twinning. *Nature*, Vol. 463, pp. 335–338, 2010.

[147] Y.-F. Guo, S. Xu, X.-Z. Tang, Y.-S. Wang, and S. Yip. Twinnability of hcp metals at the nanoscale. *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, p. 224902, 2014.

[148] J. Zhang, K.T. Ramesh, and S.P. Joshi. Stochastic size-dependent slip-twinning competition in hexagonal close packed single crystals. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 22, p. 075003, 2014.

[149] A Berghezan, A Fourdeux, and S Amelinckx. Transmission electron microscopy studies of dislocations and stacking faults in a hexagonal metal: Zinc. *Acta Metallurgica*, Vol. 9, pp. 464–490, 1961.

[150] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 81, pp. 511–519, 1984.

[151] W.G. Hoover. Constant-pressure equations of motion. *Physical Review A*, Vol. 34, pp. 2499–2500, 1986.

[152] Ju Li. AtomEye: an efficient atomistic configuration viewer. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 11, pp. 173–177, 2003.

[153] J.P. Hirth and J. Lothe. *Theory of dislocations*. John Wiley\ & Sons, 1982.

[154] G.P.M. Leyson and W.A. Curtin. Friedel vs. Labusch: the strong/weak pinning transition in solute strengthened metals. *Philosophical Magazine*, Vol. 93, pp. 2428–2444, 2013.

[155] R.A. Cowley. Anharmonic crystals. *Reports on Progress in Physics*, Vol. 31, pp. 123–166, 1968.

[156] N. Mounet and N. Marzari. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives. *Physical Review B*, Vol. 71, p. 205214, 2005.

[157] S.Q. Wang. First-principles study of the anisotropic thermal expansion of wurtzite ZnS. *Applied Physics Letters*, Vol. 88, p. 061902, 2006.

[158] Y. Nie and Y. Xie. Ab initio thermodynamics of the hcp metals Mg, Ti, and Zr. *Physical Review B*, Vol. 75, p. 174117, 2007.

[159] S.L. Shang, Y. Wang, D.E. Kim, and Z.K. Liu. First-principles thermodynamics from phonon and Debye model: Application to Ni and Ni3Al. *Computational Materials Science*, Vol. 47, pp. 1040–1048, 2010.

[160] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka, and G. Hug. First-principles phonon calculations of thermal expansion in Ti_3SiC_2, Ti_3AlC_2 and Ti_3GeC_2. *Physical Review B*, Vol. 81, p. 174301, 2010.

[161] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 21, p. 395502, 2009.

[162] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 64, pp. 1045–1097, 1992.

[163] S. S. Baroni, S.D. Gironcoli, A.D. Corso, and P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 73, pp. 515–562, 2001.

[164] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, and J.D. Joannopoulos. Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, Vol. 41, pp. 1227–1230, 1990.

[165] N. Marzari, D. Vanderbilt, A.D. Vita, and M.C. Payne. Thermal contraction and disordering of the Al (110) surface. *Physical Review Letters*, Vol. 82, No. 16, pp. 3296–3299, 1999.

[166] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and P. D. Desai. *Thermal Expansion: Metallic Elements and Alloys (Thermophysical Properties of Matter, Vol. 12)*. IFI/Plenum, 1 edition, 1975.

[167] Iyenger P, K, Venkataraman G, Vijiayaraghavan P, R, and Roy A, P. Lattice dynamics of magnesium. *Proceedings of the Symposium on Inelastic Scattering of Neutrons held at Bombay*, p. 15, 1964.

[168] GL Squires. Measurements of the frequencies of the normal modes of magnesium. *Proceedings of the Physical Society*, Vol. 88, p. 919, 1966.

