

信州大学審査学位論文

マグネシウムの塑性変形における
素過程に関する原子論的研究

2020年9月

総合工学系研究科 システム開発工学専攻

吉川 創

目次

1. 序論	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 Mg の変形特性	3
1.2.1 すべり変形.....	3
1.2.2 双晶変形.....	5
1.2.3 Mg 合金	6
1.3 本研究の目的と構成.....	8
参考文献.....	10
2. 原子シミュレーション	14
2.1 分子動力学法.....	14
2.2 原子間ポテンシャル	17
2.2.1 原子埋め込み法 (EAM) ポテンシャル	17
2.2.2 修正原子埋め込み法 (MEAM) ポテンシャル.....	18
2.3 Nudged Elastic Band (NEB) 法.....	23
参考文献.....	26
3. Mg における(a)すべりに及ぼす非すべり応力の影響	28
3.1 緒言.....	28
3.2 計算方法.....	29
3.3 計算結果および考察.....	31
3.3.1 各変形モードのエネルギー的評価	31
3.3.2 {0001}<1120>底面すべり	34
3.3.3 {1101}<1120>一次錐面すべり	37
3.3.4 {1100}<1120>柱面すべり	41
3.4 結言.....	46
参考文献.....	47
4. Mg における既存の I₁ 積層欠陥からの欠陥核生成	49
4.1 緒言.....	49
4.2 計算方法.....	49

4.3 計算結果および考察.....	53
4.3.1 {0001}底面に対する $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向のせん断シミュレーション	53
4.3.2 $\{\bar{1}\bar{1}26\}$ 面に対する $\langle 11\bar{2}1 \rangle$ 方向のせん断シミュレーション	54
4.3.3 錐面に対するせん断シミュレーション	55
4.4 結言.....	60
参考文献.....	61
5. NEB 法を用いた$\{10\bar{1}2\}\langle \bar{1}011 \rangle$双晶の均一核生成のエネルギー解析	62
5.1 緒言.....	62
5.2 計算方法.....	62
5.3 計算結果および考察.....	64
5.4 結言.....	70
参考文献.....	70
6. 結論	71
謝辞	74
発表論文目録.....	75

1. 序論

1.1 研究背景

近年、環境負荷低減を背景に、省エネルギー化や二酸化炭素排出量削減の観点から輸送機器の軽量化が図られている。特に自動車や航空機に求められる要求は、軽量化だけでなく安全性の向上や製造コストの削減など多岐にわたる。これらの要求を満たすための一つの手段として、従来の鉄鋼材料主体の材料構成からアルミニウム合金や樹脂などを適材適所に配置するマルチマテリアル化が進められている。その次世代の軽量化を担う構造材料としてマグネシウム (Mg) やチタン (Ti) が注目されているが、コストや加工性などの観点から実用化に向けた課題が未だ多く残されている。

Mg の比重は、鉄 (Fe) の約 1/4、Ti の約 1/3、アルミニウム (Al) の約 2/3 と、実用金属中で最も軽量であり、優れた比強度・比剛性を有するため、自動車や航空機をはじめとする輸送機器の軽量化において、炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics: CFRP) やガラス繊維強化プラスチック (Glass Fiber Reinforced Plastics: GFRP) と並んで次世代の構造材料として注目されている。また、Mg は比強度・比剛性に加え振動吸収性、寸法安定性やリサイクル性にも優れることから、自動車のエンジンブロックやノートパソコンや携帯電話の筐体などに使用されている。しかしながら、Mg の特徴を生かした軽量構造材料としての使用は限られている。自動車部品や電子機器の筐体に使用されている Mg 材料の多くはダイカストを中心とする鋳造法によって製造されており、展伸材を塑性加工した製品は限られている。これは、Mg 材料の室温成形性が低く、室温域での成形加工が困難であることに起因する。そのため、Mg 材料の成形加工は高温下で行わなければならない、材料や金型を加熱するための付加的な加熱装置の増設等が必要となり、製造工程が複雑になる、加工コストが高くなるといった問題が生じる。したがって、低コストで生産性の高い Mg 材料を製造するために、室温成形性の高い Mg 材料の設計・開発が求められている。

Mg の室温成形性の低さは、その結晶構造が六方最密 (Hexagonal Close-Packed: HCP) 構造であるために、体心立方 (Body-Centered Cubic: BCC) 構造 (例えば、Fe) や面心立方 (Face-Centered Cubic: FCC) 構造 (例えば、Al) の金属材料と比べ、主すべり系である底面すべりと等価なすべり系の数が少ないことに起因している。図 1.1 に Mg の主な変形モードを示す。図 1.1(a) で示されるように、底面すべりと等価なすべり系の数は少なく、底面すべりだけでは (a) 方向の塑性変形しか担うことができず、(c) 方向の塑性変

1. 序論

形を担うことができない。〈c〉方向の塑性変形は錐面すべりによってもたらされるが、錐面すべりの臨界分解せん断応力（Critical Resolved Shear Stress: CRSS）は底面すべりと比べて極めて高いため、錐面すべりは室温ではほとんど駆動せず、その CRSS は著しい温度依存性を示す[1.1-1.4]。そのため、多結晶において結晶を任意の形状に変形させるためには、少なくとも五つの独立なすべり系が必要であるとする von Mises の条件を満たすことができない。したがって、このすべり系の不足を補うために、Mg の塑性変形では、すべり変形だけでなく双晶変形も駆動する[1.5-1.7]。Mg の塑性変形においては、c 軸に対して引張荷重が負荷される場合、 $\{10\bar{1}2\}$ 引張双晶[1.6]、圧縮荷重が負荷される場合、 $\{10\bar{1}1\}$ 圧縮双晶[1.7]が主に形成されることが知られている（図 1.1(b)参照）。 $\{10\bar{1}2\}$ 引張双晶の CRSS は 2-3 MPa 程度であり、変形の初期段階で形成するため、Mg の塑性変形において重要な役割を果たすことが示している[1.5, 1.6, 1.8]。一方、 $\{10\bar{1}1\}$ 圧縮双晶の CRSS は約 114 MPa と $\{10\bar{1}2\}$ 引張双晶と比べて極めて高く、著しい温度依存性を示す[1.1]。さらに、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶形成後の双晶内部の応力状態は、c 軸に対して引張応力が負荷された状態に対応するため、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶内部でさらに $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が形成する $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ 二重双晶も形成される[1.7, 1.9, 1.10]。 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶や $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ 二重双晶は、変形の後期段階で形成し、破壊に寄与することが報告されている[1.5, 1.7, 1.9, 1.10]。また、Mg 材料の圧延のような一次加工では、加工後に底面が板面に対して平行に配向する底面集合組織を形成する。底面集合組織の形成は圧延加工における板厚の減少を阻害し、

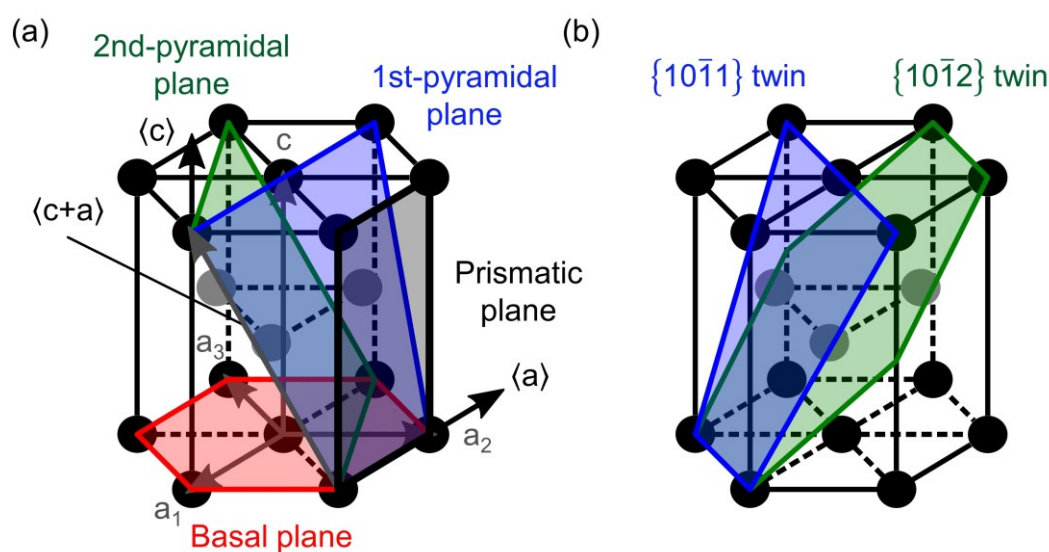


Fig.1.1 Deformation modes in HCP Mg: (a) slip systems and (b) twinning modes.

1. 序論

圧延加工中の割れの原因となる。

一般に、金属材料において所望の力学的特性を得るためには、それらの力学的特性が材料中の格子欠陥と密接に関係することから、格子欠陥の振舞いやそれらの相互作用を理解し、制御する必要がある。特に、HCP 構造を有する Mg はすべり系の種類が多く、塑性変形中に双晶変形も生じ、複数の変形モードが競合するため、単一の変形モードの理解だけでなくそれら個々の理解が重要となる。近年の分析技術の進歩に伴い、高分解能透過型顕微鏡 (High-Resolution Transmission Electron Microscopy: HRTEM) による原子レベルの材料観察や、現象が起きている状態でのその場 (in-situ) 分析が可能になってきているが、欠陥間の相互作用の観測や時間に伴って変わりゆく特定の現象を観察することは未だに困難である。

近年の計算機性能の飛躍的な向上を背景に、原子系を扱う第一原理計算や分子動力学法といった原子シミュレーションが、材料の力学的特性の解析・予測といった材料研究において有力なツールになっている。第一原理計算は、Schrödinger 方程式に基づいて電子状態を計算するため、原子間の結合や電子状態に起因する各種の物性を非経験的に導出することができるが、計算負荷が高く、計算可能なモデルは限定的である。一方、原子間の相互作用に関して実験や第一原理計算で得られる物性を再現するように調整されたポテンシャル関数を適用する分子動力学法は、原子スケールで欠陥場のダイナミクスを扱うことができる。そのため、Mg に関して、実験や連続体力学では扱うことが困難な転位芯構造[1.11-1.15]、変形双晶[1.16-1.18]、転位と双晶の相互作用[1.19, 1.20]、き裂の挙動[1.21-1.23]などに対する研究が精力的に行われている。

1.2 Mg の変形特性

1.2.1 すべり変形

上述したように、Mg の結晶構造は HCP 構造である。HCP 構造の格子定数は六角形の底面に位置する原子間の距離 a と六角柱の高さ c である。また、HCP 構造を特徴づけるパラメータとして格子定数 a と c の比をとった軸比 c/a 比がある。HCP 構造において原子が完全な球である場合、 c/a 比は $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ となり、これを理想軸比というが、実際の軸比は理想軸比から多少ずれている。この理想軸比とのずれによって同じ HCP 構造の金属であっても、活動しやすいすべり系の種類が異なる。

Mg の主すべり系は、最密面である底面における $\{0001\}\{11\bar{2}0\}$ 底面すべりである。この

1. 序論

{0001}{11 $\bar{2}$ 0}底面すべりをもたらす転位は二つの Shockley の部分転位に分解する．底面転位の分解を図 1.2 に示す．{0001}{11 $\bar{2}$ 0}底面すべりは，図 1.2 に示されるように，B から B へ b_1 ($=1/3\langle 11\bar{2}0\rangle$) 滑ることになる．このすべりをもたらす転位を完全転位という．一方で，B から B へ滑る代わりに A 層の谷間になっている C を経由するジグザグな経路を考えると， b_1 は二つの Burgers ベクトル b_2 ($=1/3\langle 01\bar{1}0\rangle$) と b_3 ($=1/3\langle 10\bar{1}0\rangle$) に分解されたことになる．この Burgers ベクトルの分解は，Burgers ベクトルの大きさの二乗の大小関係から分解の可否を判定する Frank 則からも，エネルギー的に好ましいことが知られている．また，この分解した Burgers ベクトルを有する転位を部分転位といい，特に b_2 の部分転位を leading 部分転位， b_3 の部分転位を trailing 部分転位という．分解した二つの部分転位は互いに離れた状態になり，この部分転位間の領域における底面の積層順序は，本来の...ABABABAB...から...ABABCACA...のように変わる．このような積層順序のくずれを積層欠陥 (Stacking Fault: SF) といい，HCP 構造では部分転位間に原子層二層分の FCC 構造が形成される．この SF は，原子層二層分の積層順序のくずれを形成することから， I_2 SF と呼ばれる．また，SF とその両端の部分転位を拡張転位という．

主すべり系である底面すべり以外のすべり系は，総称して非底面すべりと呼ばれる．

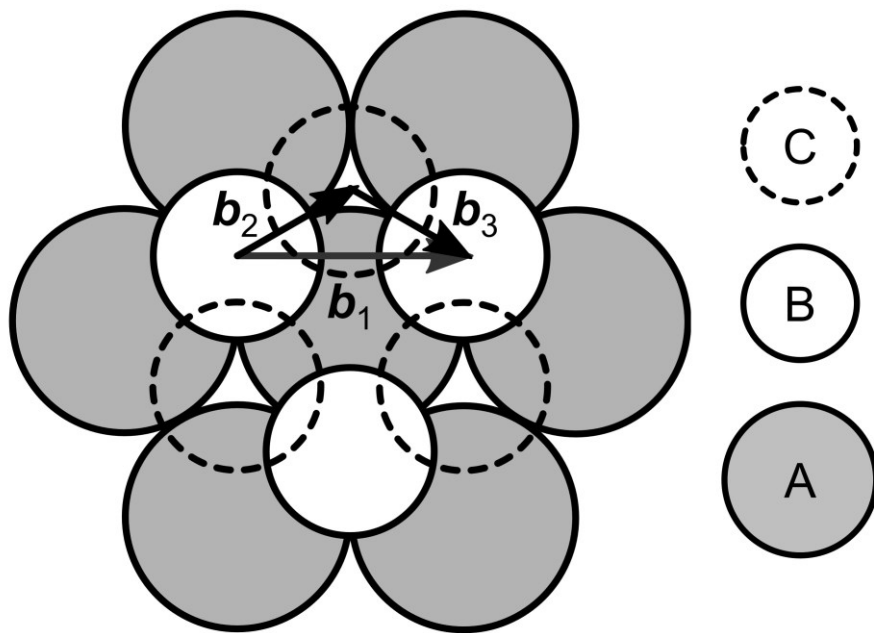


Fig. 1.2 Dissociation of perfect dislocation, b_1 , into partial dislocations, b_2 and b_3 , in basal slip.

1. 序論

{1100}{1120}柱面すべりは底面すべりと同様に (=1120) 方向の塑性変形をもたらし、これらのすべりを担う転位を転位という。柱面すべりは非底面すべりであるが、底面すべりと同様に方向の塑性変形をもたらす。したがって、Mgの延性を向上させるためには、方向の塑性変形をもたらすことができる錐面すべりの駆動が重要となる。この錐面すべりを担う転位を<c+a>転位という。<c+a>成分を有するすべり系は、図1.1(a)で示されるように、一次錐面すべりと二次錐面すべりである。従来、Mgにおいてc軸方向の荷重負荷下で駆動する錐面すべりは二次錐面すべりであることが報告されている[1.3]。一方、近年、この二次錐面すべりによるすべり痕が再度詳細に分析され、観察されたすべり痕が二次錐面すべりによるものではなく、一次錐面すべりによるものだという報告もされている[1.24, 1.25]。このように<c+a>転位のすべり挙動や転位芯構造の詳細は、未だ明らかになっておらず、錐面の<c+a>転位芯構造[1.11, 1.13-1.15, 1.26-1.29]や錐面間の交差すべり[1.3, 1.25, 1.30-1.33]に関して、議論が今もなお続いている。

すべり変形や次項で説明する双晶変形は塑性変形に寄与する重要な変形モードであるため、材料特性を制御する上でそれらのメカニズムや優位性の理解が必要となる。塑性変形において個々の変形モードの優位性はCRSSから考えることができる。単結晶材料に外力を加えた場合、塑性変形が開始する臨界の分解せん断応力がCRSSであるが、単結晶材料に対する荷重負荷下ではCRSSは荷重の負荷方向に依存せず、一定の値となる。この法則をSchmid則と呼ぶが、Mgの塑性変形においてはSchmid則に従わない非Schmid的な挙動が報告されており[1.34, 1.35]、分解せん断応力 (Resolved Shear Stress: RSS) 以外の応力成分がその変形挙動に影響を及ぼすことも報告されている[1.35-1.37]。しかしながら、これらの影響に関する研究は十分に行われていない。

1.2.2 双晶変形

双晶変形とは、ある面 (K_1) に平行な均一せん断によって母相と同じ結晶構造で方位の異なる領域が形成されることをいう[1.38]。Mgの双晶は均一せん断変形に加え、shuffling (シャッフリング) と呼ばれる原子の短距離移動が必要である。図1.3は K_1 面に沿って η_1 方向に均一せん断変形した様子を示したものである。 K_1 面上側が双晶せん断変形したとき、上側に描いた紙面に垂直な円筒は図1.3のように半楕円筒になる。円筒の半径を単位長さにとれば、図1.3の s がせん断ひずみ量になる。このとき、 K_1 面と $\cot \phi = s/2$ で与えられる角度 ϕ をなす K_2 面はこのせん断変形によって K_2' 面になるが、双晶内の K_2' 面は母相の K_2 面と結晶学的に同じである。 K_1 面や K_2 面に平行な面上に描

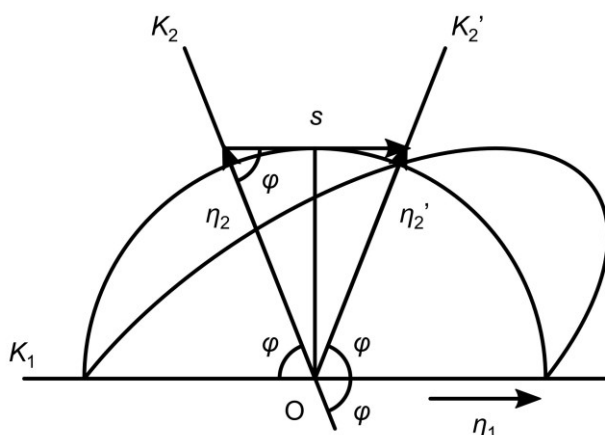


Fig. 1.3 Invariant planes, K_1 and K_2 , and directions, η_1 and η_2 , in twin deformation.

いた図形はこのせん断変形によって変化せず、 K_1 面や K_2 面は不変面である。また、 η_1 を含む K_1 面に垂直な面 (図 1.3 の紙面) と K_2 面の交線方向が η_2 方向で、せん断後の η_2' 方向は K_2' 面と同様、母相の η_2 方向と結晶学的に同じである。双晶変形はこれら四つの双晶要素 K_1 , K_2 , η_1 , η_2 によって特徴づけられる。

Mg で一般的に観察される変形双晶は、 $\{10\bar{1}2\}$ 引張双晶と $\{10\bar{1}1\}$ 圧縮双晶である。双晶変形の CRSS が低いことから、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶は $\{10\bar{1}1\}$ 双晶よりも優先的に形成されるが、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS が低い理由は明らかでない。また、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶内部でさらに $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が形成する $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ 二重双晶も観察されている。 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶や $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ 二重双晶の形成は、母相と双晶との界面に沿った破壊につながる[1.5, 1.9, 1.10]。Mg において変形双晶は塑性変形中に発現し、破壊にも寄与することから、強度や延性といった材料特性を理解する上で重要なファクターである。そのため、双晶境界エネルギーや双晶転位エネルギーに関する研究[1.39, 1.40]や双晶境界とき裂の相互作用[1.23], 双晶変形の塑性変形メカニズム[1.41]などが調べられているが、特に変形双晶の形成メカニズムは未だ十分に明らかになっていない。

1.2.3 Mg 合金

実際の構造材料は、純金属に所望の用途に合わせた力学的特性を付与するために、他の元素を添加して合金化される。Mg 材料で一般的に用いられる合金は Al と亜鉛 (Zn) を添加した Mg-Al-Zn 系合金 (AZ 系合金) や Zn とジルコニウム (Zr) を添加した Mg-Zn-Zr 系合金 (ZK 系合金) などであり、元素の添加量に応じて機械的性質を強化することができる。しかし、これらの Mg 合金は一般的に冷間加工性が悪いため、展伸材とし

1. 序論

てよりも鋳造材としての利用がほとんどである。一方、Mg 材料の室温延性を大幅に向上させる添加元素として、希土類 (Rare Earth: RE) 元素が注目されている[1.42-1.47]。例えば、Mg にイットリウム (Y) を添加することで、純 Mg と同等の強度を維持しながら延性が大幅に向上することが報告されている[1.46]。しかし、RE 元素は希少価値が高く、高価であるため、これらの元素が延性を向上させるメカニズムを理解し、代替となる添加元素を見いだす必要がある。近年の研究[1.48]では、すべり変形に及ぼす Y 添加の影響が密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) に基づいた第一原理計算から調査され、Y 添加が非底面すべりの一つである柱面すべりの CRSS を下げることで優れた延性をもたらすことを示した。また、Y と同等の効果が得られる添加元素として、それらが原子半径と電気陰性度で整理できることが示された[1.48]。一方で別の研究では、Mg への Y 添加は(c+a)転位の活動を著しく高めることを報告している[1.46, 1.49, 1.50]。この理由として、Mg への Y の添加が I_1 積層欠陥エネルギー (Stacking Fault Energy: SFE) を著しく減少させ、その結果として形成する I_1 積層欠陥 (I_1 Stacking Fault: I_1 SF) が(c+a)転位の生成源として作用することが透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) を用いた観察と DFT 計算の観点から示唆されている[1.49]。 I_1 SF の模式図を図 1.4 に示す。 I_1 SF は底面の積層順序...ABABABAB...から A 面を一原子層抜き取り、BB 面で Shockley の部分転位に対応する $1/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle$ の変位を与えることで形成され、...ABABBCBC...のように原子層一層分の FCC 構造が形成される。結果として、 I_1 SF の端部には(c+a)成分を有する転位が生成される。 (c+a)転位は c 軸方向の塑性変形をも

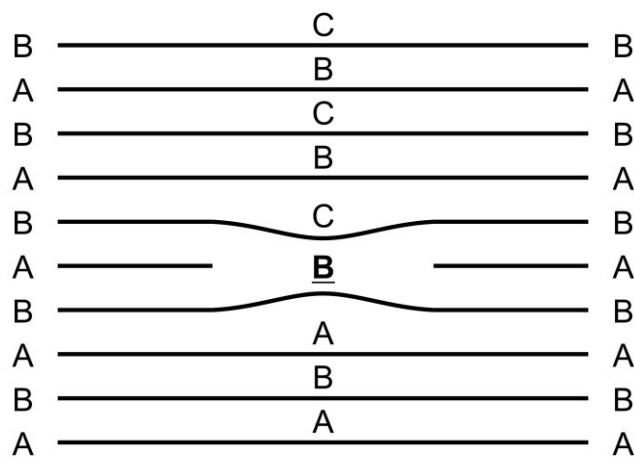


Fig. 1.4 Schematic illustration of intrinsic I_1 stacking fault.

1. 序論

たらすことができるため、Mg の延性を改善する上で重要な役割を果たす。一方、材料中に含まれる転位の数は有限であるため、継続的な塑性変形をもたらすためには、材料中に内在する転位の活動の活性化だけでなく、転位の生成・増殖が不可欠である。しかし、 I_1 SF からの $\langle c+a \rangle$ 転位の生成過程の詳細は十分に分かっていない。

1.3 本研究の目的と構成

Mg 材料は非常に有望な軽量構造材料であるが、室温延性に乏しく、冷間加工が困難であることが、その大幅な実用化に向けた課題の一つとなっている。これは Mg が HCP 構造を有するために、対称性が低く主すべり系である底面すべりだけではすべり系の数が十分でないことに起因している。また、複数のすべり系に加え、双晶変形も塑性変形に寄与する上、それらの活動性が著しく異なることが Mg の変形挙動の理解をより複雑にしている。そのため、Mg の塑性変形は BCC 構造や FCC 構造を有する金属材料と比べて非常に複雑になり、その詳細を理解することは困難である。その一方で、Mg の塑性変形を理解しそれを深化させるためには、単一の変形モードだけでなく、複数の変形モードそれぞれの理解が必要不可欠である。

既に述べたように、Mg の乏しい室温延性は各変形モード間の活動性の違いが要因となっている。各変形モードの活動性は Schmid 則に基づいて CRSS で評価されるが、近年、Mg の塑性変形において Schmid 則から逸脱した挙動が報告されている[1.34, 1.35]。また、荷重負荷下の変形モードの活動を理解し予測するためには、単軸負荷下だけでなく多軸負荷下のような応力状態の考慮が必要であるが、これらの知見は十分に得られていない。一方、Mg の室温延性を改善するためには、変形メカニズムの理解だけでなく、各種変形モードの活性化や強化の方法を明らかにする必要がある。Mg の室温延性向上に寄与する非底面すべりを担う $\langle c+a \rangle$ 転位の活動の強化に関しては、Y の添加が有効であることが示唆されている[1.46, 1.49]。材料が持続的に塑性変形するためには、材料中に内在する転位の活動を活性化させるだけでなく、新たな転位の生成・増殖が必要となるが、Y の添加に伴う室温延性の向上と $\langle c+a \rangle$ 転位の活動の強化を関係づける転位の生成メカニズムの詳細は十分に明らかになっていない。加えて、室温での Mg の塑性変形では、すべり系の不足を補うために双晶変形も駆動する。特に $\{10\bar{1}2\}$ 引張双晶は、CRSS が底面すべりに次いで低く、変形の早期から形成されることが分かっている。しかし、双晶変形の駆動に関する基礎的な知見、特に核生成のメカニズムは明らかになっていな

1. 序論

い. 双晶の核生成では, 母相との間に界面で囲まれた双晶核が生成し, その核が消失に至る不安定な状態と核が安定して成長できる状態との閾値が存在すると考えられる. したがって, 双晶の安定的な生成およびその後の成長をエネルギー的に評価することは, 双晶の核生成のメカニズムを理解するために有益である.

そこで本研究では, 実験的に直接観察することが困難な Mg の塑性変形におけるこれら種々の素過程を原子スケールで解明することを目的とする. この目的のために, 原子スケールで欠陥場のダイナミクスを解析することが可能な分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法および欠陥の生成や反応といった動的過程をエネルギー論的に調べることが可能な Nudged Elastic Band (NEB) 法を用いて, Mg の⟨a⟩転位によるすべり (以後, ⟨a⟩すべりとする) に及ぼす垂直応力の影響, Mg の成形性の向上に寄与する⟨c+a⟩転位の生成源になり得る I_1 積層欠陥からの欠陥核生成, Mg の塑性変形において最もよく観察される変形双晶である $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の均一核生成に着目し, 解析を行うことで, Mg の塑性変形の基礎的な知見を広げる.

本論文の構成は以下に示す通りである.

本章では, 研究背景と Mg の基本的な変形特性について述べた. また, 本研究の目的を明らかにした.

第 2 章では, 本研究で用いる原子シミュレーションである MD 法と NEB 法, これらのシミュレーションで用いられる原子間ポテンシャルについての説明をする.

第 3 章では, 二つの異なる原子間ポテンシャルを用いて, Mg の⟨a⟩すべりに関して垂直応力負荷下のせん断シミュレーションを行い, それぞれの変形メカニズムを調査し, 非すべり応力が⟨a⟩すべりに及ぼす影響を系統的に明らかにする.

第 4 章では, ⟨c+a⟩転位の生成源として考えられている I_1 積層欠陥を含んだせん断シミュレーションを行い, I_1 積層欠陥からの欠陥核生成のメカニズムを明らかにする.

第 5 章では, NEB 法を用いて, $\{10\bar{1}2\}\{1011\}$ 双晶の均一核生成をエネルギー的に解析し, 負荷せん断ひずみが $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の均一核生成の及ぼす影響を調査する. また, 双晶の形成に伴って生じる双晶境界および双晶転位による欠陥エネルギーの増加と弾性ひずみエネルギーの減少から双晶の均一核生成モデルを検討し, NEB 計算の結果とともに議論する.

第 6 章では, 結論として本研究を総括する.

参考文献

- [1.1] H. Yoshinaga and R. Horiuchi, Deformation Mechanisms in Magnesium Single Crystals Compressed in the Direction Parallel to Hexagonal Axis, *Trans. JIM* **4** (1963), pp.1-8.
- [1.2] H. Yoshinaga and R. Horiuchi, On the Nonbasal Slip in Magnesium Crystals, *Trans. JIM* **5** (1964), pp.14-21.
- [1.3] T. Obara, H. Yoshinaga, and S. Morozumi, $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ Slip system in magnesium, *Acta Metall.* **21** (1973), pp.845-853.
- [1.4] A. Chapuis and J.H. Driver, Temperature dependency of slip and twinning in plane strain compressed magnesium single crystals, *Acta Mater.* **59** (2011), pp.1986-1994.
- [1.5] J. Koike, Enhanced Deformation Mechanisms by Anisotropic Plasticity in Polycrystalline Mg Alloys at Room Temperature, *Metall. Mater. Trans. A* **36** (2005), pp.1689-1696.
- [1.6] M.R. Barnett, Twinning and the ductility of magnesium alloys Part I: “Tension” twins, *Mater. Sci. Eng. A* **464** (2007), pp.1-7.
- [1.7] M.R. Barnett, Twinning and the ductility of magnesium alloys Part II. “Contraction” twins, *Mater. Sci. Eng. A* **464** (2007), pp.8-16.
- [1.8] R.E. Reed-Hill and W.D. Robertson, Additional modes of deformation twinning in magnesium, *Acta Metall.* **5** (1957), pp.717-727.
- [1.9] W.H. Hartt and R.E. Reed-Hill, Internal Deformation and Fracture of Second-Order $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ Twins in Magnesium, *Trans. Metall. Soc. AIME* **242** (1968), pp.1127-1133.
- [1.10] D. Ando, J. Koike, and Y. Sutou, Relationship between deformation twinning and surface step formation in AZ31 magnesium alloys, *Acta Mater.* **58** (2010), pp.4316-4324.
- [1.11] S. Ando, T. Gotoh, and H. Tonda, Molecular Dynamics Simulation of $\langle c+a \rangle$ Dislocation Core Structure in Hexagonal-Close-Packed Metals, *Metall. Mater. Trans. A* **33** (2002), pp.823-829.
- [1.12] J.A. Yasi, T. Nogaret, D.R. Trinkle, Y. Qi, L.G. Hector Jr., and W.A. Curtin, Basal and prism dislocation cores in magnesium: comparison of first-principles and embedded-atom-potential methods predictions, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **17** (2009), 055012.
- [1.13] T. Nogaret, W.A. Curtin, J.A. Yasi, L.G. Hector Jr., and D.R. Trinkle, Atomistic study of edge and screw $\langle c+a \rangle$ dislocations in magnesium, *Acta Mater.* **58** (2010), pp.4332-4343.

1. 序論

- [1.14] K.-H. Kim, J.B. Jeon, N.J. Kim, and B.-J. Lee, Role of yttrium in activation of $\langle c+a \rangle$ slip in magnesium: An atomistic approach, *Scr. Mater.* **108** (2015), pp.104-108.
- [1.15] H. Fan, Q. Wang, X. Tian, and J.A. El-Awady, Temperature effects on the mobility of pyramidal $\langle c+a \rangle$ dislocations in magnesium, *Scr. Mater.* **127** (2017), pp.68-71.
- [1.16] B. Li and E. Ma, Atomic Shuffling Dominated Mechanism for Deformation Twinning in Magnesium, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009), 035503.
- [1.17] L. Leclercq, L. Capolungo, and D. Rodney, Atomic-Scale Comparison Between Twin Growth Mechanisms in Magnesium, *Mater. Res. Lett.* **2** (2014), pp.152-159.
- [1.18] A. Ostapovets and A. Serra, Slip dislocation and twin nucleation mechanisms in hcp metals, *J. Mater. Sci.* **52** (2017), pp.533-540.
- [1.19] M. Yuasa, K. Masunaga, T. Yoshida, M. Mabuchi, and Y. Chino, Interactions of a screw dislocation with a $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ double twin in Mg, *Acta Mater.* **61** (2013), pp.4714-4725.
- [1.20] Z. Li, J. Wang, and W. Liu, Basal $\langle a \rangle$ dislocation- $\{\bar{1}011\}$ contraction twin interactions in magnesium, *Comput. Mater. Sci.* **155** (2018), pp.11-16.
- [1.21] T. Tang, S. Kim, M.F. Horstemeyer, and P. Wang, Atomistic modeling of crack growth in magnesium single crystal, *Eng. Fract. Mech.* **78** (2011), pp.191-201.
- [1.22] Z. Wu and W.A. Curtin, Brittle and ductile crack-tip behavior in magnesium, *Acta Mater.* **88** (2015), pp.1-12.
- [1.23] 松中 大介, 渋谷 陽二, 大西 恭彰, 分子動力学法を用いたマグネシウムの破壊じん性に関する原子論的解析, 材料 65 巻 (2016), pp.141-147.
- [1.24] H. Fan and J.A. El-Awady, Towards resolving the anonymity of pyramidal slip in magnesium, *Mater. Sci. Eng. A* **644** (2015), pp.318-324.
- [1.25] K.Y. Xie, Z. Alam, A. Caffee, and K.J. Hemker, Pyramidal I slip in c-axis compressed Mg single crystals, *Scr. Mater.* **112** (2016), pp.75-78.
- [1.26] M. Ghazisaeidi, L.G. Hector Jr., and W.A. Curtin, First-principles core structures of $\langle c+a \rangle$ edge and screw dislocations in Mg, *Scr. Mater.* **75** (2014), pp.42-45.
- [1.27] Z. Wu and W.A. Curtin, The origins of high hardening and low ductility in magnesium, *Nature* **526** (2015), pp.62-67.
- [1.28] Z. Wu and W.A. Curtin, Intrinsic structural transitions of the pyramidal I $\langle c+a \rangle$

- dislocation in magnesium, *Scr. Mater.* **116** (2016), pp.104-107.
- [1.29] A. Kumar, B.M. Morrow, R.J. McCabe, and I.J. Beyerlein, An atomic-scale modeling and experimental study of $\langle c+a \rangle$ dislocations in Mg, *Mater. Sci. Eng. A* **695** (2017), pp.270-278.
- [1.30] Y. Tang and J.A. El-Awady, Formation and slip of pyramidal dislocations in hexagonal close-packed magnesium single crystals, *Acta Mater.* **71** (2014), pp.319-332.
- [1.31] D. Buey and M. Ghazisaeidi, Atomistic simulation of $\langle c+a \rangle$ screw dislocation cross-slip in Mg, *Scr. Mater.* **117** (2016), pp.51-54.
- [1.32] M. Itakura, H. Kaburaki, M. Yamaguchi, and T. Tsuru, Novel Cross-Slip Mechanism of Pyramidal Screw Dislocations in Magnesium, *Phys. Rev. Lett.* **116** (2016), 225501.
- [1.33] Z. Wu and W.A. Curtin, Mechanism and energetic of $\langle c+a \rangle$ dislocation cross-slip in hcp metals, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** (2016), pp.11137-11142.
- [1.34] M.R. Barnett, Z. Keshavarz, A.G. Beer, and X. Ma, Non-Schmid behaviour during secondary twinning in a polycrystalline magnesium alloy, *Acta Mater.* **56** (2008), pp.5-15.
- [1.35] C.D. Barrett, H.E. Kadiri, and M.A. Tschopp, Breakdown of the Schmid law in homogeneous and heterogeneous nucleation events of slip and twinning in magnesium, *J. Mech. Phys. Solids* **60** (2012), pp.2084-2099.
- [1.36] M. Uranagase and R. Matsumoto, Effects of normal stresses on the homogeneous nucleation of a basal dislocation in magnesium, *Comput. Mater. Sci.* **113** (2016), pp.143-147.
- [1.37] A. Ostapovets and O. Vatazhuk, Non-Schmid behavior of extended dislocations in computer simulations of magnesium, *Comput. Mater. Sci.* **142** (2018), pp.261-267.
- [1.38] 吉永日出男, 稠密六方晶金属の変形双晶 マグネシウムを中心として, 内田老鶴圃, 第1版, 2007.
- [1.39] J. Wang, I.J. Beyerlein, J.P. Hirth, and C.N. Tomé, Twinning dislocations on $\{\bar{1}011\}$ and $\{\bar{1}013\}$ planes in hexagonal close-packed crystals, *Acta Mater.* **59** (2011), pp.3990-4001.
- [1.40] D. Matsunaka, A. Kanoh, and Y. Shibutani, Energetic Analysis of Deformation Twins and Twinning Dislocations in Magnesium, *Mater. Trans.* **54** (2013), pp.1524-1527.
- [1.41] 奥村大, 大塚真生, 渋谷陽二, 分子動力学法によるマグネシウムナノツイン構造の塑性変形機構解析, 材料 67 卷 (2018), pp.215-221.
- [1.42] S.R. Agnew, M.H. Yoo, and C.N. Tomé, Application of texture simulation to

- understanding mechanical behavior of Mg and solid solution alloys containing Li or Y, *Acta Mater.* **49** (2001), pp.4277-4289.
- [1.43] Y. Chino, M. Kado, and M. Mabuchi, Compressive deformation behavior at room temperature – 773 K in Mg-0.2 mass%(0.035at.%)Ce alloy, *Acta Mater.* **56** (2008), pp.387-394.
- [1.44] S. Miura, S. Imagawa, T. Toyoda, K. Ohkubo, and T. Mohri, Effect of Rare-Earth Elements Y and Dy on the Deformation Behavior of Mg Alloy Single Crystals, *Mater. Trans.* **49** (2008), pp.952-956.
- [1.45] N. Stanford, D. Atwell, A. Beer, C. Davies, and M.R. Barnett, Effect of microalloying with rare-earth elements on the texture of extruded magnesium-based alloys, *Scr. Mater.* **59** (2008), pp.772-775.
- [1.46] 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 Mater.* **59** (2011), pp.429-439.
- [1.47] 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 Mater.* **70** (2014), pp.92-104.
- [1.48] H. Somekawa, M. Yamaguchi, Y. Osawa, A. Singh, M. Itakura, T. Tsuru, and T. Mukai, Material design for magnesium alloys with high deformability, *Philos. Mag.* **95** (2015), pp.869-885.
- [1.49] 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 Mater.* **60** (2012), pp.3011-3021.
- [1.50] S. Sandlöbes, M. Friák, J. Neugebauer, and D. Raabe, Basal and non-basal dislocation slip in Mg-Y, *Mater. Sci. Eng. A* **576** (2013), pp.61-68.