謝辞

本論文は著者が，大阪大学大学院基礎工学研究科在学中に大阪大学大学院基礎工学研究科機能創成専攻 尾方 成信 教授および同専攻 君塚 肇 准教授のご指導のもと作成したものです．研究を遂行するにあたって，的確なご指導，ご鞭撻を頂くと伴に，研究に関する多種多様な機会・環境を与えていただいた尾方 教授に深く感謝するとともに心から御礼申し上げます．君塚 准教授には日々の研究の進め方や議論のみならず，論理的な考え方や文章の書き方，さらには研究に取り組む姿勢など研究以外の部分においても未熟者な私に対して丁寧かつ熱心なご指導を頂き，多くを学ぶことができ将来意義ある研究を遂行するための活力源となると感じています．先生が考える研究者として必須の技能に関してはまだまだ磨き続けなければならないと痛切に感じていますが，不出来な著者に対して辛抱強く叱咤激励していただけたことで，進むべき道標とすることが出来ました．ここに深く感謝の意を表すとともに，心から御礼申し上げます.

本論文の査読に当たりましては，大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 吉田 博 教授，機能創成専攻 小林 秀敏 教授，および 同専攻 堀川 敬太郎 准教授に貴重な御意見ならびに御助言をいただきました．特に，自身の研究する分野で一般的に利用されているため無意識になっていた点を指摘していただき，より一層理解を深めることができました．厚く御礼申し上げます.

本論文第 5 章は著者が博士前期課程二年次に EPFL（スイス連邦工科大学ローザンヌ校）の Nicola Marzari 教授の研究室へ 3ヶ月間留学させて頂いた中で，多くの助言および議論を通じて大きく前進致しました．Marzari 教授をはじめとした同研究室の皆様に改めて心より御礼申し上げます．この留学を通じて研究のみならず多くの経験ができ，非常に有意義なものとなりました.

著者が本論文の要の一つである第一原理計算の基礎となっている量子力学に興味を持ち勉強し始めたのは，大学院入学にあたって尾方研究室に配属された後でありました．きっかけは著者の研究テーマが第 5 章に関する研究の立ち上げであったことに加え，学部 4 年次に所属していた大阪大学 基礎工学部 川野研究室でお世話になっていた大阪大学大学院基礎工学研究科 土井 謙太郎 講師（現：基礎工学研究科 准教授）が開講する量子分子科学

特論の講義を受けたことです．さらに，量子力学の表層の一部を学んだ後の博士前期課程一年次の夏には吉田 教授および同研究室所属 大阪大学ナノサイエンスデザイン教育支援センター 下司 雅章 特任准教授らも企画に携わっていらっしゃる Computational Materials Design ワークショップへの参加や，それとは別にお誘い頂いた計算物質科学イニシアティブにおける講義などを通じて計算科学と第一原理計算との関わりについて勉強する機会をいただきました．EPFL への留学の際には，Nicola Marzari 教授の研究グループの研究員および同年代の博士課程の学生ら電子論の専門家と伴に カルフォルニア大学アーバイン校 Kieron Burke 教授の開催する DFT 講習会に参加するなど，研究室内のみでは学べない生きた知識を蓄える機会を持つことができました．また，学会等に参加した際には国立研究開発法人産業技術総合研究所 香山 正憲 主席研究員から研究への助言をいただいただけでなく，香山 博士ご自身や尾方 教授および君塚 准教授の貢献も多大に含まれている日本国内での当該分野の急速な発達について御教授いただく機会がありました．名前を挙げさせていただいた方々をはじめとする量子力学・電子論ならびに計算科学に非常に造詣の深い方々と関わる機会をいただいた中で，自身は科学技術の発展の中で脈々と築き上げられてきた原子シミュレーションを使う立場の人間であるということを強く意識させられ，日々の研究や本論文の執筆にあたっての心掛けの一つとなりました．このような貴重な機会に恵まれたことを心より感謝致します.