2. 原子シミュレーション

本研究では、材料の力学的特性のメカニズムを明らかにするために、欠陥場のダイナミクスを原子レベルで取り扱うことができる分子動力学 (MD) 法を用いる。また、欠陥の生成や反応といった動的過程をエネルギー論的に調べる手法として、ある準安定状態から別の状態への遷移過程や必要なエネルギー障壁を正確に求めることができる Nudged Elastic Band (NEB) 法を用いる。本研究における原子シミュレーションは、これらの手法が実装された汎用コード Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [2.1]を用いて行う。本章では、これらの手法の概要を説明する。

2.1 分子動力学法

分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法[2.2-2.5]は、古典的な力学法則に従って運動する多数の粒子 (原子・分子) の位相空間内の軌跡を決定論的に計算し、その時間発展を追跡する手法である。系が N 個の原子からなるとすると、ある瞬間の状態は $6N$ 個の位相空間上の一点として記述される。即ち、原子 i ($i=1, 2, \dots, N$) の位置ベクトル \mathbf{r}_i と運動量ベクトル \mathbf{p}_i の $6N$ 個のベクトル成分の組 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ で与えられる。いま、 N 個の原子に働く力 $\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2, \dots, \mathbf{F}_N$ が、位相空間上の点が規定されれば一意に決まるものとする、ある初期時刻 $t = 0$ で位相空間上の出発点が与えられていれば、以後、決定論的にその時間発展を追跡することができる。

原子 i の運動は、Newton の運動方程式に従い、

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

で表される。ここで、 t は時間、 m_i は原子 i の質量、 \mathbf{r}_i は原子 i の位置ベクトル、 \mathbf{F}_i は原子 i に働く力である。原子に働く力は、原子の配置によって決まる相互作用と外力によって決定される。MD 法では、原子間ポテンシャル関数を用いることで原子間の相互作用を計算することになる。したがって、原子に働く力は原子間ポテンシャル関数の原子位置での微分によって求められる。二体ポテンシャルの場合には、原子 i に働く力は次式によって求められる。

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j=1(\neq i)}^N \frac{\partial \psi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

ここで、 r_{ij} は原子 i と j 間の距離、 \mathbf{r}_{ij} は原子 i から j へのベクトル ($\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$) である。よつ

2. 原子シミュレーション

て、原子 i について解くべき運動方程式として次式が得られる。

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{1}{m_i} \sum_{j=1(\neq i)}^N \frac{\partial \psi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

この運動方程式を全原子に対して順次解くことにより、全原子の運動の軌跡を得ることができる。そのため、系全体の自由度の数だけ運動方程式を解かなければならないが、これを解析的に解くことは不可能であり、実際には運動方程式を数値的に解くことになる。数値積分法として、MD 法では計算精度を高めるために様々な差分法が提案されている。ここでは、精度が比較的高く計算負荷が低いことからよく用いられている速度 Verlet 法を説明する。まず、現在の時刻 t から Δt だけ未来($t + \Delta t$)と過去($t - \Delta t$)の原子 i の位置 $\mathbf{r}_i(t \pm \Delta t)$ を、時刻 $t=t$ まわりで Taylor 展開する。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + O(\Delta t^4) \quad (2.4)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} - \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + O(\Delta t^4) \quad (2.5)$$

式(2.4)と(2.5)の両辺を足し合わせ、式(2.1)より次式が得られる。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (2.6)$$

したがって、原子 i の現在の位置と力、そして Δt 前の位置から Δt 後の位置を求めることができる。一方、原子の速度は式(2.4)から式(2.5)を差し引いて導かれる式

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (2.7)$$

より求める。この方法を Verlet 法と呼ぶ。式(2.6)において、右辺第三項は第一項および第二項の値と比べて極めて小さく、数値計算上の桁落ちが生じる。この桁落ちを防ぐために、式(2.6)を変形した速度 Verlet 法を用いる。速度 Verlet 法では、原子 i の速度と位置は次式で与えられる。

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \frac{d\mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{dt} + \frac{\Delta t}{m_i} \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t - \Delta t)}{2} \quad (2.8)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (2.9)$$

速度 Verlet 法の計算は具体的に次の四つの手順で行われる。(1)現在の位置、速度および

2. 原子シミュレーション

力から Δt 後の位置を求める. (2)現在の速度と力から $\Delta t/2$ 後の部分速度を求める. (3) Δt 後の位置から原子間ポテンシャル関数によって Δt 後の力を求める. (4) $\Delta t/2$ 後の部分速度と Δt 後の力から Δt 後の速度を求める. これらの手順を繰り返し実行することにより, 原子の軌跡を追跡することができる.

MD 法では, 取り扱うことができる原子数 N は, コンピュータの性能の向上とともに飛躍的に増大しているが, 現状では実際の材料を構成する原子数に比べて非常に小さく, 解析対象を全て原子系で扱うことは多くの問題で困難である. そこで, 解析対象からある空間的に限られた領域を取り出し, これを基本セルとして, 周囲に基本セルと同じ仮想的なセルを無数に周期的に配置することによって, この問題を克服する. このような境界条件の設定を周期境界条件と呼び, その概略図が図 2.1 に示される. したがって, 基本セル内の原子には基本セル内の他の原子との相互作用による力に加え, 周囲の仮想的なセル内の原子との相互作用による力が働くことになる. 原子間の相互作用は原子間ポテンシャルによって計算されるが, 原子間ポテンシャル関数には, 十分遠方に離れた原子からの相互作用を無視するようにカットオフ距離 r_c が設定されている. そのため, 基本セルのサイズが r_c よりも小さい場合, 図 2.1(b)で示されるように, 同じ原子から重複して力を受けてしまう. これを避けるためには, 基本セルのサイズを r_c の二倍よりも大きく設定すればよく, 基本セルに作用する原子間の相互作用は, 実際には周囲の仮想的なセルによるものだけを考慮すればよいことになる.

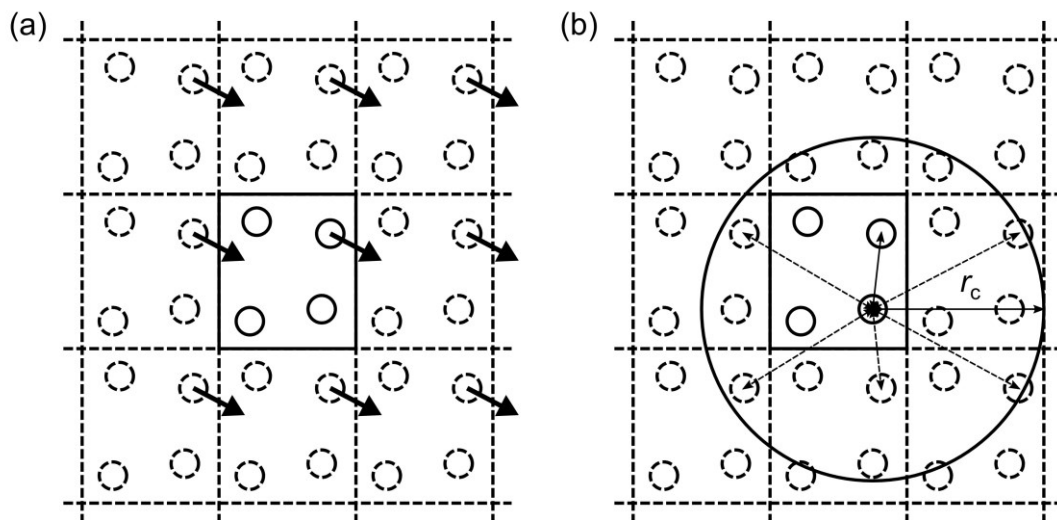


Fig. 2.1 (a) Periodic boundary condition and (b) interatomic interaction within cutoff distance.

2. 原子シミュレーション

この基本セル内の原子集団を統計集団（アンサンブル）として、解析対象および解析目的に応じた運動方程式を解く。特に、原子数 N 、系の全エネルギー E 、系の体積 V が一定の条件下の統計集団は NEV アンサンブルと呼ばれ、解くべき運動方程式は式(2.1)の Newton の運動方程式となる。実際には、温度や圧力が一定の条件下における統計集団を扱うことが多く、そのような場合には運動方程式を拡張する、あるいは運動方程式に拘束条件を加える必要がある。温度を T 一定に保つ NTV アンサンブルでは、仮想的な熱浴とのやり取りを考慮した Nosé-Hoover 法[2.6, 2.7]、圧力 P を一定に保つ NTP アンサンブルでは、セルの体積（形状）変化を考慮した Parrinello-Rahman 法[2.8, 2.9]などがよく用いられる。こうして得られる時系列データの長時間平均がアンサンブル平均と等しくなるエルゴード性によって、巨視的な特性を評価することができる。

2.2 原子間ポテンシャル

上述したように、MD 法では Newton の運動方程式を解くために、取り扱う全ての原子に働く力を計算する必要がある。量子力学に基づいて電子状態から直接原子間力を求める第一原理分子動力学法では、より厳密な解析が可能であるが計算量が膨大となるため、取り扱える原子数が大きく制限され、適用できる系は限られたものとなる。一方、古典的 MD 法では、原子間ポテンシャルを原子の位置 \mathbf{r}_i の関数として仮定し、関数形に含まれるパラメータを種々の物性値などを再現するようにフィッティングされた経験的原子間ポテンシャル関数が用いられている。そのため、原子に働く力は原子間ポテンシャル関数によって数値的に計算される。したがって、MD 法では原子間ポテンシャル関数の精度がその解析精度に直接的に関係する。

2.2.1 原子埋め込み法 (EAM) ポテンシャル

本研究で解析対象とする Mg のような金属材料に対しては、原子埋め込み法 (Embedded Atom Method: EAM) [2.10]による原子間ポテンシャル関数が用いられることが多い。EAM ポテンシャルは、量子力学に基づいた関数形で定義されるが、平衡状態のマクロな物性値や第一原理計算により求められた値に対してポテンシャルパラメータがフィッティングされる半経験的な原子間ポテンシャルである。EAM ポテンシャルでは、全ポテンシャルエネルギー U_{tot} は次式のように表される。

$$U_{\text{tot}} = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi_{ij}(r_{ij}) \right] \quad (2.10)$$

2. 原子シミュレーション

ここで、 $F_i(\bar{\rho}_i)$ は背景電子密度 $\bar{\rho}_i$ の位置に原子 i を埋め込むのに必要な埋め込みエネルギー、 $\phi_{ij}(r_{ij})$ は距離 r_{ij} 離れた原子 i と j の二体相互作用である。背景電子密度 $\bar{\rho}_i$ は、原子 i 自身の寄与を除いた原子 i に隣接する原子群 j の部分電子密度 $\rho_i(r_{ij})$ の線形結合として近似され、次式のように表される。

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j(\neq i)} \rho_i(r_{ij}) \quad (2.11)$$

背景電子密度 $\bar{\rho}_i$ が二原子間の距離 r_{ij} にのみ依存するという仮定の下で、部分電子密度 $\rho_i(r_{ij})$ は原子 j からの寄与を表す。

2.2.2 修正原子埋め込み法 (MEAM) ポテンシャル

Baskes により電子密度の高次の修正項の導入により原子間の結合の角度依存性を表現した修正 EAM 法 (Modified Embedded Atom Method: MEAM) [2.11-2.14]が提案されている。全ポテンシャルエネルギーは EAM ポテンシャルにおける式(2.10)と同様であるが、電子密度の遮蔽効果を表す screening 関数 S_{ij} が導入される。

$$U_{\text{tot}} = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} S_{ij} \phi_{ij}(r_{ij}) \right] \quad (2.12)$$

背景電子密度は結合の方向性を考慮して埋め込み関数 F_i によって与えられるが、二体相互作用は特定の式によって与えられない。代わりに、個々の原子が正確な格子点上にある参照構造 (通常、平衡状態の構造とする) が定義され、参照構造の原子あたりの総エネルギーは Rose によるゼロ温度の普遍状態方程式[2.15]から推定される。それから、二体相互作用は、第一近接距離の関数として、原子当たりの総エネルギーと埋め込みエネルギーの既知の値から評価される。

埋め込み関数は次式で与えられる。

$$F_i(\bar{\rho}_i) = AE_c \frac{\bar{\rho}_i}{\bar{\rho}_i^0} \ln \frac{\bar{\rho}_i}{\bar{\rho}_i^0} \quad (2.13)$$

A は調節可能なパラメータ、 E_c は凝集エネルギー、 $\bar{\rho}_i^0$ は参照構造の背景電子密度である。参照構造は個々の原子が正確な格子点にある構造であり、通常、平衡状態の構造とする。背景電子密度 $\bar{\rho}_i$ は、球対称の部分電子密度 $\rho_i^{(0)}$ と角度寄与 $\rho_i^{(1)}$ 、 $\rho_i^{(2)}$ 、 $\rho_i^{(3)}$ からなる。各部分電子密度項は次式で与えられる。

$$\left(\rho_i^{(0)}\right)^2 = \left[\sum_{j \neq i} S_{ij} \rho_j^{a(0)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (2.14a)$$

$$\left(\rho_i^{(1)}\right)^2 = \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} S_{ij} \rho_j^{a(1)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (2.14b)$$

$$\left(\rho_i^{(2)}\right)^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[\sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta}}{r_{ij}^2} S_{ij} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j \neq i} S_{ij} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (2.14c)$$

$$\left(\rho_i^{(3)}\right)^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[\sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\gamma}}{r_{ij}^3} S_{ij} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} S_{ij} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (2.14d)$$

ここで、 r_{ij}^{α} は原子*i*と*j*間の距離ベクトルの α 成分である。 $\rho_j^{a(h)}$ は、サイト*i*から距離 r_{ij} の原子*j*からの原子電子密度を表し、次の式で与えられる。

$$\rho_j^{a(h)}(r_{ij}) = \rho_0 \exp \left[-\beta^{(h)} \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - 1 \right) \right] \quad (2.15)$$

ここで、 ρ_0 はスケーリングファクター、 $\beta^{(h)}$ は調節可能なパラメータ、 r_e は平衡状態での参照構造の最近接距離である。スケーリングファクター ρ_0 は単元系の計算では影響を及ぼさないが、合金系の計算について影響を及ぼす。全背景電子密度は、部分電子密度の単純な総和ではなく、次式のように与えられる。

$$\bar{\rho}_i = \rho_i^{(0)} G(\Gamma) \quad (2.16)$$

ここで、

$$G(\Gamma) = \frac{2}{1 + \exp(-\Gamma)} \quad (2.17)$$

$$\Gamma = \sum_{h=1}^3 t_i^{(h)} \left[\frac{\rho_i^{(h)}}{\rho_i^{(0)}} \right]^2 \quad (2.18)$$

である。 $t_i^{(h)}$ は調節可能なパラメータである。

初期のMEAMポテンシャルでは、第一近接相互作用のみが考慮された。参照構造の原子あたりのエネルギーは第一近接距離 r の関数としてRoseの普遍状態方程式[2.15]から計算される。

2. 原子シミュレーション

$$E^u(r) = -E_c(1 + a^*)\exp(-a^*) = F(\bar{\rho}^0(r)) + \frac{Z_1}{2}\phi(r) \quad (2.19)$$

ここで,

$$a^* = \alpha \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \quad (2.20)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{9B\Omega}{E_c}} \quad (2.21)$$

であり, B は体積弾性定数, Ω は平衡原子体積, Z_1 は第一近接原子の数である. 相互作用が第一近接原子だけに限られるとすると, 二体相互作用は次式で与えられる.

$$\phi(r) = \frac{2}{Z} [E^u(r) - F(\bar{\rho}^0(r))] \quad (2.22)$$

初期の MEAM ポテンシャルでは, 第一近接相互作用のみが考慮されたが, 第二近接原子群を考慮した第二近接 MEAM (2NN-MEAM) [2.16]が, その後提案されている. 2NN-MEAM では, 参照構造の原子あたりのエネルギーは第二近接原子を考慮した形式に拡張される.

$$E^u(r) = F(\bar{\rho}^0(r)) + \frac{Z_1}{2}\phi(r) + \frac{Z_2 S}{2}\phi(ar) \quad (2.23)$$

ここで, Z_2 は第二近接原子の数, a は第二近接距離と第一近接距離間の比であり, S は第二近接原子間の screening 関数である. 参照構造に対して, a と S は定数となる.

Mg の EAM ポテンシャルとしては, Sun らによって開発された原子間ポテンシャル [2.17]が従来広く使用されている. 一方, Mg の 2NN-MEAM ポテンシャルについては, Kim らによって開発された原子間ポテンシャル[2.18]や, 彼らの原子間ポテンシャルを改良した Wu らの原子間ポテンシャル[2.19]が近年使用されている. 本研究では, Mg の原子間ポテンシャルとして Sun らの開発した EAM ポテンシャルと Wu らの開発した 2NN-MEAM ポテンシャルを使用する. 以下では, それぞれのポテンシャルを EAM および MEAM と表記する. 表 2.1 に EAM の関数形, 表 2.2 に MEAM のポテンシャルパラメータをそれぞれ示す. また, 表 2.3 にこれらのポテンシャルの基本的な物性値を実験値[2.20, 2.21]とともに示す.

2. 原子シミュレーション

Table 2.1 Parameterization of the potential function representing the EAM potential developed by Sun et al. [2.17] for Mg. The units of energy and distance are eV and Å, respectively.

Function	Value	Cutoffs
$\phi(r)$	(2073.5651906182/ r)	
	$\times[0.1818\exp(-22.115115867102r)$	
	$+0.5099\exp(-6.5122105254908r)$	
	$+0.2802\exp(-2.7844313071423r)$	
	$+0.02817\exp(-1.3932522996274r)]$	0-1.6
	$+\exp(13.795119773576-14.238449227620r$	
	$+5.8113719144770r^2-0.92541810687079r^3)$	1.6-2.6
	$-4.0533531215168(3.7-r)^4$	
	$+6.9691501349841(3.7-r)^5$	
	$-6.6468685095783(3.7-r)^6$	
$+2.1727482243326(3.7-r)^7$		
$-0.12374960403430(3.7-r)^8$	2.6-3.7	
$-1.0210685145201(6.0-r)^4$		
$-0.81665230208338(6.0-r)^5$		
$-1.0553724438859(6.0-r)^6$		
$-0.34513757618316(6.0-r)^7$		
$-0.055196787794434(6.0-r)^8$	2.6-6.0	
$+0.17225753251414(7.5-r)^4$		
$-0.52595300571381(7.5-r)^5$		
$+0.60129012186016(7.5-r)^6$		
$-0.29986451887671(7.5-r)^7$		
$+0.055188968432433(7.5-r)^8$	2.6-7.5	

2. 原子シミュレーション

$\rho(r)$	0.00019838398686504(2.7-r) ⁴	0-2.7
	+0.10046581263528(2.8-r) ⁴	0-2.8
	+0.10054028073177(2.9-r) ⁴	0-2.9
	+0.099096119019299(3.0-r) ⁴	0-3.0
	+0.090021476664876(3.3-r) ⁴	0-3.3
	+0.0068621909217769(3.8-r) ⁴	0-3.8
	+0.012393768072070(4.7-r) ⁴	0-4.7
	-0.0047476810373812(5.3-r) ⁴	0-5.3
	+0.0012360476552220(6.2-r) ⁴	0-6.2
	+0.00062141449488021(7.5-r) ⁴	0.7.5
$F(\bar{\rho})$	$-\rho^{1/2}-0.21928786648389\rho^{3/2}$	
	+0.031798479913244\rho ²	

Table 2.2 Parameters of the MEAM potential developed by Wu et al. [2.19] for Mg. The units of cohesive energy E_c , equilibrium nearest-neighbor distance r_e , and bulk modulus B are eV, Å, and 10^{12} dyne/cm², respectively.

	E_c	r_e	B	A	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$\beta^{(3)}$	$t^{(1)}$	$t^{(2)}$	$t^{(3)}$	C_{\min}	C_{\max}	d
Mg	1.51	3.19	0.37	0.52	2.00	1.30	1.30	1.00	5.55	3.00	-7.40	0.49	2.90	0.00

2. 原子シミュレーション

Table 2.3 Calculated physical properties of Mg by the EAM and MEAM potentials and experiments [2.20, 2.21]. Values listed are lattice parameters a , r and elastic constants C_{ij} .

	a	r	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}
	[nm]	[-]	[GPa]	[GPa]	[GPa]	[GPa]	[GPa]
Exp.	0.321 ^a	1.624 ^a	59.43 ^b	61.64 ^b	16.42 ^b	25.6 ^b	21.4 ^b
EAM [2.17]	0.3184	1.628	69.6	69.5	12.8	25.3	16.0
This work	0.3184	1.628	70.3	69.3	12.8	27.2	17.3
MEAM [2.19]	0.3187	1.623	64.3	70.9	18.0	25.5	20.3
This work	0.3197	1.623	62.3	69.5	18.2	25.1	20.3

^a reference [2.20]

^b reference [2.21]

2.3 Nudged Elastic Band (NEB) 法

Nudged Elastic Band (NEB) 法とは、ある準安定状態から別の状態への遷移過程や必要なエネルギー障壁を正確に求める手法である[2.22-2.26]。具体的には、始状態と終状態をそれぞれ一つの位相点と考え、状態間をいくつかの中間状態（レプリカ）で補間して位相点を作成し、これらの位相点間を弾性バネで結び、経路の接線に平行なバネの力と経路の接線に垂直なポテンシャルエネルギーの勾配を加えた仮想的な力を最小化するように位相点の位置を決定して系の最小エネルギー経路 (Minimum Energy Path; MEP) を探索する。図 2.2 に NEB 法の概略図を示す。

NEB 法では、まず、二つの状態間に位相空間上で中間状態を $n-1$ 個設定し、隣接する状態の間にバネを模した拘束を与え、それぞれの状態に働く力が十分小さくなるまで最適化計算を実行する。 $n+1$ 個のイメージを $[\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n]$ と表すと、 \mathbf{R}_0 および \mathbf{R}_n はそれぞれ始状態と終状態であり、位相空間上に等間隔に内挿された $n-1$ 個のレプリカ $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{n-1}$ は計算ステップごとにその位置が調節される。 \mathbf{R} は系の自由度の数だけの

2. 原子シミュレーション

次元を持つユークリッド空間内の位置ベクトルである。NEB 法において、レプリカ i に働く力はその点における経路の接線に平行なバネの力と経路の接線に垂直なポテンシャルエネルギーの勾配の総和である。ポテンシャルエネルギーの勾配を $\mathbf{F}_i^t = -\nabla U(\mathbf{R}_i) = -\partial U(\mathbf{R}_i)/\partial \mathbf{R}_i$ 、バネの力を \mathbf{F}_i^s とすると、レプリカ i に働く仮想的な力 $\mathbf{F}_i^{\text{NEB}}$ は次式で与えられる。

$$\mathbf{F}_i^{\text{NEB}} = \mathbf{F}_i^t|_{\perp} + \mathbf{F}_i^s|_{\parallel} \quad (2.24)$$

ここで、 $|_{\perp}$ および $|_{\parallel}$ はその力の垂直方向および平行方向の成分を表している。図 2.3 にレプリカ i に働く力の模式図を示す。式(2.24)の第一項の経路の接線に垂直なポテンシャルエネルギーの勾配は次式で求められる。

$$\mathbf{F}_i^t|_{\perp} = -\nabla U(\mathbf{R}_i) + [\nabla U(\mathbf{R}_i) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_i] \hat{\boldsymbol{\tau}}_i \quad (2.25)$$

ここで、 $\hat{\boldsymbol{\tau}}_i$ はレプリカ i での正規化された局所的な接線ベクトル $\hat{\boldsymbol{\tau}}_i = \boldsymbol{\tau}_i/|\boldsymbol{\tau}_i|$ である。式(2.25)の第二項は経路の接線に平行なポテンシャルエネルギーの勾配を表している。経路の接線に平行なバネの力は、バネ定数を k とし、レプリカ i の位置ベクトルを \mathbf{R}_i 、隣り合うレプリカの位置ベクトルをそれぞれ \mathbf{R}_{i-1} 、 \mathbf{R}_{i+1} とすると、次式によって与えられる。

$$\mathbf{F}_i^s|_{\parallel} = k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|) \hat{\boldsymbol{\tau}}_i \quad (2.26)$$

式(2.26)より、バネ定数が一定である場合、レプリカは経路に沿って等間隔に並ぶことがわかる。これらによって計算される各レプリカに働く力が適当な収束条件を満たすまで繰り返し最適化計算を実行することで、対象となる系の MEP を得ることができる。しかし、この方法では鞍点の前後に収束したレプリカを得ることはできるが、鞍点上に収束したレプリカを直接得ることができず、正確な活性化エネルギーを求めることができない。そこで、Climbing Image NEB (CI-NEB) 法[2.26]では、経路上で最も高いエネルギーを持つレプリカに対して次式で与えられる力が働くと考え、再度最適化計算を実行することで鞍点上に収束したレプリカを得ることができる。

$$\mathbf{F}_{i_{\max}} = -\nabla U(\mathbf{R}_{i_{\max}}) + 2[\nabla U(\mathbf{R}_{i_{\max}}) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_{i_{\max}}] \hat{\boldsymbol{\tau}}_{i_{\max}} \quad (2.27)$$

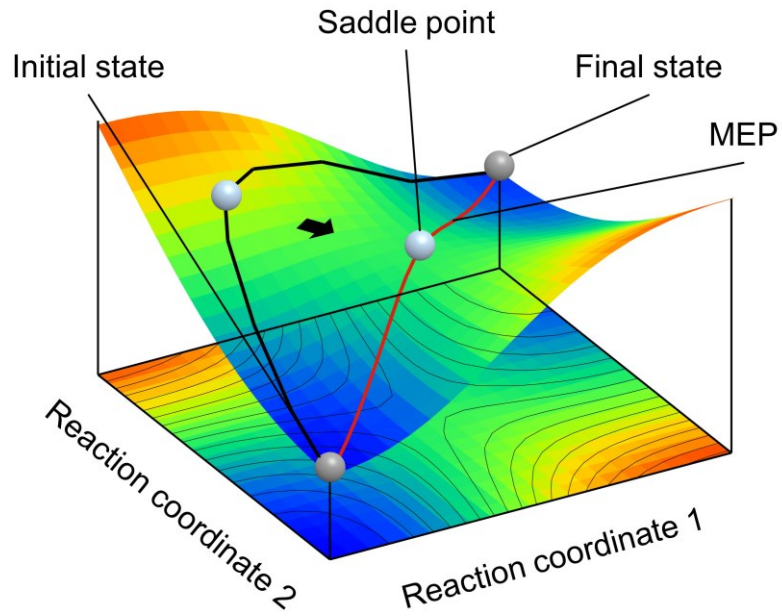


Fig. 2.2 Schematic illustration of the NEB method.

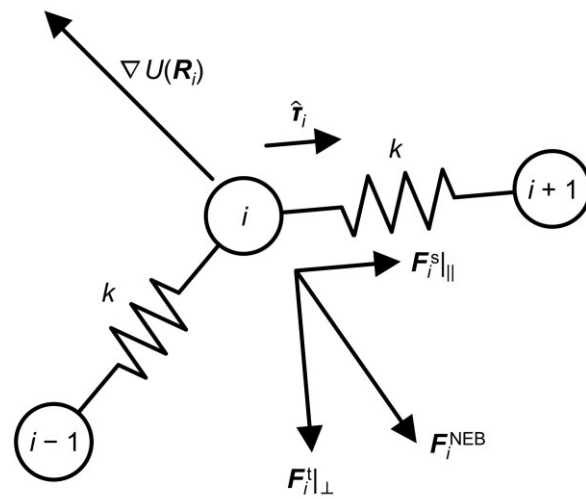


Fig. 2.3 Forces acting on replica i .

参考文献

- [2.1] S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *J. Comput. Phys.* **117** (1995), pp.1-19.
- [2.2] 神山新一, 佐藤明, 分子動力学シミュレーション, 朝倉書店, 第1版, 1997.
- [2.3] 北川浩, 北村隆行, 渋谷陽二, 中谷彰宏, 初心者のための分子動力学法, 養賢堂, 第1版, 1997.
- [2.4] 岡崎進, 吉井範行, コンピュータ・シミュレーションの基礎, 化学同人, 第2版, 2011.
- [2.5] 泉聡志, 増田裕寿, 実践分子動力学シミュレーション, 森北出版, 第1版, 2013.
- [2.6] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *J. Chem. Phys.* **81** (1984), pp.511-519.
- [2.7] W.G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* **31** (1985), pp.1695-1697.
- [2.8] M. Parrinello and A. Rahman, Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular Dynamics Study, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980), pp.1196-1199.
- [2.9] M. Parrinello and A. Rahman, Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method, *J. Appl. Phys.* **52** (1981), pp.7182-7190.
- [2.10] M.S. Daw and M.I. Baskes, Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surface, and other defects in metals, *Phys. Rev. B* **29** (1984), pp.6443-6453.
- [2.11] M.I. Baskes, Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities, *Phys. Rev. B* **46** (1992), pp.2727-2742.
- [2.12] M.I. Baskes and R.A. Johnson, Modified embedded atom potentials for HCP metals, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2** (1994), pp.147-163.
- [2.13] M.I. Baskes, Determination of modified embedded atom method parameters for nickel, *Mater. Chem. Phys.* **50** (1997), pp.152-158.
- [2.14] M.I. Baskes, Atomistic potentials for the molybdenum-silicon system, *Mater. Sci. Eng. A* **261** (1999), pp.165-168.
- [2.15] J.H. Rose, Universal features of the equation of state of metals, *Phys. Rev. B* **29** (1984), pp.2963-2969.
- [2.16] B.-J. Lee and M.I. Baskes, Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method

- potential, *Phys. Rev. B* **62** (2000), pp.8564-8567.
- [2.17] D.Y. Sun, M.I. Mendeleev, 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, *Phys. Rev. B* **73** (2006), pp.024116-1-12.
- [2.18] Y.-M. Kim, N.J. Kim, and B.-J. Lee, Atomistic Modeling of pure Mg and Mg-Al systems, *CALPHAD* **33** (2009), pp.650-657.
- [2.19] Z. Wu, M.F. Francis, and W.A. Curtin, Magnesium interatomic potential for simulating plasticity and fracture phenomena, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **23** (2015), pp.015004-1-19.
- [2.20] M.H. Yoo, Slip, Twinning, and Fracture in Hexagonal Close-Packed Metals, *Metall. Trans. A* **12** (1981), pp.409-418.
- [2.21] L.J. Slutsky and C.W. Garland, Elastic Constants of Magnesium from 4.2 °K to 300 °K, *Phys. Rev.* **107** (1957), pp.972-976.
- [2.22] G. Mills and H. Jónsson, Quantum and Thermal Effects in H₂ Dissociative Adsorption: Evaluation of Free Energy Barriers in Multidimensional Quantum Systems, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994), pp.1124-1127.
- [2.23] G. Mills, H. Jónsson, and G.K. Schenter, Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen, *Surf. Sci.* **324** (1995), pp.305-337.
- [2.24] H. Jónsson, G. Mills, and K.W. Jacobsen, Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions, in: B.J. Berne, G. Ciccotti, D.F. Coker (Eds.), *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, World Scientific, Singapore (1998), pp.385-404.
- [2.25] G. Henkelman and H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *J. Chem. Phys.* **113** (2000), pp.9978-9985.
- [2.26] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, and H. Jónsson, A climbing image nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *J. Chem. Phys.* **113** (2000), pp.9901-9904.

3. Mg における(a)すべりに及ぼす非すべり応力の影響

3.1 緒言

荷重の負荷下での塑性変形において活動する変形モードを理解するためには、それぞれの変形モードとそれらに対する Schmid 因子が重要なファクターになる。図 3.1 に示されるような円筒形の単結晶材料に対して、外力を F 、試料の断面積を A 、すべり面の法線方向 \mathbf{n} と外力の作用軸との角度を θ 、すべり方向 \mathbf{d} と外力の作用軸との角度を ϕ とすると、外力 F のすべり方向成分は $F \cos \phi$ 、すべり面の面積は $A / \cos \theta$ となる。したがって、すべり方向の分解せん断応力 τ_0 は、

$$\tau_0 = \frac{F}{A} \cos \theta \cos \phi = \sigma \cos \theta \cos \phi \quad (3.1)$$

となる。ここで、 $\cos \theta \cos \phi$ が Schmid 因子であり、その値は絶対値で 0-0.5 の値をとる。単結晶材料のすべり変形において、あるすべり系に対する τ_0 が臨界値に達するとそのすべり変形が駆動し始める。1.2.1 項でも述べたように、このせん断応力の臨界値を CRSS という。また、式(3.1)から明らかなように、すべり面が外力の作用軸と平行な場合や、すべり方向が外力の作用軸と垂直な場合、Schmid 因子は 0 となり外力は τ_0 に寄与せず、すべり変形は駆動しない。このようなすべり変形に寄与しない τ_0 以外の応力成分を非すべり応力という。単結晶材料に様々な方向から外力を加えて降伏させた場合、降伏応力は方向によって異なるが、それらの降伏応力の主すべり系に対する CRSS は外

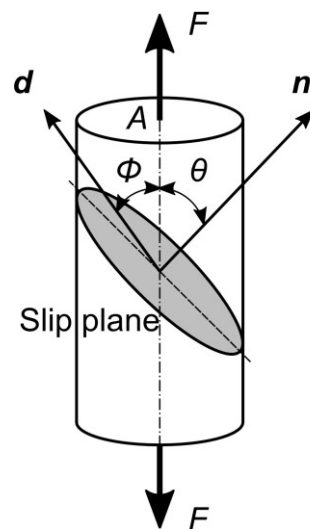


Fig. 3.1 Resolved shear stress under uniaxial loading.

3. Mg における〈a〉すべりに及ぼす非すべり応力の影響

力の負荷方向に依存しない。つまり、単結晶材料における降伏応力の結晶方位依存性は、外力の負荷方向によって Schmid 因子の値が変化することで生じる。

HCP 構造を有する Mg の塑性変形では、他の金属材料よりもそれぞれの変形モードに対する RSS 以外の応力成分やひずみ成分が変形挙動に影響を及ぼすことが報告されている。Barrett らは、様々な単軸荷重負荷下の MD シミュレーションにおいて、活性化される変形モードが Schmid 則に従わず、それらの CRSS が一意に決まらないことを示した[1.35]。また、メタダイナミクス法[3.1, 3.2]による近年の原子シミュレーション[1.36]は、垂直応力成分が Mg における底面転位の生成に対する活性化自由エネルギーに影響を及ぼすことを明らかにし、その結果が Barrett らによって示された結果[1.35]と一致することを示した。さらに、底面すべりだけでなく、他の変形モードも RSS 以外の非すべり応力成分の影響を受けることが報告されている[1.35, 1.37]。Mg の二次錐面上の〈c+a〉刃状転位に対する[0001]引張・圧縮ひずみ負荷の MD シミュレーションでは、[0001]引張・圧縮ですべり面に垂直な方向のひずみ成分が異なるために原子面間隔が変わり、転位芯構造と転位の運動に非対称性が生じることも示されている[3.3]。さらに、原子の短距離移動であるシャッフリングを伴う Mg の双晶変形に関して、DFT 計算により理想的な{10 $\bar{1}$ 2}双晶変形の MEP がせん断ひずみとシャッフリングの関数として定量化され、{10 $\bar{1}$ 2}双晶変形が垂直ひずみ成分の影響を受けることが示唆されている[3.4]。

本章では、Mg のすべり変形に及ぼす RSS 以外の非すべり応力成分の影響を系統的に調べるために、すべり面に対して垂直方向の荷重の負荷下において、〈a〉 Burgers ベクトルを有する底面、柱面および一次錐面に対するせん断変形の MD シミュレーションを行う。また、合金系では変形モード間の相対的な活動の容易さが変わるために、非すべり応力が変形挙動に及ぼす影響も変わることが予想される。そこで、弾性定数はほぼ同じであるが、変形モードの相対的な活動の容易さが異なる二種類の原子間ポテンシャルを用いることで、得られた結果を議論する。

3.2 計算方法

本章では、Mg の原子間ポテンシャルとして、第 2 章で説明した EAM ポテンシャル[2.17]と MEAM ポテンシャル[2.19]を適用した。これらのポテンシャルは平衡状態における格子定数などの物理的性質をよく表現する。一方、これらのポテンシャルの欠陥構造に対する妥当性は不明瞭であるが、MEAM ポテンシャルは EAM ポテンシャルと比

3. Mg における〈a〉すべりに及ぼす非すべり応力の影響

較して、より DFT 計算と同等の〈a〉転位芯構造および〈c+a〉転位芯構造を再現することが分かっている[2.19]. 表 2.3 に両ポテンシャルによって得られた基本的な物理的性質が示されるが、両ポテンシャルの格子定数 a , c/a 比 r や弾性定数 C_{ij} は互いにほぼ等しく、実験値[2.20, 2.21]ともよく一致することが分かる.

せん断変形の MD シミュレーションでは、Mg の〈a〉 Burgers ベクトルを有するすべり系として $\{0001\}\{11\bar{2}0\}$ 底面すべり, $\{1\bar{1}00\}\{11\bar{2}0\}$ 柱面すべりおよび $\{1\bar{1}01\}\{11\bar{2}0\}$ 一次錐面すべりを解析対象とした. 図 3.2 に MD シミュレーションの概略図を示す. ここで、 x 軸はすべり方向に平行であり、 z 軸はすべり面に垂直である. 原子モデルは約 60000 原子で構成され、各辺は 10-13 nm である. 周期境界条件を y および z 方向に適用し、転位のような欠陥の核生成サイトとして自由表面を x 方向に導入した. 原子モデルに単純せん断を負荷するために、下部の数原子層を除いて原子モデルを 1 K の温度に保持することで下部の原子層を全方向に固定し、ひずみ速度 10^8 s^{-1} でシミュレーションセルをせん断変形させた. 本研究では、〈a〉すべりに及ぼす垂直応力の影響を調べるために、 z 軸方向に関して、垂直ひずみ $\varepsilon_z = 0$ の場合と負荷垂直応力 $\sigma_z = -300, 0, 300 \text{ MPa}$ の場合の四つの条件で解析を行った. また、全てのシミュレーションにおいて y 方向の応力を $\sigma_y = 0 \text{ MPa}$ に制御し、一次錐面すべりに対するシミュレーションでは、 zy 方向の応力も $\tau_{zy} = 0 \text{ MPa}$ に制御した.

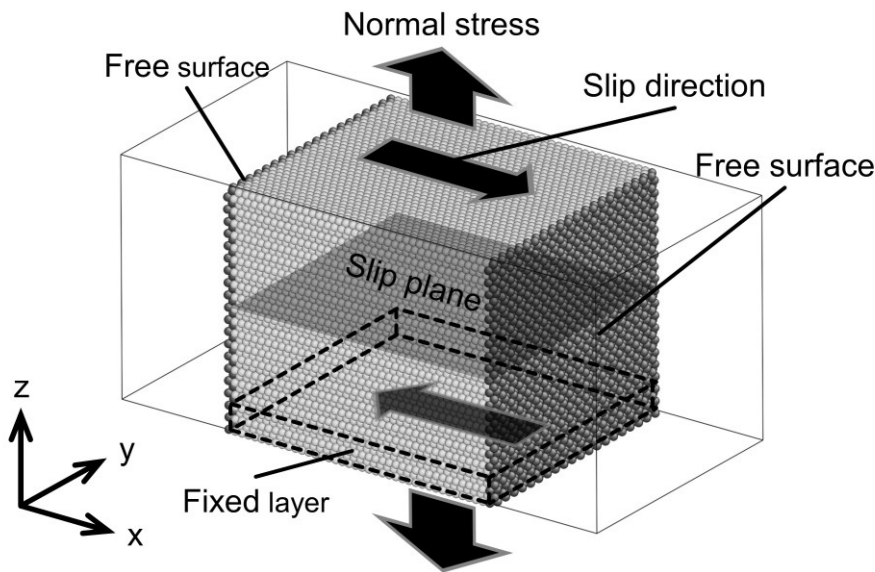


Fig. 3.2 Schematic illustration of our simulation model.

3.3 計算結果および考察

3.3.1 各変形モードのエネルギー的評価

まず, EAM および MEAM における各変形モードの活動の容易さをエネルギー的に評価するために, すべりに対して一般化積層欠陥エネルギー (Generalized Stacking Fault Energy: GSFE) E_{SF} 曲線, 双晶変形に対して Gibbs エネルギー曲線[3.4]を計算した. ここで, すべりに関して(a) Burgers ベクトルを有するすべり系として, Mg の主すべり系である $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ 底面すべりに加えて $\{1\bar{1}00\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ 柱面すべりと $\{1\bar{1}01\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ 一次錐面すべりを, 双晶変形に関して Mg において一般的に発現する $\{1\bar{1}02\}\langle \bar{1}101\rangle$ 引張双晶と $\{1\bar{1}01\}\langle 1\bar{1}0\bar{2}\rangle$ 圧縮双晶を検討した. $\{1\bar{1}01\}$ 双晶変形に関して先行研究[1.40, 3.5]において, b_2 方向の $\{1\bar{1}01\}$ 双晶変形の双晶転位エネルギーと Peierls 障壁が b_4 方向よりも低いために, b_2 方向の $\{1\bar{1}01\}$ 双晶変形が b_4 方向よりも容易に活性化されることが報告されているため, b_4 方向だけでなく b_2 方向の $\{1\bar{1}01\}$ 双晶変形も考慮した. 各すべりについての GSFE 曲線は, すべり面より上部の結晶を下部の結晶に対して相対的に剛体変位させたときの単位面積当たりの系のエネルギー変化を計算することによって得られた. 各双晶変形についての Gibbs エネルギー曲線は, Ishii らのアプローチ[3.4]に従って計算された. Ishii らのアプローチ[3.4]によると, 双晶変形はせん断ひずみ γ と, 次のように定義されるシャッフリングの自由度 I によって定量化される.

$$I \equiv \frac{(\mathbf{s} - \mathbf{s}^{ini})^T \mathbf{H}_0^T \mathbf{H}_0 (\mathbf{s}^{fin} - \mathbf{s}^{ini})}{M} \quad (3.2)$$

ここで, \mathbf{s} は原子の内部座標, \mathbf{s}^{ini} と \mathbf{s}^{fin} は双晶変形前後の原子の内部座標, \mathbf{H}_0 は初期スーパーセルの 3×3 マトリックス, M は原子数である. シャッフリングの自由度 I は一意には決まらず, 内部座標に依存する. 完全な HCP 格子の各双晶面は完全に平坦でないため, 完全な HCP 格子の各双晶面の原子の中心位置と双晶変形後の格子の原子の中心位置とが一致するように, 内部座標を選択した. 特定の γ と I で系のエネルギーを最小化することで, Gibbs エネルギー曲線を計算した. 図 3.3 に各すべりに対する GSFE 曲線を示す. MEAM を用いて計算された不安定積層欠陥エネルギー (Unstable Stacking Fault Energy: USFE) E_{USF} と呼ばれる GSFE 曲線の最大値は, 各すべりに関して EAM よりも高くなることが分かる. 各双晶変形における Gibbs エネルギー曲面上の MEP を図 3.4 に示す. MEAM による Gibbs エネルギー障壁 ΔG^* は EAM よりも大幅に高くなることが分かる. 各変形モードに対する E_{USF} あるいは ΔG^* を DFT 計算の結果[1.12, 3.4, 3.7,

3. Mg における〈a〉すべりに及ぼす非すべり応力の影響

3.8]とともに表 3.1 に示す. 表 3.1 では, 各変形モードに対する EAM と MEAM 間の E_{USF} 比あるいは ΔG^* 比も記す.