また，博士後期課程三年次には JFE スチール株式会社 京浜地区スチール研究所において 5 週間のインターン実習に参加する機会をいただきました．数値解析のみならず，実際の材料開発における状況を間近で感じることができ，材料開発の多様性や原子シミュレーションに対する期待を認識することが出来ました．同時に，自身が原子シミュレーションを偏重する傾向にあることに気づくことができ，その後の研究においては多角的な視点から議論することを意識し，より理解を深めることができたと感じています．業務中に時間を割いて協力していただいた多くの方に，改めて御礼申し上げます.

このような学外での貴重な経験に加え，日々の研究室での生活を快適に過ごすことができたのは花見 眞司 技術職員，譯田 真人 助教授を始めとした歴代のスタッフの方々，大学事務職員の方々，および所属学生のみなさまのおかげです．著者が研究を進めるにあたりサポートしていだいたすべての方に心より御礼申し上げます.

最後に，陰ながら大学院での生活面を支えてくれただけではなく，助言と伴に著者の志を尊重してくれた，父 松原 潤治，母 豊恵に心から感謝します.

関連発表論文

原著学術論文 (査読有)

1. 松原和輝, 君塚 肇, 尾方 成信, 構造異方性を考慮した準調和近似に基づく Mg の熱膨張挙動の第一原理解析, 材料, Vol. 63, No. 2, pp. 188–193 (2014).

2. K. Matsubara, H. Kimizuka and S. Ogata, Long-range intercluster interactions of solute nanoprecipitates in Mg–Y alloys: A first-principles study, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 657, pp. 662–670 (2016).

国際会議論文 (査読有)

1. H. Kimizuka, K. Matsubara and S. Ogata, First-principles derivation of nonlinear elastic constants of magnesium, Proceedings of the 9th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications, edited by W. J. Poole and K. U. Kainer, pp. 1023–1026, July (2012).

投稿準備中

1. K. Matsubara, H. Kimizuka and S. Ogata, Molecular dynamics analysis on interactions between I_1-type stacking faults and dislocations in Mg–Y alloys, in preparation.

国際学会発表

1. ◯ K. Matsubara, H. Kimizuka and S. Ogata, First-principles study of the anisotropic thermal expansion of Mg based on quasi-harmonic approximation, International Symposium on Atomic Modeling for Mechanics and Multiphysics of Matericals (ISAM4), Tokyo, Japan, July 22–24, 2013.

2. ○ K. Matsubara, H. Kimizuka and S. Ogata, Energetic analysis of long-range periodic order in Mg–Y alloys on first-principles calculations, International Union of Materials Research Societies – International Conference in Asia 2014, Fukuoka, Japan, August 24–30, 2014.

3. ○ K. Matsubara, H. Kimizuka and S. Ogata, First-principles study on stability of nanostructures with long-range periodic order of solute clusters in Mg–Y alloys, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, November 30–December 5, 2014.

国内学会発表

1. ○ 松原 和輝, 君塚 肇, 尾方 成信, 第一原理計算に基づく純マグネシウムの弾性定数の温度依存性評価, 第 17 回分子動力学シンポジウム, 東京, 2012 年 6 月 5 日.

2. ○ 松原 和輝, 君塚 肇, 尾方 成信, 構造異方性を考慮した擬似調和近似に基づくマグネシウムの熱力学特性の解析, 日本金属学会 2013 年春期大会, 東京, 2013 年 3 月 21 日–23 日.

3. ○ 松原 和輝, 君塚 肇, 尾方 成信, Mg–Y 合金における面状溶質クラスターの長周期規則に関する第一原理的解析, 日本金属学会 2014 年春期大会, 東京, 2014 年 3 月 27 日–29 日.

4. ○ 松原 和輝, 君塚 肇, 尾方 成信, Mg–Y 合金における I1 型積層欠陥と転位の相互作用に関する分子動力学解析, M&M2015 材料力学カンファレンス, 神奈川, 2015 年 11 月 21 日–23 日.

受賞

1. 日本材料学会 分子動力学部門委員会 若手奨励賞, 2012 年 6 月.