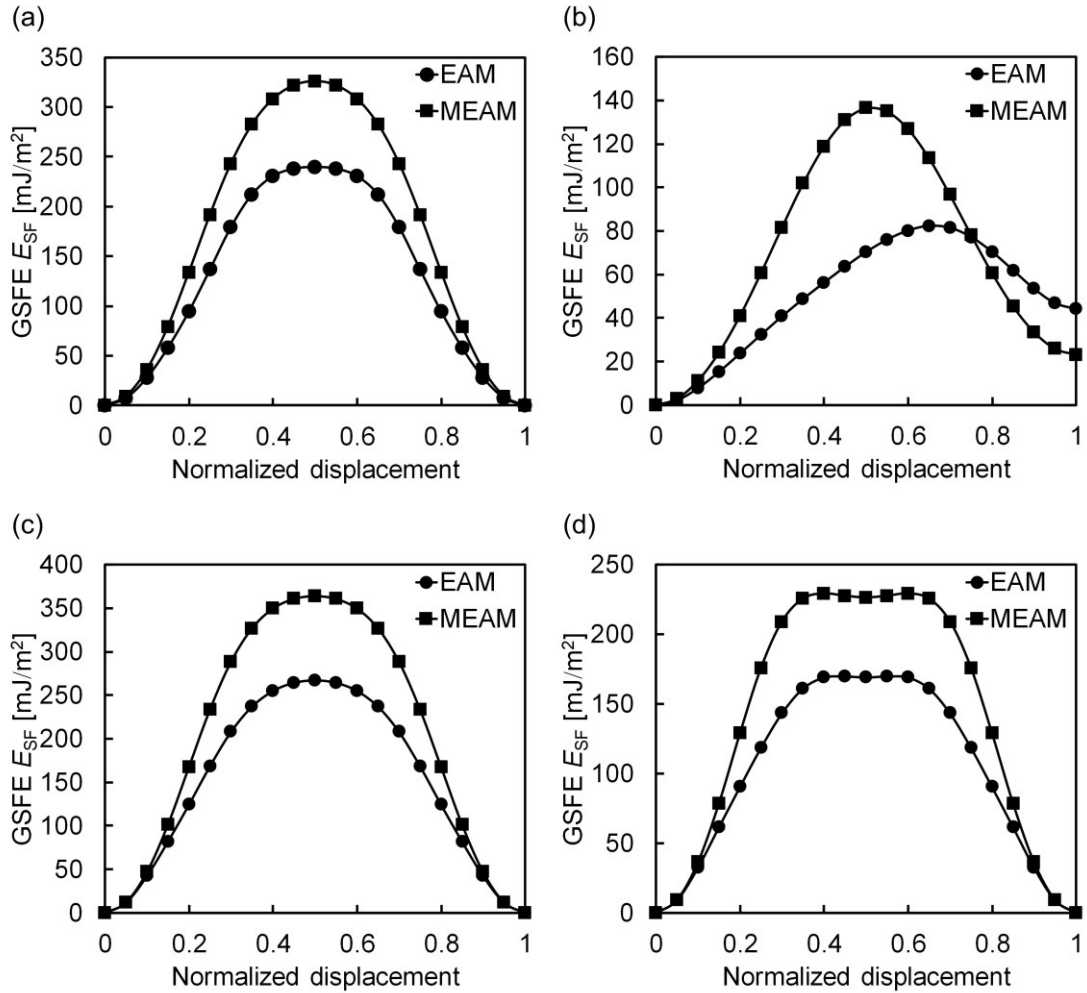


Fig. 3.3 GSFE curves on basal plane along (a) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ and (b) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ directions, (c) first-pyramidal plane along $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ direction, and (d) prismatic plane along $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ direction for the EAM and MEAM potentials. (Reprinted from Ref. [3.6].)

3. Mg における〈a〉すべりに及ぼす非すべり応力の影響

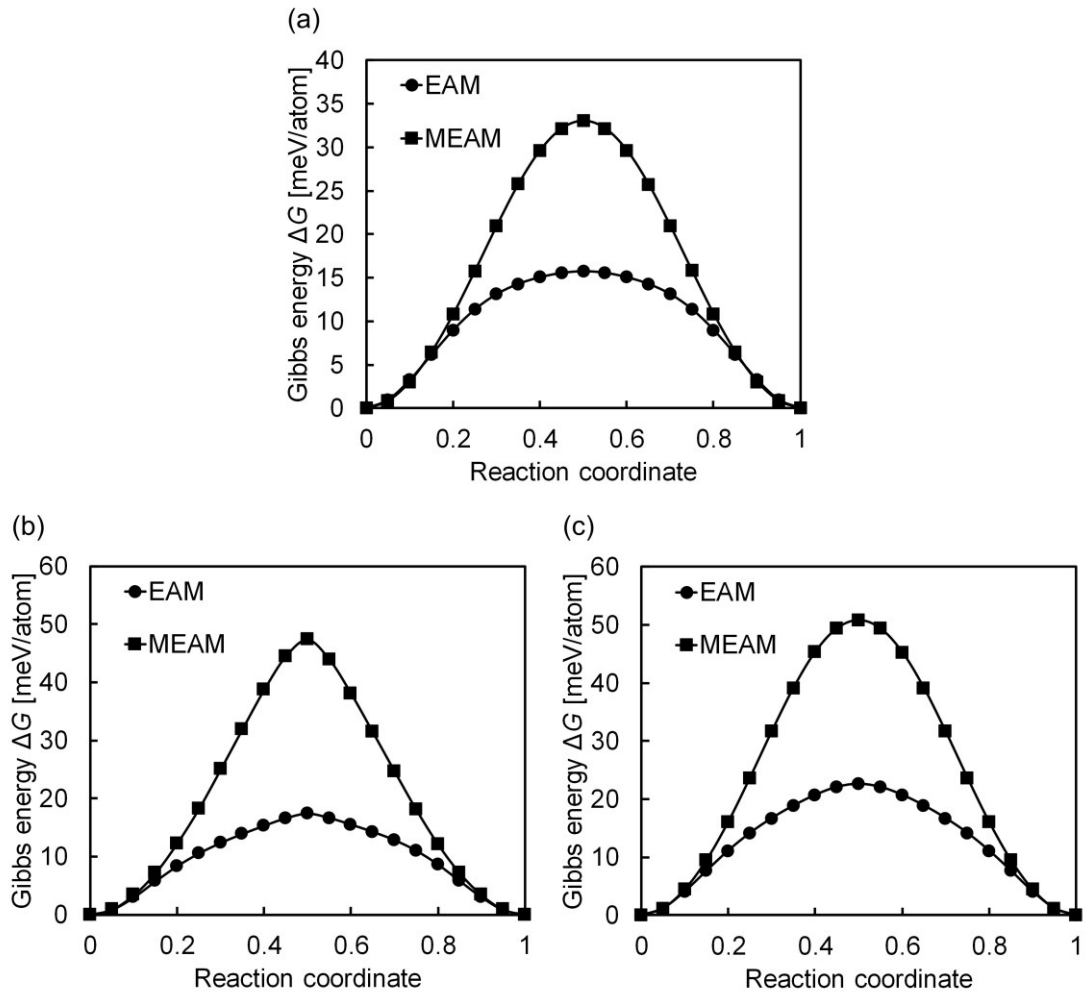


Fig. 3.4 MEPs on Gibbs energy landscape along (a) $\{1\bar{1}02\}\{1\bar{1}01\}$ twinning and $\{1\bar{1}01\}$ twinning in (b) b_2 direction and (c) b_4 direction for the EAM and MEAM potentials. (Reprinted from Ref. [3.6].)

3. Mg における〈a〉すべりに及ぼす非すべり応力の影響

Table 3.1 USFE for basal slip, first-pyramidal slip, and prismatic slip and Gibbs energy barrier for $\{1\bar{1}02\}$ twinning, $\{1\bar{1}01\}$ twinning in b_2 direction, and $\{1\bar{1}01\}$ twinning in b_4 direction by the EAM and MEAM potentials. The USFE or Gibbs energy barrier ration between the potentials for each deformation mode is also listed. For the basal slip, the value listed is USFE of partial dislocation.

Deformation mode	USFE [mJ/m^2]			Gibbs energy barrier [meV/atom]		
	Basal slip	First-pyramidal slip	Prismatic slip	$\{1\bar{1}02\}$ twinning	$\{1\bar{1}01\}$ b_2 twinning	$\{1\bar{1}01\}$ b_4 twinning
EAM	82.3	267.3	170.0	15.8	17.3	22.6
MEAM	136.4	364.0	229.1	33.0	47.3	50.8
DFT	92 ^a , 92 ^b	344 ^c	218 ^a , 265 ^c	17 ^d	—	—
MEAM/EAM ratio	1.66	1.36	1.35	2.10	2.73	2.25

^a reference [1.12]

^b reference [3.7]

^c reference [3.8]

^d reference [3.4]

3.3.2 $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 底面すべり

図 3.5(a)と(b)に EAM と MEAM を用いた $\varepsilon_z=0$ の条件下での MD シミュレーションにおける各応力成分とせん断ひずみ γ_{zx} の関係をそれぞれ示す。図 3.5(a)と(b)から、せん断応力 τ_{zx} が γ_{zx} の増加とともに増加し、EAM では $\gamma_{zx}=0.086$ 、MEAM では $\gamma_{zx}=0.173$ 付近で τ_{zx} が急激に低下することが分かる。このとき、 z 軸方向の固定条件 ($\varepsilon_z=0$) のために、EAM では $\sigma_z=-359$ MPa、MEAM では $\sigma_z=-520$ MPa の圧縮の垂直応力が生じた。 τ_{zx} の低下に対応するスナップショットを図 3.5(c)-(e)に示す。図 3.5(c)と(d)は EAM、図 3.5(e)は MEAM を用いて得られたスナップショットである。図 3.5(c)で示される原子は、 3.60 \AA の原子間距離のカットオフで評価される配位数で色分けされている。ここで、薄い灰色の原子は配位数が 12 の HCP 構造および FCC 構造に対応し、それ以外の色の原

3. Mg における〈a〉すべりに及ぼす非すべり応力の影響

子は配位数が 12 でない表面や転位などの欠陥構造を表している。図 3.5(d)と(e)では、原子は中心対称性によって色分けされている。中心対称性は、原子配列が FCC 構造になるとき、その値が 0.0 \AA^2 になる。両ポテンシャルについて、図 3.5(c)-(e)から分かるように、結晶構造が部分的に FCC 構造となる I_2SF を伴う部分転位が原子モデル内部から生成し、表面に向かって底面上を運動した。その後、trailing 部分転位が運動することにより、一時的に形成された I_2SF が解消され、最終的に原子モデルは完全結晶に戻った。MEAM で得られた底面すべりが駆動したときの臨界せん断応力 (Critical Shear Stress: CSS) は、EAM の場合よりも高くなり、MEAM の底面の E_{USF} が EAM よりも高くなることを示す図 3.3(b)の GSFE 曲線の傾向と一致した。

図 3.6 に $\varepsilon_z = 0$ の場合とともに、各垂直応力を負荷した場合の MD シミュレーションで得られたせん断応力-せん断ひずみ曲線を示す。各垂直応力を負荷した場合のせん断応力-せん断ひずみ曲線とその変形挙動は、 $\varepsilon_z = 0$ の場合と同様であり、 τ_{zx} が CSS に達すると、いずれの垂直応力の負荷条件および原子間ポテンシャルにおいても、底面部分転位の生成・運動によって底面すべりが駆動した。

3. Mg における〈a〉すべりに及ぼす非すべり応力の影響

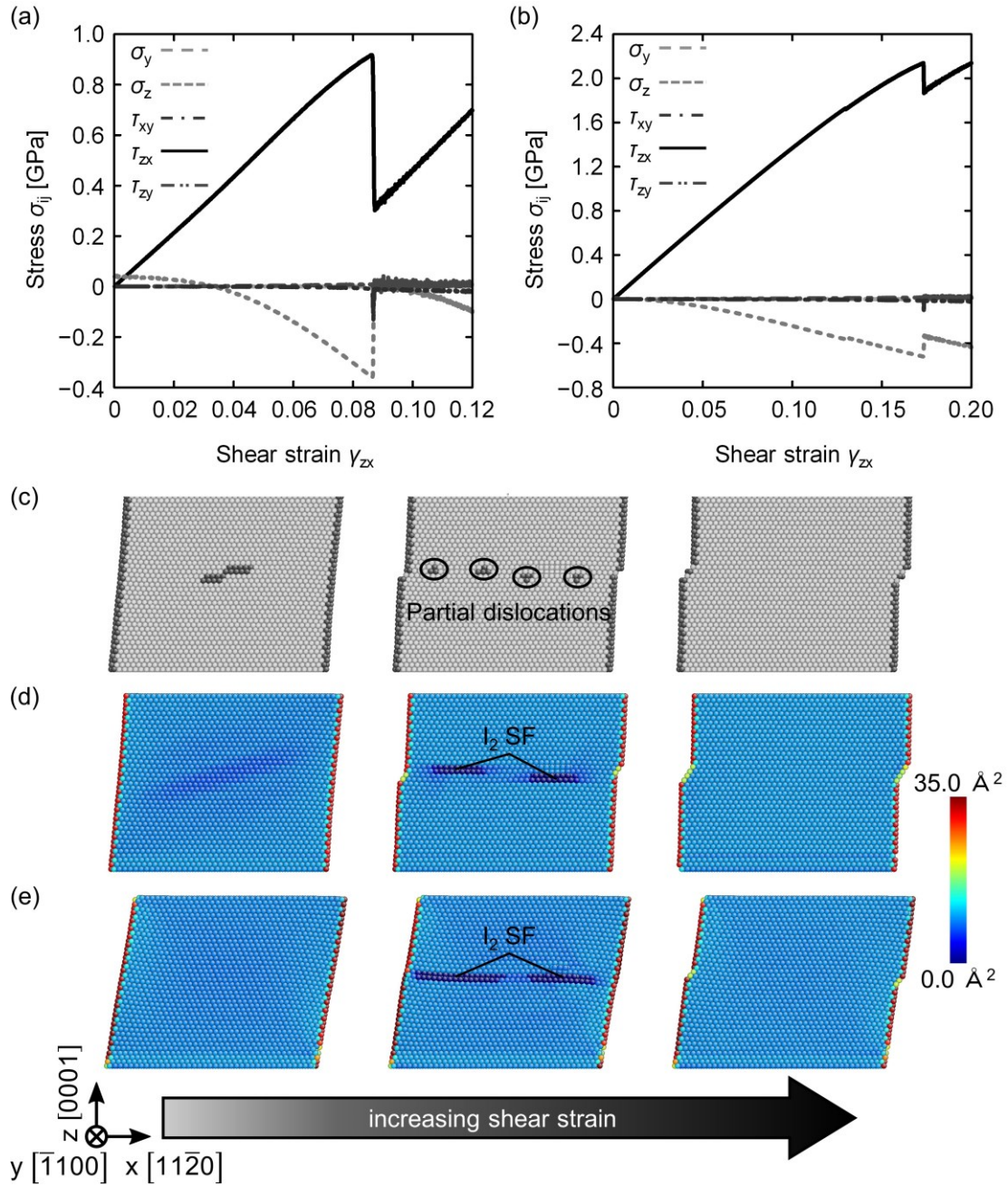


Fig. 3.5 Stress components as a function of the shear strain for the $(0001)[11\bar{2}0]$ basal slip in the case of $\varepsilon_z = 0$ for (a) the EAM and (b) MEAM potentials. Snapshots near the drop in the shear stress for (c, d) the EAM and (e) MEAM potentials: generation of (c) partial dislocations and (d, e) I_2 SFs inside of the atomic model. Atoms are colored by (c) the coordination number and (d, e) the centrosymmetric parameter.

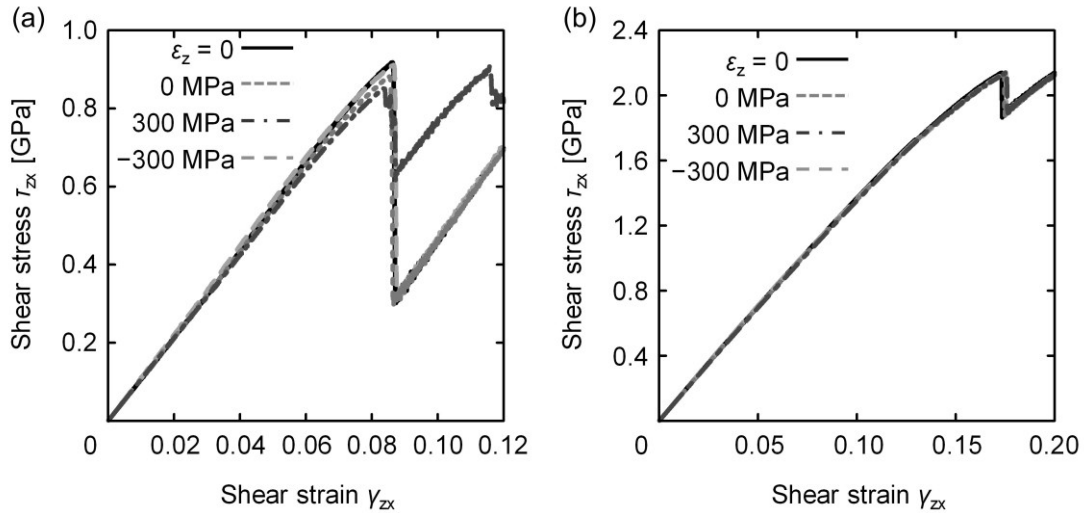


Fig. 3.6 Shear stress-shear strain curves for the (0001)[11 $\bar{2}$ 0] basal slip under the various normal stresses for (a) the EAM and (b) MEAM potentials. (Reprinted from Ref. [3.6].)

3.3.3 {1 $\bar{1}$ 01}{11 $\bar{2}$ 0}一次錐面すべり

図 3.7(a)と(b)に EAM と MEAM を用いた $\varepsilon_z=0$ の条件下での MD シミュレーションにおける各応力成分と γ_{zx} の関係をそれぞれ示す。また、図 3.8(a)と(b)に EAM および MEAM について、 $\varepsilon_z=0$ の場合とともに、各垂直応力を負荷した場合の MD シミュレーションで得られたせん断応力-せん断ひずみ曲線をそれぞれ示す。図 3.7(a)と(b)で示されるように、 γ_{zx} の増加に伴って τ_{zx} は増加し、その後、EAM では $\gamma_{zx}=0.101$ 、MEAM では $\gamma_{zx}=0.155$ 付近で τ_{zx} は急激に低下した。このとき、EAM では $\sigma_z=220$ MPa、MEAM では $\sigma_z=-130$ MPa の垂直応力が生じた。図 3.7(c)と(d)に EAM と MEAM を用いた τ_{zx} の低下に対応するスナップショットをそれぞれ示す。各原子は 3.3.2 項と同様に配位数で色分けられている。両ポテンシャルに関して、図 3.7(c)と(d)で示されるように、一次錐面すべりは駆動せず、せん断変形が進むにつれて(1 $\bar{1}$ 01)双晶が形成された。EAM では、形成された変形双晶は成長せず、さらにせん断変形が進むにつれて消失し(図 3.7(c)参照)、{1 $\bar{1}$ 01}双晶変形を介した〈a〉方向の塑性変形が生じた。一方 MEAM では、(1 $\bar{1}$ 01)双晶は、形成後そのまま残存した(図 3.7(d)参照)。これらの変形挙動は、両ポテンシャルにおいて垂直応力を負荷した場合も同様に観察された。図 3.8(a)と(b)から明らかなように、MEAM の双晶が形成したときの CSS は EAM と比べて高くなり、MEAM の{1 $\bar{1}$ 01}双晶

3. Mg における〈a〉すべりに及ぼす非すべり応力の影響

変形の ΔG^* が EAM よりも高くなる図 3.4 で示される $\{1\bar{1}01\}$ 双晶変形の MEP の傾向と一致した。

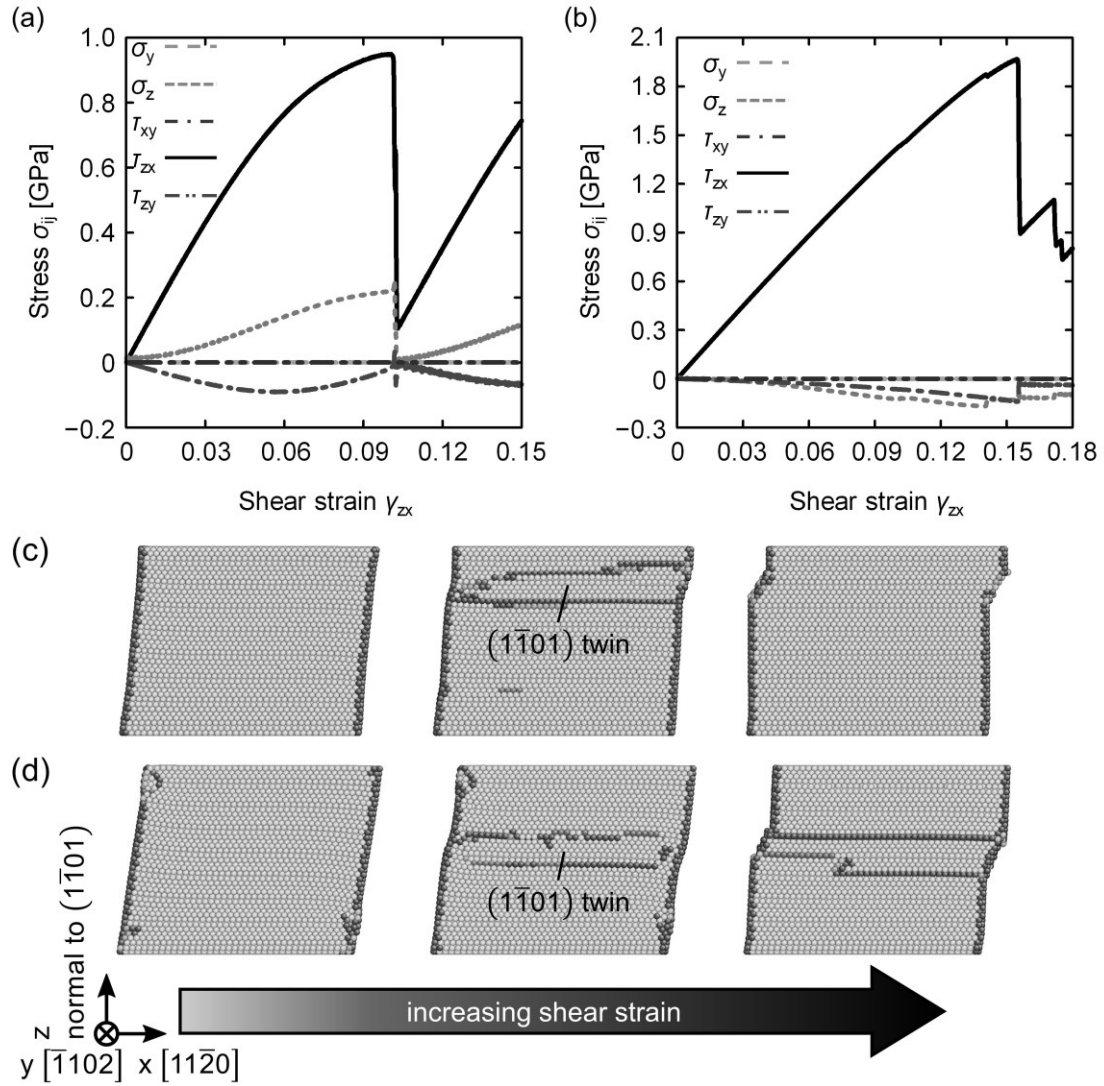


Fig. 3.7 Stress components as a function of the $(1\bar{1}01)[11\bar{2}0]$ first-pyramidal slip in the case of $\varepsilon_z = 0$ for (a) the EAM and (b) MEAM potentials. Snapshots near the drop in the shear stress for (c) the EAM and (d) MEAM potentials.

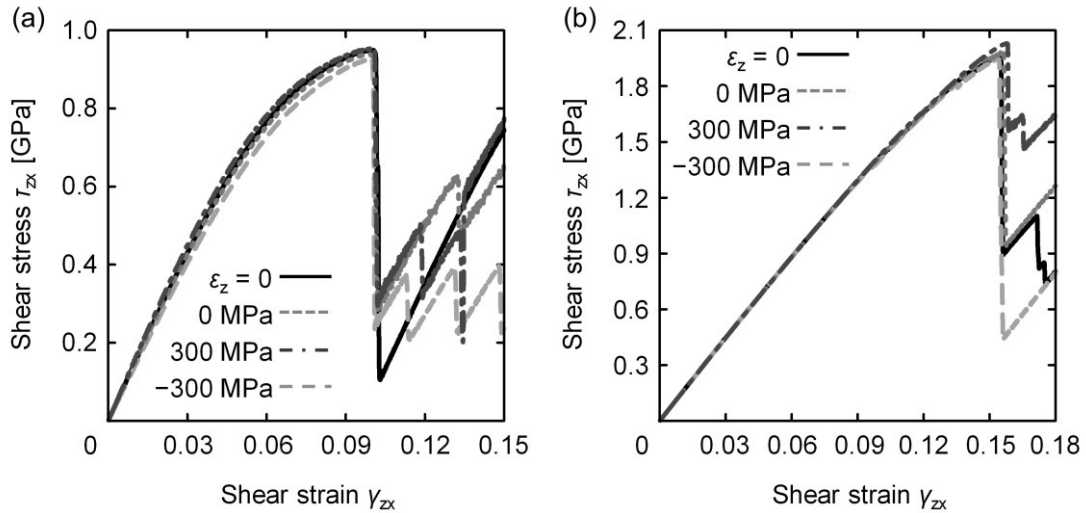


Fig. 3.8 Shear stress-shear strain curves for the $(1\bar{1}01)[11\bar{2}0]$ first-pyramidal slip under the various normal stresses for (a) the EAM and (b) MEAM potentials. (Reprinted from Ref. [3.6].)

一次錐面すべりに対する全てのせん断シミュレーションでは、一次錐面すべりに対する RSS が最大となるにもかかわらず、 $(1\bar{1}01)$ 双晶が形成し、一次錐面上の転位の生成・運動は観察されなかった。そこで、双晶形成時の応力状態から $\{1\bar{1}02\}$ 双晶変形と b_2 および b_4 方向の $\{1\bar{1}01\}$ 双晶変形に対する各 RSS を推定した。各 MD シミュレーションにおいて CSS から得られる最大の RSS 値と活性化される双晶変形モードを表 3.2 に示す。いずれの垂直応力の負荷条件においても、 b_2 方向の $(1\bar{1}01)$ 面に対する RSS が全ての双晶変形モードの中で最大となり、 $(1\bar{1}01)$ 双晶の形成が確認された MD シミュレーションの結果と一致する。 b_2 方向の $(1\bar{1}01)$ 双晶変形の Burgers ベクトルは、 b_4 ($= (4r^2 - 9)/(3 + 4r^2)[1\bar{1}0\bar{2}]$) 方向の $(1\bar{1}01)$ 双晶変形の Burgers ベクトルを用いて、次式で与えられる[1.39, 3.9].

$$b_2 = \frac{1}{2}b_4^{(1\bar{1}01)} \pm \frac{1}{6}[11\bar{2}0] \quad (3.3)$$

式(3.3)の方位は本シミュレーションの方位に対応している。ここで、双晶を形成する b_2 方向の $(1\bar{1}01)$ 双晶変形と双晶を消失させる b_2 方向の $(1\bar{1}01)$ 双晶変形の二つの双晶変形モードを仮定することで、MD シミュレーションで観察された〈a〉方向の塑性変形を考える。この二つの双晶変形モードの Burgers ベクトル $b_{2, \text{twin}}$ および $b_{2, \text{detwin}}$ は、応力状態を

3. Mg における〈a〉すべりに及ぼす非すべり応力の影響

考慮することで次のように表される.

$$b_{2, \text{twin}} = \frac{1}{2}b_4^{(1\bar{1}01)} + \frac{1}{6}[11\bar{2}0] \quad (3.4)$$

$$b_{2, \text{detwin}} = -\frac{1}{2}b_4^{(1\bar{1}01)} + \frac{1}{6}[11\bar{2}0] \quad (3.5)$$

それぞれ式(3.4)と(3.5)の Burgers ベクトルを有する二つの双晶変形モードの組み合わせによって, 正味の Burgers ベクトルとして $1/3 [11\bar{2}0] = a$ を得ることができる. したがって, 双晶を形成する b_2 方向の $(1\bar{1}01)$ 双晶変形と双晶を消失させる b_2 方向の $(1\bar{1}01)$ 双晶変形によって〈a〉方向の塑性変形をもたらすことができると考えられる. 本シミュレーションでは, $(1\bar{1}01)$ 面の b_4 方向は y 方向に対応する. y 方向には周期境界条件が適用されていたことも, $(1\bar{1}01)$ 双晶変形の形成後に双晶を消失させる b_2 方向の $(1\bar{1}01)$ 双晶変形の駆動が促進された要因の一つだと考えられる. また, 負荷された垂直応力はその負荷方向が $(1\bar{1}01)$ 面と垂直になるため, $(1\bar{1}01)$ 双晶変形に対する RSS に寄与せず, $(1\bar{1}01)$ 双晶変形に影響を及ぼさないと考えられる. 詳細に関しては, 次の 3.3.4 項で説明する.

Table 3.2 The highest RSS value and activated twinning mode under the various normal stress conditions for the EAM and MEAM potentials. The RSS value in the parenthesis are for the $(1\bar{1}01)$ first-pyramidal plane in the $[11\bar{2}0]$ direction.

	Normal stress [MPa]	Twinning mode	RSS [MPa]
EAM	220 ($\varepsilon_z = 0$)	$(1\bar{1}01)b_2$	871 (950)
	-300	$(1\bar{1}01)b_2$	848 (925)
	0	$(1\bar{1}01)b_2$	861 (939)
	300	$(1\bar{1}01)b_2$	875 (954)
MEAM	-130 ($\varepsilon_z = 0$)	$(1\bar{1}01)b_2$	1806 (1969)
	-300	$(1\bar{1}01)b_2$	1787 (1949)
	0	$(1\bar{1}01)b_2$	1820 (1984)
	300	$(1\bar{1}01)b_2$	1862 (2030)

3.3.4 $\{1\bar{1}00\}\{11\bar{2}0\}$ 柱面すべり

図 3.9(a)と(b)に EAM と MEAM を用いた $\varepsilon_z=0$ の条件下での MD シミュレーションにおける各応力成分と γ_{zx} の関係をそれぞれ示す. γ_{zx} の増加に伴って τ_{zx} は増加し, その後, EAM では $\gamma_{zx} = 0.137$, MEAM では $\gamma_{zx} = 0.149$ 付近で τ_{zx} は急激に低下した. このとき, z 軸方向の固定条件 ($\varepsilon_z=0$) と柱面の狭い面間隔により, EAM では $\sigma_z = -1061$ MPa, MEAM では $\sigma_z = -783$ MPa の大きな圧縮の垂直応力が生じた. 図 3.10 に EAM と MEAM を用いた τ_{zx} の低下に対応するスナップショットを示す. 各原子は 3.3.2 項と同様に配位数で色分けられている. EAM について, 図 3.10(b)で示されるように, $(\bar{1}101)$ 双晶が原子モデル内部から形成された. その後, 一次錐面すべりに対するせん断シミュレーションの結果と同様に, せん断変形がさらに進むにつれて形成した変形双晶は消失し, 最終的に(a)方向の塑性変形が生じた. この変形過程の後期には, 図 3.10(c)で示されるように柱面上の転位の運動も観察されたが, (a)方向の塑性変形は主に $\{1\bar{1}01\}$ 双晶変形によって生じた. 一方で MEAM を用いたシミュレーションでは, $\{1\bar{1}01\}$ 双晶の形成は観察されず, 柱面上の転位の運動によって塑性変形が生じた (図 3.10(e)参照).

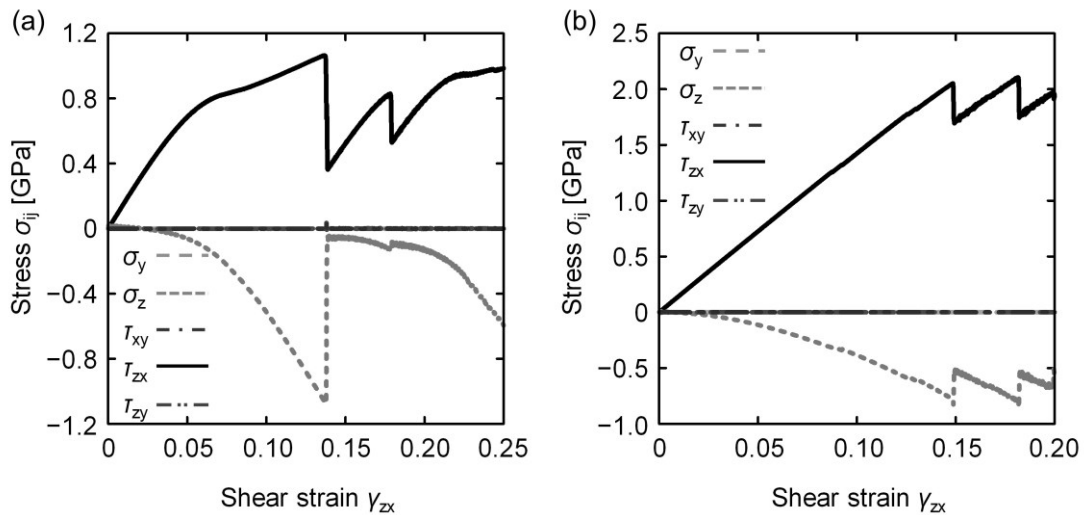


Fig. 3.9 Stress components as a function of the shear strain for the $(1\bar{1}00)[11\bar{2}0]$ prismatic slip in the case of $\varepsilon_z = 0$ for (a) the EAM and (b) MEAM potentials. (Reprinted from Ref. [3.6].)

3. Mg における〈a〉すべりに及ぼす非すべり応力の影響

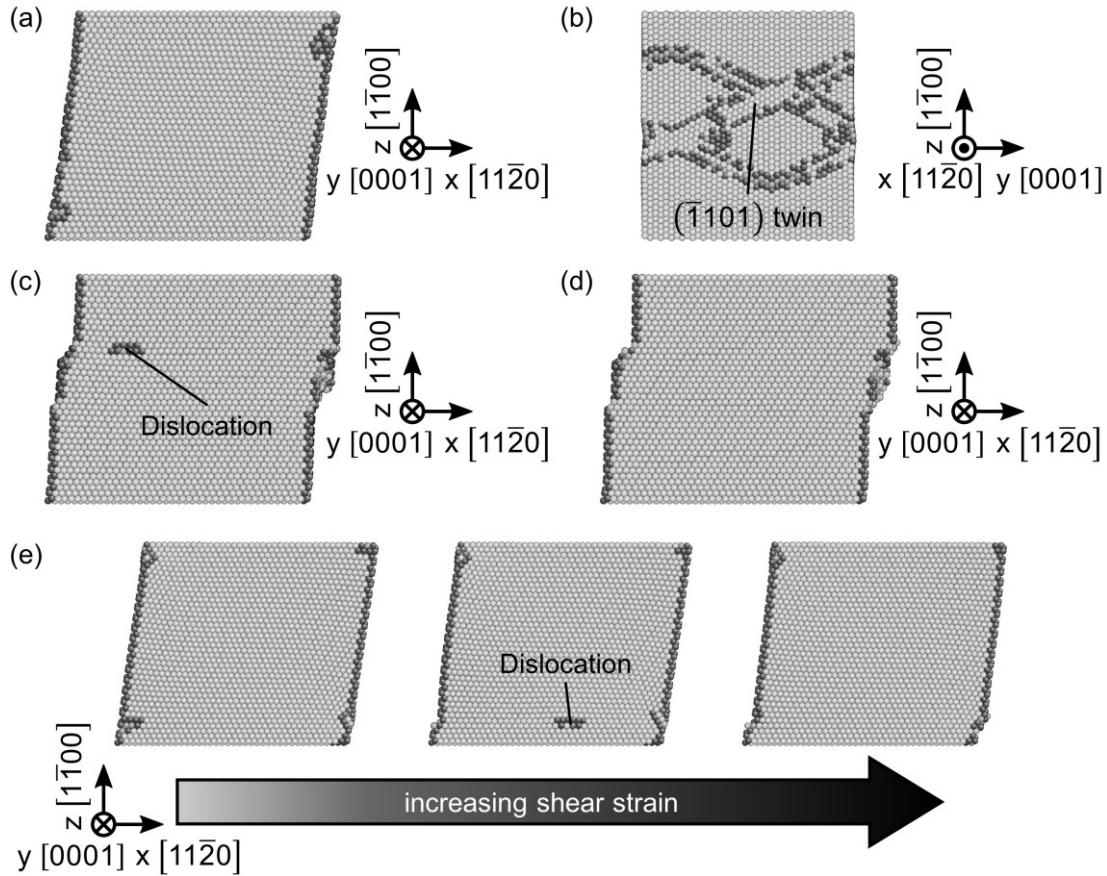


Fig. 3.10 Snapshots near the rapid drop in the shear stress for the $(\bar{1}\bar{1}00)[11\bar{2}0]$ prismatic slip in the case of $\varepsilon_z = 0$ for (a-d) the EAM and (e) MEAM potentials: (a) the atomic model before deformation, (b) generation of $(\bar{1}\bar{1}01)$ twin, (c) dislocation gliding, and (d) the atomic model after deformation.

図 3.11 に $\varepsilon_z = 0$ の場合とともに、各垂直応力を負荷した場合の MD シミュレーションで得られたせん断応力-せん断ひずみ曲線を示す。EAM を用いたせん断応力-せん断ひずみ曲線は明らかに垂直応力の負荷条件に依存した挙動を示し、 $\gamma_{zx} = 0.07$ 以上では軟化挙動を示した。また、 τ_{zx} の急激な低下に至るまでの軟化挙動間に塑性変形は確認されなかった。この軟化挙動は、 $\varepsilon_z = 0$ の場合に生じる垂直応力よりも小さな圧縮応力あるいは引張応力の負荷によって広げられた面間隔に起因すると考えられる。 $\varepsilon_z = 0$ および $\sigma_z = -300$ MPa の場合、 $\gamma_{zx} = 0.14$ 近傍で τ_{zx} が急激に低下し、 $\sigma_z = 0$ MPa および 300 MPa の場合では、 $\gamma_{zx} = 0.20$ 近傍で τ_{zx} は急激に低下する。一方で MEAM を用いたせん断応力

3. Mgにおける〈a〉すべりに及ぼす非すべり応力の影響

せん断ひずみ曲線は、垂直応力が大きくなるのに伴って CSS は低下する傾向にあるが、いずれの垂直応力の負荷条件においても $\varepsilon_z = 0$ と同様の挙動を示した。図 3.12 に EAM を用いた各垂直応力の負荷条件下での τ_{zx} の低下に対応するスナップショットを示す。 $\varepsilon_z = 0$ の場合と同様に、いずれの垂直応力の負荷条件においても、せん断変形が進むにつれて $\{1\bar{1}01\}$ 双晶が原子モデル内部から形成した。その後、形成した変形双晶はせん断変形がさらに進むにつれて消失した（図 3.12(a)と(b)参照）が、 $\sigma_z = 300$ MPa の場合のみ、形成した変形双晶が残存した（図 3.12(c)参照）。一方 MEAM では垂直応力の負荷条件に関係なく、柱面転位の生成・運動によって柱面すべりが駆動した。

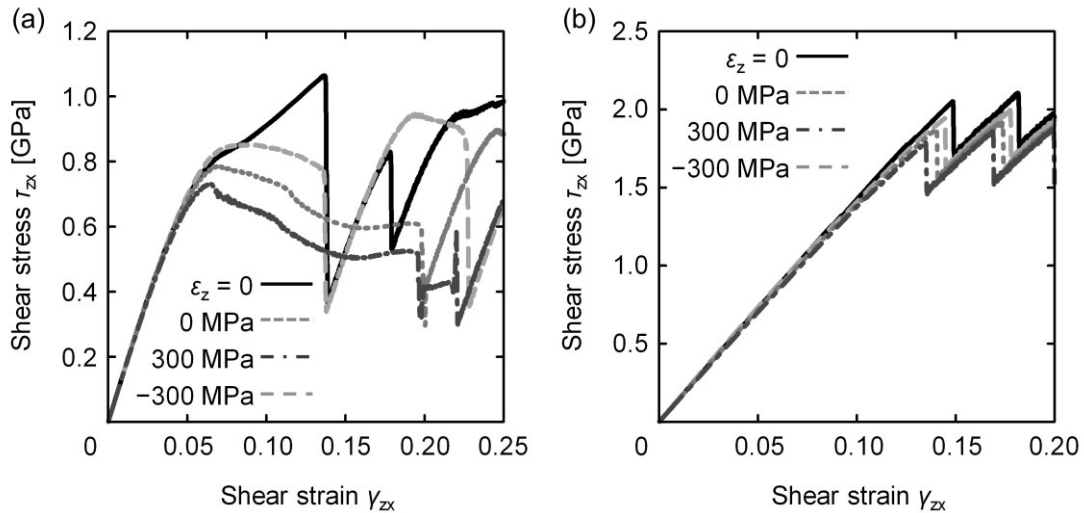


Fig. 3.11 Shear stress-shear strain curves for the $(1\bar{1}00)[11\bar{2}0]$ prismatic slip under various normal stresses for (a) the EAM and (b) MEAM potentials. (Reprinted from Ref. [3.6].)

3. Mgにおける〈a〉すべりに及ぼす非すべり応力の影響

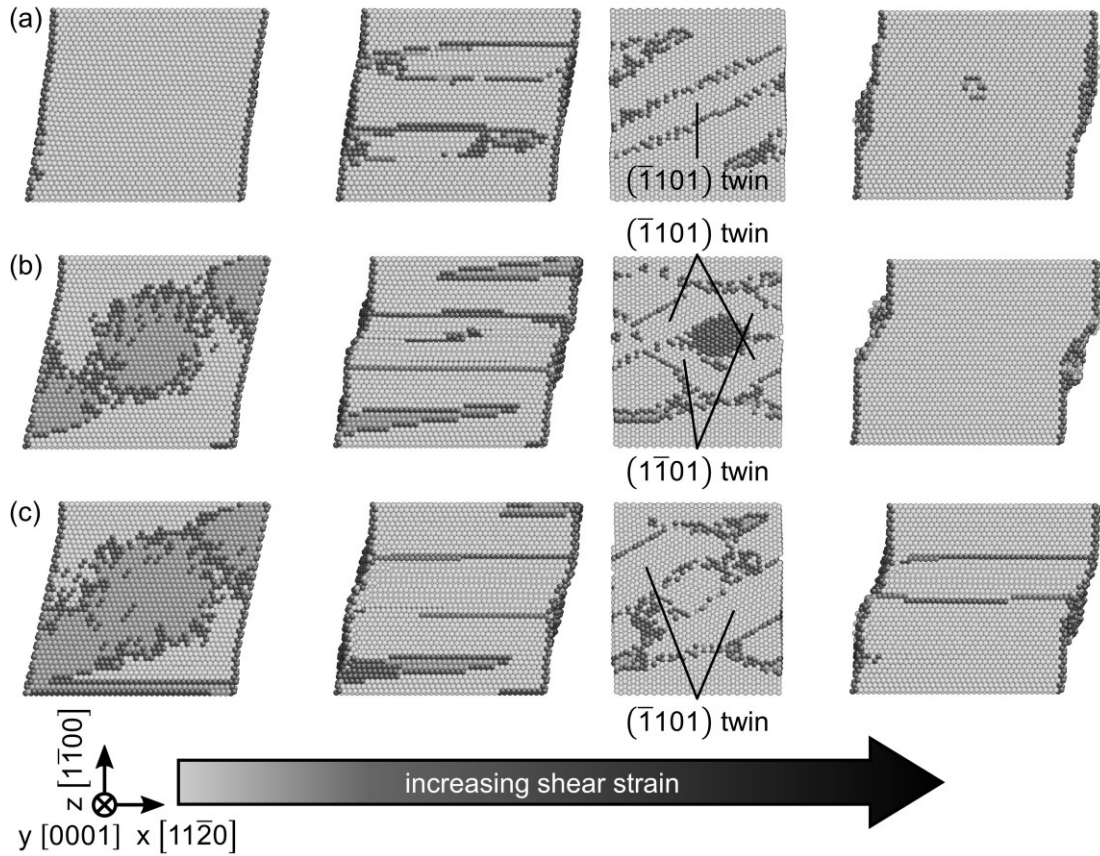


Fig. 3.12 Snapshots near the drop in the shear stress for the $(\bar{1}\bar{1}00)[11\bar{2}0]$ prismatic slip under (a) $\sigma_z = -300$ MPa, (b) $\sigma_z = 0$ MPa, and (c) $\sigma_z = 300$ MPa. The yz cross-sectional views are also shown.

ここで、3.3.3 項と同様の方法で、 $\{1\bar{1}01\}$ 双晶変形と $\{1\bar{1}02\}$ 双晶変形に対する各 RSS を推定した。各 MD シミュレーションにおいて CSS から得られる最大の RSS 値と活性化される双晶変形モードを表 3.3 に示す。垂直応力の負荷条件に関係なく、 b_2 方向の $(\bar{1}\bar{1}01)$ および $(\bar{1}\bar{1}01)$ 面に対する RSS が最大となり、MD シミュレーションで観察された変形双晶と一致した。GSFE の観点から、EAM では MEAM よりも容易に柱面すべりが活性化されるべきであるが、EAM では双晶変形を介した塑性変形が生じ、MEAM では柱面すべりによって塑性変形が生じた。そこで、ポテンシャル間の柱面すべりと $\{10\bar{1}1\}$ 双晶変形の相対的な活動の容易さを明確にするために、柱面すべりの E_{USF} 比を b_2 方向の $\{10\bar{1}1\}$ 双晶変形の ΔG^* 比と単に比較すると、 $(\Delta G^{*,MEAM} / \Delta G^{*,EAM}) \approx 2(E_{USF}^{MEAM} / E_{USF}^{EAM})$ という関係が得られる。 b_2 方向の $\{1\bar{1}01\}$ 双晶変形の EAM と MEAM 間の相対的な活動の容易さ

3. Mg における(a)すべりに及ぼす非すべり応力の影響

は、柱面すべりの EAM と MEAM 間の相対的な活動の容易さよりも約 2 倍高くなる。つまり、EAM では柱面すべりと b_2 方向の $\{10\bar{1}1\}$ 双晶変形間の相対的な活動の容易さは MEAM よりも低くなり、柱面すべりに対するせん断下では、両変形モードがより競合するといえる。Mg の双晶変形に関して、Ishii らは垂直ひずみ成分が $\{1\bar{1}02\}$ 双晶変形過程に影響を及ぼすことを示唆している[3,4]。図 3.13 に EAM と MEAM を用いた b_2 方向の $\{1\bar{1}01\}$ 双晶変形の MEP に沿った工学ひずみ成分の変化を示す。ここで、 z 軸は $\{1\bar{1}01\}$ 面に垂直であり、 y 軸は b_4 方向に平行である。図 3.13 から、引張の垂直ひずみ ε_{yy} と ε_{zz} が b_2 方向の $\{1\bar{1}01\}$ 双晶変形過程間に生じることが分かる。本シミュレーションにおいて、 $(1\bar{1}00)$ 柱面に垂直な引張応力の負荷は、 b_2 方向の $(1\bar{1}01)$ および $(\bar{1}101)$ 双晶変形について引張の ε_{yy} と ε_{zz} をもたすため、変形双晶の形成を促進すると考えられる。したがって、 $\sigma_z = 300$ MPa の場合では $\{1\bar{1}01\}$ 双晶の形成がより支配的になり、それ以外の場合では形成した双晶の消失がより支配的になったと考えられる。一方で一次錐面すべりに対するせん断シミュレーションでは、 $(1\bar{1}01)$ 一次錐面に垂直な引張応力の負荷は、応力状態と $\sigma_y = 0$ の応力制御のために、引張の ε_{zz} しかもたすことができない。そのため、一次錐面すべりに対するせん断下では、垂直応力の負荷は $(1\bar{1}01)$ 双晶変形に影響を及ぼさないと考えられる。一方 MEAM では、垂直応力が大きくなるに伴って CSS の低下傾向が観察されたが、EAM と比べ柱面すべりと $\{10\bar{1}1\}$ 双晶変形間の相対的な活動の容易さが高いため、垂直応力の負荷が活性化される変形モードに影響を及ぼさなかったと考えられる。したがって、本シミュレーションで得られたこれらの結果は、荷重の負荷下において EAM のように活性化される変形モード間の相対的な活動の容易さが低い場合、非すべり応力成分がその変形挙動に影響を及ぼすことを示唆する。

3. Mg における〈a〉すべりに及ぼす非すべり応力の影響

Table 3.3 The highest RSS value and activated twinning mode under the various normal stress conditions for the EAM potential. The RSS value in the parenthesis are for the $(1\bar{1}00)$ prismatic plane in the $[11\bar{2}0]$ direction.

Normal stress [MPa]	Twinning mode	RSS [MPa]
- 1061 ($\varepsilon_z = 0$)	$(1\bar{1}01)b_2, (\bar{1}101)b_2$	687 (1065)
- 300	$(1\bar{1}01)b_2, (\bar{1}101)b_2$	640 (852)
0	$(1\bar{1}01)b_2, (\bar{1}101)b_2$	637 (786)
300	$(1\bar{1}01)b_2, (\bar{1}101)b_2$	642 (731)

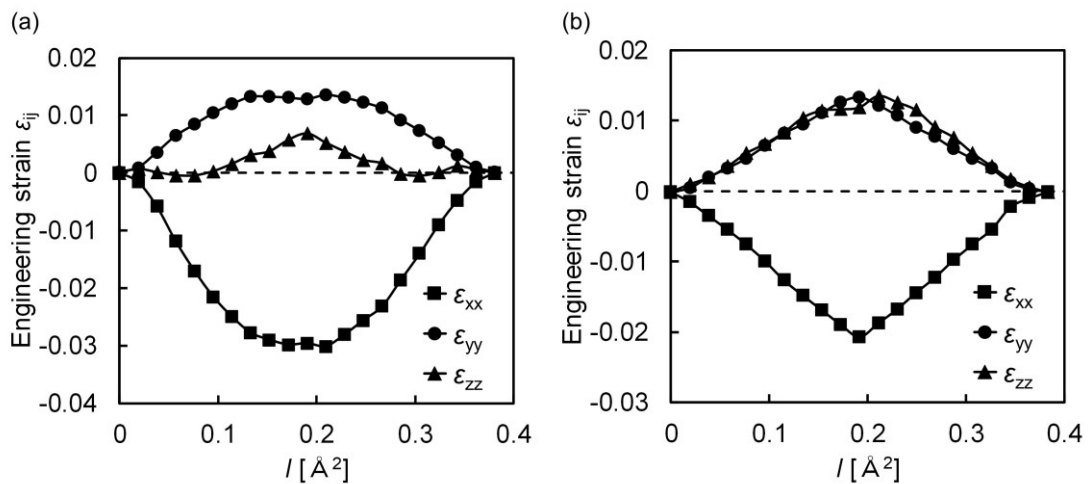


Fig. 3.13 Change in engineering strain components along the MEP for the $\{1\bar{1}01\}$ twinning in the b_2 direction by (a) the EAM and (b) MEAM potentials. (Reprinted from Ref. [3.6].)

3.4 結言

本章では、Mg のすべり変形に及ぼす非すべり応力の影響を系統的に調べるために、いくつかの垂直応力の負荷条件下で〈a〉 Burgers ベクトルを有するすべりに対するせん断変形の MD シミュレーションを行った。また、それぞれの変形モードに対して異なる活動の容易さを有する二種類の原子間ポテンシャル、EAM ポテンシャルと MEAM ポテンシャルを用いることで、得られた結果を議論した。底面すべりに対する MD シミュ

3. Mg における(a)すべりに及ぼす非すべり応力の影響

レーションでは、垂直応力の負荷条件および原子間ポテンシャルに関係なく、底面上の拡張転位が生成・運動し、変形挙動に及ぼす垂直応力の影響は観察されなかった。一次錐面すべりに対する MD シミュレーションでは、明確な転位の運動は観察されず、代わりに、垂直応力の負荷条件に関係なく、両ポテンシャルに対して b_2 方向の Burgers ベクトルを持つ $\{1\bar{1}01\}$ 双晶が形成した。その後、さらにせん断変形が進むことで、形成した $\{1\bar{1}01\}$ 双晶は成長せずに消失し、 $\{1\bar{1}01\}$ 双晶の形成・消失を介して (a) 方向の塑性変形が生じた。この変形過程に対する垂直応力の影響はほとんどなかった。一方、柱面すべりに対する MD シミュレーションでは、両ポテンシャルに対する変形挙動は互いに異なっていた。両ポテンシャルに関する各変形モード間の相対的な活動の容易さの違いにより、EAM ポテンシャルを用いた場合、その変形挙動は垂直応力の影響を受けた。柱面すべりと $\{10\bar{1}1\}$ 双晶変形間の相対的な活動の容易さが低い EAM ポテンシャルでは、垂直応力の負荷に付随する垂直ひずみ成分の違いにより、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶の形成が容易になった。一方、柱面すべりと $\{10\bar{1}1\}$ 双晶変形間の相対的な活動の容易さが高い MEAM ポテンシャルでは、垂直応力の負荷は活性化される変形モードに影響を及ぼさなかった。本シミュレーションで得られた結果は、各変形モード間の相対的な活動の容易さが低い場合、非すべり応力成分が Mg の変形挙動に影響を及ぼすことを示唆する。

参考文献

- [3.1] A. Laio and M. Parrinello, Escaping free-energy minima, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99** (2002), pp.12562-12566.
- [3.2] A. Laio and F.L. Gervasio, Metadynamics: a method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science, *Rep. Prog. Phys.* **71** (2008), 126601.
- [3.3] S. Ando, M. Tsushida, and H. Tonda, Molecular Dynamics Simulation of Core Structure of (c+a) Edge Dislocations in Slip Deformation of hcp Metals, *J. Japan Inst. Metals* **69** (2005), pp.855-858.
- [3.4] A. Ishii, J. Li, and S. Ogata, Shuffling-controlled versus strain-controlled deformation twinning: The case for HCP Mg twin nucleation, *Int. J. Plast.* **82** (2016), pp.32-43.
- [3.5] D. Matsunaka, Y. Ohnishi, and Y. Shibutani, Effects of Stacking Fault Energy on

- Fundamental Deformation Modes in Single Crystalline Magnesium by Molecular Dynamics Simulations, *Mater. Trans.* **54** (2013), pp.2093-2097.
- [3.6] S. Yoshikawa and D. Matsunaka, Molecular Dynamics Study of Influences of Non-Glide Stress on 〈a〉 Slips in Magnesium, *Mater. Trans.* **61** (2020), pp.127-135, <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2019263>.
- [3.7] M. Muzyk, Z. Pakiela, and K.J. Kurzydowski, Generalized stacking fault energy in magnesium alloys: Density functional theory calculations, *Scr. Mater.* **66** (2012), pp.219-222.
- [3.8] A.E. Smith, Surface, interface and stacking fault energies of magnesium from first principles calculations, *Surf. Sci.* **601** (2007), pp.5762-5765.
- [3.9] A. Serra, R.C. Pond, and D.J. Bacon, Computer simulation of the structure and mobility of twinning dislocations in H.C.P. Metals, *Acta Metall. Mater.* **39** (1991), pp.1469-1480.

4. Mg における既存の I_1 積層欠陥からの欠陥核生成

4.1 緒言

Mg の室温延性を改善するための一つの主要な方法は、非底面すべりを活性化させ、すべり系の不足を克服することである。Mg へのいくつかの RE 元素の添加は室温域での延性を改善することが知られている[1.42-1.45]。特に、Y との合金化は $\langle c+a \rangle$ 転位の活動を著しく高め、純 Mg と比べて室温延性を大幅に増加させることが報告されている[1.46, 1.49, 1.50]。Sandlöbes らは、Mg-Y 合金において TEM 観察で多くの I_1 SF と $\langle c+a \rangle$ 転位の活動を観察し、実験と DFT 計算に基づいて計算された Mg-Y 合金の I_1 SFE が純 Mg と比べ著しく減少することを示した[1.49]。この結果から、彼らは Mg への Y の添加が I_1 SFE を著しく減少させ、その結果として形成される I_1 SF が $\langle c+a \rangle$ 転位の生成源として作用することを示唆した[1.49]。また、Agnew らは、転位論に基づいて $\langle c+a \rangle$ 転位の生成源として既存の I_1 SF から二次錐面への $\langle c+a \rangle$ 完全転位の生成メカニズムを提案し、この転位生成メカニズムが合理的な応力レベルで活性化されることを示した[4.1]。他にも $\langle c+a \rangle$ 転位の生成メカニズムがいくつか提案されている[4.2-4.4]が、 I_1 SF と $\langle c+a \rangle$ 転位の生成を結びつける基礎的な知見は十分に得られていない。近年、 I_1 SF を含んだ Mg の底面に対する単純せん断下の MD シミュレーションを用いた研究が行われ、 I_1 SF の端部から二次錐面上の $\langle c+a \rangle$ 転位が一時的に生成されるが、最終的に $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が I_1 SF の端部から形成されることが示されている[4.5]。この研究では、二次錐面すべりに対する RSS が最大となる場合、 I_1 SF の端部から $\langle c+a \rangle$ 転位が生成されることに言及しているが、その詳細なメカニズムは明らかにされていない。

したがって、Mg の塑性変形における I_1 SF の役割をより詳細に理解するためには、 $\langle c+a \rangle$ 錐面すべりに対する RSS が大きくなるような応力状態下での I_1 SF からの欠陥核生成を調べる必要がある。そこで本章では、Mg の I_1 SF 近傍における欠陥核生成を明らかにするために、 I_1 SF を含んだモデルに対していくつかのせん断応力負荷下の MD シミュレーションを行う。

4.2 計算方法

本シミュレーションでは、せん断応力負荷下において I_1 SF を含んだ直方体モデルを使用した。各モデルの原子数は約 60000 原子である。ここで、せん断面は z 軸に垂直であり、 I_1 SF と境界をなすセグメントは y 軸に平行である。各原子モデルの寸法は、 x 方

4. Mg における既存の I_1 積層欠陥からの欠陥核生成

向に 15-18 nm, y 方向に 4.8-5.5 nm, z 方向に 15-16nm である. 境界条件として x および y 方向に周期境界条件を適用し, z 方向には自由表面を導入した. I_1 SF は次の手順でモデル中央部に導入した. まず, SF 幅内の底面一層分の原子を取り除いた. 次に, 原子を取り除いたことによってできた空間に対して上下の領域の原子を, $1/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle$ の Burgers ベクトルを有するように, かつ, できた空間を埋めるように $\langle c \rangle$ 方向に変位させた. 最後に, 構造緩和を行うことで, I_1 SF およびその端部に $\mathbf{b} = 1/6 \langle 2\bar{2}03 \rangle$ の Burgers ベクトルを有する Frank の部分転位を得た. 一次錐面に対するせん断シミュレーションでは, 結果として形成される I_1 SF 端部の転位の特性は, せん断面と SF 面間のセグメントの違いによって他の場合と異なる特性を有する. 全てのシミュレーションにおいて, 得られた I_1 SF の幅は約 3-4 nm であった.

全てのシミュレーションは, Mg の原子間相互作用として MEAM ポテンシャル[2.19]を用いた. 原子モデルに単純せん断を与えるために, せん断応力の増加が 10 MPa/10 ps となるように, 自由表面から 1 nm 内の原子に対して力を課した. 負荷せん断応力は, その原子群に課される力を x-y 自由表面の初期面積で除すことで計算された. 原子モデルの温度は 300 K に保持した. MD シミュレーションの概略図を図 4.1 に示す.

せん断応力負荷下における I_1 SF 近傍の欠陥核生成を明らかにするために, いくつかの結晶方位に対するせん断変形を検討した. 先行研究[4.5]から, $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ 二次錐面すべりに対する RSS が小さい場合には, $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が形成されることが分かっているため, $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ 二次錐面すべりと $\{11\bar{2}1\}\langle\bar{1}\bar{1}26\rangle$ 双晶変形に対する RSS の関係が異なる方位を主として選択した. まず, (0001) 底面に対する $[11\bar{2}0]$ 方向のせん断変形を調べた. この方位では, $\{11\bar{2}1\}\langle\bar{1}\bar{1}26\rangle$ 双晶変形に対する RSS が $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ 二次錐面すべりに対するよりも大きくなる. 次に, $\langle c+a \rangle$ 錐面転位の活性化を明らかにするために, $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ 二次錐面すべりおよび $\{1\bar{1}01\}\langle\bar{2}113\rangle$ 一次錐面すべりに対する RSS がより大きくなるように, $(\bar{1}\bar{1}22)$ 二次錐面に対する $[11\bar{2}3]$ および $[\bar{1}\bar{1}2\bar{3}]$ 方向と $(1\bar{1}01)$ 一次錐面に対する $[\bar{2}113]$ および $[2\bar{1}\bar{1}3]$ 方向のせん断変形を考えた. ここで, 錐面すべり系において, 結晶学的な異方性に基づいて, 逆方向のせん断方向も検討した. さらに, $\{11\bar{2}1\}\langle\bar{1}\bar{1}26\rangle$ 双晶変形と $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ 二次錐面すべりに対する RSS が同程度になる場合として, $(\bar{1}\bar{1}26)$ 面に対する $[11\bar{2}1]$ 方向のせん断変形も調べた. 各せん断シミュレーションに関して, 代表的な変形モードに対して負荷せん断応力と RSS とを結びつけるパラメータとして定義する Shear factor を表 4.1 に示す.

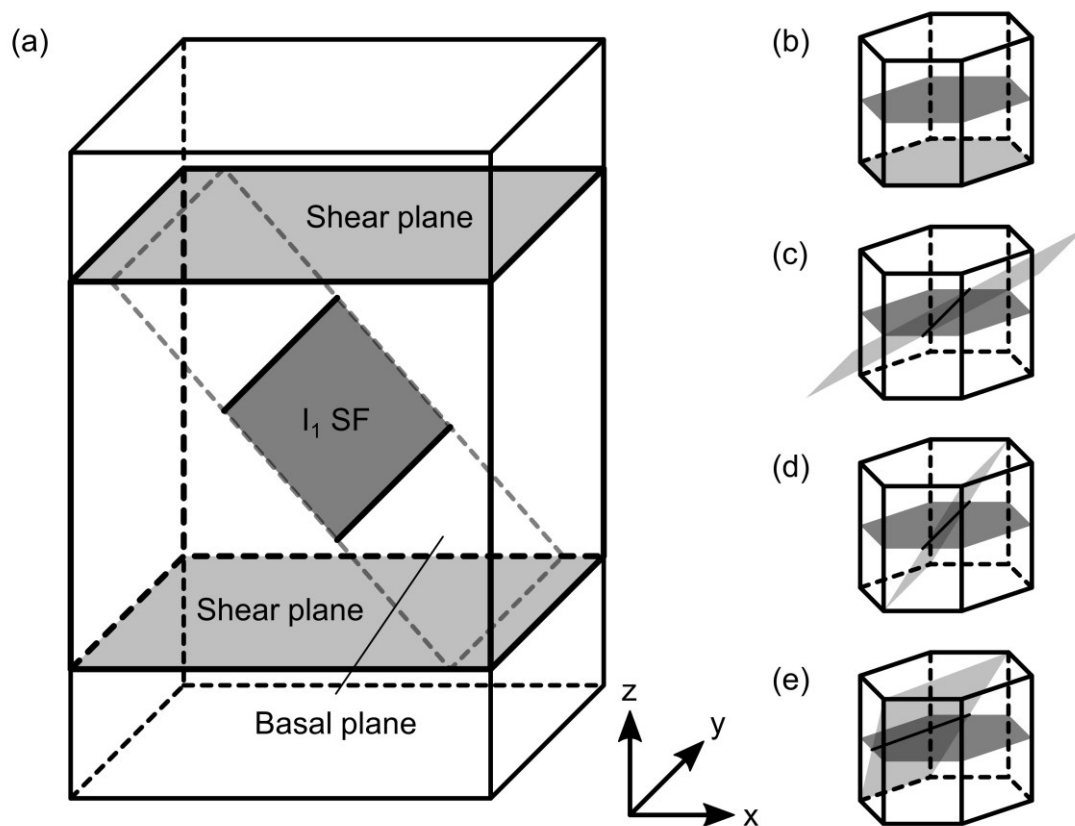


Fig. 4.1 (a) Simulation model and (b-e) considered crystallographic geometry; the shear plane and the SF plane are indicated by light gray and dark gray, respectively. The considered shear planes are (b) the (0001) basal, (c) $(\bar{1}\bar{1}26)$, (d) $(\bar{1}\bar{1}22)$ second-pyramidal, and (e) $(1\bar{1}01)$ first-pyramidal planes. The segment between the shear plane and the SF plane is denoted by black line.

4. Mg における既存の I_1 積層欠陥からの欠陥核生成

Table 4.1 Shear factors for representative deformation modes.

Shear direction	Deformation mode	Shear factor
(0001)[11 $\bar{2}$ 0] basal plane	(11 $\bar{2}$ 2)[$\bar{1}\bar{1}$ 23] second-pyramidal slip	0.450
	($\bar{1}\bar{1}$ 22)[$\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{3}$] second-pyramidal slip	0.450
	(11 $\bar{2}$ 1)[$\bar{1}\bar{1}$ 26] twinning	0.827
($\bar{1}\bar{1}$ 26)[11 $\bar{2}$ 1] plane	(11 $\bar{2}$ 2)[$\bar{1}\bar{1}$ 23] second-pyramidal slip	0.994
	($\bar{1}\bar{1}$ 22)[11 $\bar{2}$ 3] second-pyramidal slip	0.504
	(11 $\bar{2}$ 1)[$\bar{1}\bar{1}$ 26] twinning	0.923
	($\bar{1}\bar{1}$ 21)[11 $\bar{2}$ 6] twinning	0.019
($\bar{1}\bar{1}$ 22)[11 $\bar{2}$ 3] second-pyramidal plane	(11 $\bar{2}$ 2)[$\bar{1}\bar{1}$ 23] second-pyramidal slip	0.596
	($\bar{1}\bar{1}$ 22)[11 $\bar{2}$ 3] second-pyramidal slip	1
	(11 $\bar{2}$ 1)[$\bar{1}\bar{1}$ 26] twinning	0.131
	($\bar{1}\bar{1}$ 21)[11 $\bar{2}$ 6] twinning	0.874
($\bar{1}\bar{1}$ 22)[$\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{3}$] second-pyramidal plane	(11 $\bar{2}$ 2)[11 $\bar{2}$ 3] second-pyramidal slip	0.596
	($\bar{1}\bar{1}$ 22)[$\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{3}$] second-pyramidal slip	1
(1 $\bar{1}$ 01)[$\bar{2}$ 113] first-pyramidal plane	(1 $\bar{1}$ 01)[$\bar{2}$ 113] first-pyramidal slip	1
	(1 $\bar{1}$ 01)[$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 3] first-pyramidal slip	0.862
	($\bar{1}$ 101)[2 $\bar{1}$ 1 $\bar{3}$] first-pyramidal slip	0.392
	($\bar{1}$ 101)[1 $\bar{2}$ 13] first-pyramidal slip	0.316
	(1 $\bar{1}$ 02)[$\bar{1}$ 101] twinning	0.765
	($\bar{1}$ 102)[1 $\bar{1}$ 01] twinning	0.835
(1 $\bar{1}$ 01)[2 $\bar{1}$ 1 $\bar{3}$] first-pyramidal plane	(1 $\bar{1}$ 01)[2 $\bar{1}$ 1 $\bar{3}$] first-pyramidal slip	1
	(1 $\bar{1}$ 01)[1 $\bar{2}$ 1 $\bar{3}$] first-pyramidal slip	0.862
	($\bar{1}$ 101)[$\bar{2}$ 11 $\bar{3}$] first-pyramidal slip	0.392
	($\bar{1}$ 101)[$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 3] first-pyramidal slip	0.316
	(1 $\bar{1}$ 01)[1 $\bar{1}$ 0 $\bar{2}$] twinning	0.965
	($\bar{1}$ 101)[$\bar{1}$ 10 $\bar{2}$] twinning	0.367

4.3 計算結果および考察

4.3.1 $\{0001\}$ 底面に対する $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向のせん断シミュレーション

図 4.2 に $\{0001\}$ 底面に対する $[11\bar{2}0]$ 方向のせん断シミュレーションのスナップショットを示す. この方位では, $\{11\bar{2}1\}\{\bar{1}\bar{1}26\}$ 双晶変形に対する RSS が $\{11\bar{2}2\}\{\bar{1}\bar{1}23\}$ 二次錐面すべりに対する RSS よりも大きくなる. 図中の原子は Common Neighbor Analysis (CNA) [4.6]に基づいて色分けされている. ここで, 薄い灰色, 灰色, 濃い灰色の原子はそれぞれ HCP 構造, FCC 構造, その他の構造を表している. まず, 負荷せん断応力の増加につれて, I_1 SF の位置が底面部分転位の運動によって変わった (図 4.2 の 631 ps のスナップショット参照). その後, I_1 SF 端部の片側の不均一構造が負荷せん断応力の増加に伴って $\{11\bar{2}1\}$ 双晶に変わった (図 4.2 の 833 ps のスナップショット参照). これらの結果は先行研究[4.5]と一致した.

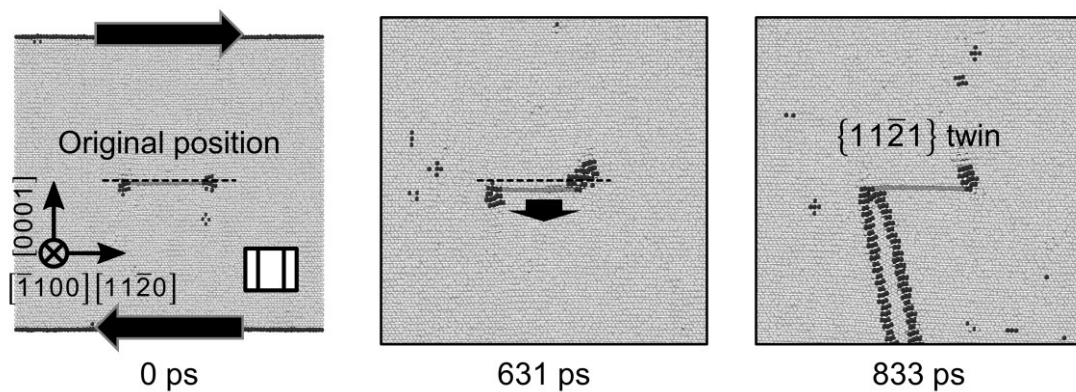


Fig. 4.2 Snapshots of the MD simulation under shear stress on the $\{0001\}$ basal plane along the $[11\bar{2}0]$ direction. Atoms are colored according to CNA [4.6]. The corresponding HCP unit cell is shown by the insertion.

4.3.2 $\{\bar{1}\bar{1}26\}$ 面に対する $[11\bar{2}1]$ 方向のせん断シミュレーション

図 4.3 に $(\bar{1}\bar{1}26)$ 面に対する $[11\bar{2}1]$ 方向のせん断シミュレーションのスナップショットを示す. この方位では, $\{11\bar{2}1\}(\bar{1}\bar{1}26)$ 双晶変形と $\{11\bar{2}2\}(\bar{1}\bar{1}23)$ 二次錐面すべりに対する RSS は同程度になる. 図 4.3 で示されるように, I_1 SF の位置の変化後に $\{11\bar{2}1\}$ 双晶は形成されず, 代わりに I_1 SF の端部から $\{11\bar{2}2\}$ 二次錐面上に $1/2\langle c+a \rangle$ 部分転位が生成された. その後, trailing の $1/2\langle c+a \rangle$ 部分転位は生成されず, 生成された $1/2\langle c+a \rangle$ 部分転位は自由表面に向かって $\{11\bar{2}2\}$ 二次錐面上を運動した. このとき, I_1 SF は他の不均一構造に変化した. 原子配列から, 二つの $1/2\langle c+a \rangle$ 部分転位との間に形成されるこの不均一構造は, $\{11\bar{2}0\}$ 面上の SF であることが分かった. この SF は, 二つの $1/2\langle c+a \rangle$ 部分転位の運動に伴って, その SF 面に対して垂直な方向に移動した. この移動に関する詳細な過程は, 後に説明する. $1/2\langle c+a \rangle$ 部分転位の生成時における $\{11\bar{2}1\}(\bar{1}\bar{1}26)$ 双晶変形と $\{11\bar{2}2\}(\bar{1}\bar{1}23)$ 二次錐面すべりに対する RSS は, 665 MPa と 715 MPa であり, 同程度である. また, (0001) 底面に対する $[11\bar{2}0]$ 方向のせん断シミュレーションにおいて, $\{11\bar{2}1\}(\bar{1}\bar{1}26)$ 双晶形成時の $\{11\bar{2}1\}(\bar{1}\bar{1}26)$ 双晶変形と $\{11\bar{2}2\}(\bar{1}\bar{1}23)$ 二次錐面すべりに対する RSS は, それぞれ 727 MPa と 396 MPa である. したがって, $\{11\bar{2}1\}$ 双晶変形と $\{11\bar{2}2\}$ 二次錐面すべり間の活動の容易さの差は決して大きくないと考えられる.

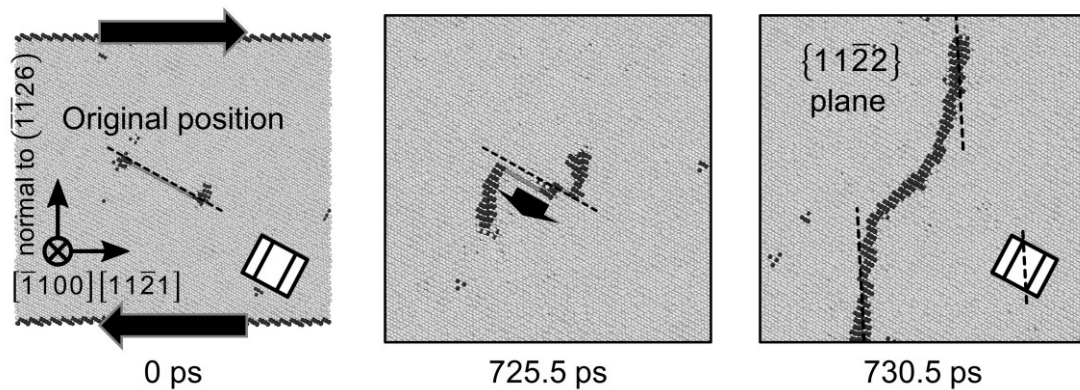


Fig. 4.3 Snapshots of the MD simulation under shear stress on the $(\bar{1}\bar{1}26)$ plane along the $[11\bar{2}1]$ direction. Atoms are colored according to CNA [4.6]. The corresponding HCP unit cell is shown by the insertions. Black dash line represents $\{11\bar{2}2\}$ second-pyramidal plane.

4.3.3 錐面に対するせん断シミュレーション

図 4.4(a)に $(\bar{1}\bar{1}22)$ 面に対する $[11\bar{2}3]$ 方向のせん断シミュレーションのスナップショットを示す. この方位では, $\{\bar{1}\bar{1}22\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 二次錐面すべりに対する RSS が最大になる. $(\bar{1}\bar{1}22)$ 二次錐面に対する $[11\bar{2}3]$ 方向のせん断下において, $(\bar{1}\bar{1}26)$ 面に対する $[11\bar{2}1]$ 方向のせん断シミュレーションと同様に, 負荷せん断応力の増加に伴って, I_1 SF の位置の変化および $\{\bar{1}\bar{1}22\}$ 二次錐面上の $1/2\langle c+a \rangle$ 部分転位の生成と運動が観察された (図 4.4(a)参照). さらに, $(\bar{1}\bar{1}26)$ 面に対する $[11\bar{2}1]$ 方向のせん断シミュレーションと同様に, このとき I_1 SF は $\{\bar{1}\bar{1}20\}$ 面上の SF に変化し, 生成された $1/2\langle c+a \rangle$ 部分転位の運動とともに SF 面に対して垂直な方向に移動した. 近年, Mg の一次錐面および二次錐面の SF が局所的な原子シャッフリングによってその垂直方向に移動し, 非平面状の SF を形成できることが報告された[1.32]. 本シミュレーションで観察された $\{\bar{1}\bar{1}20\}$ 面上の SF においても, 報告されたメカニズム[1.32]と同様の過程で SF 面に対して垂直な方向への移動が可能だと考えることができる. 図 4.5 に原子シャッフリングを伴う $\{\bar{1}\bar{1}20\}$ SF 面の移動過程を示す. まず, $\{\bar{1}\bar{1}20\}$ 面の格子点 (on-lattice) 位置 (図 4.5 の実線の円) の原子が $1/2\langle 10\bar{1}1 \rangle$ 変位されると, 原子は格子点でない (off-lattice) 位置 (図 4.5 の破線の円) に達するが, 局所的な原子シャッフリングによって原子は格子点位置に戻ることができ, その結果として一原子層分 SF が SF 面に対して垂直な方向に移動することができる. このようなメカニズムによって, I_1 SF 全体が異なる二次錐面上の二つの $1/2\langle c+a \rangle$ 部分転位とそれらの間に形成された SF からなる一つの $\langle c+a \rangle$ 拡張転位のように振舞うと考えられる. 一方, 図 4.4(b)に $(\bar{1}\bar{1}22)$ 二次錐面に対する $[\bar{1}\bar{1}2\bar{3}]$ 方向のせん断シミュレーションのスナップショットを示す. この方位では, $\{\bar{1}\bar{1}22\}\langle \bar{1}\bar{1}2\bar{3} \rangle$ 二次錐面すべりに対する RSS が最大になる. $(\bar{1}\bar{1}22)$ 二次錐面に対する $[\bar{1}\bar{1}2\bar{3}]$ 方向のせん断下では, 負荷せん断応力の増加に伴って, $\{\bar{1}\bar{1}22\}$ 二次錐面上の $1/2\langle c+a \rangle$ 部分転位が I_1 SF の端部の片側から生成された (図 4.4(b)参照). 生成された $1/2\langle c+a \rangle$ 部分転位は I_1 SF の端部の片側との間に $\{\bar{1}\bar{1}20\}$ 面上の SF を形成した. また, $(\bar{1}\bar{1}22)$ 面に対する $[\bar{1}\bar{1}2\bar{3}]$ 方向のせん断シミュレーションでは, I_1 SF の位置の変化は観察されなかった. これは, SF の位置の変化をもたらす底面部分転位の運動方向とは逆方向に負荷せん断応力が底面上に作用するために, 底面部分転位が生成されなかったことによると考えられる.

4. Mg における既存の I_1 積層欠陥からの欠陥核生成

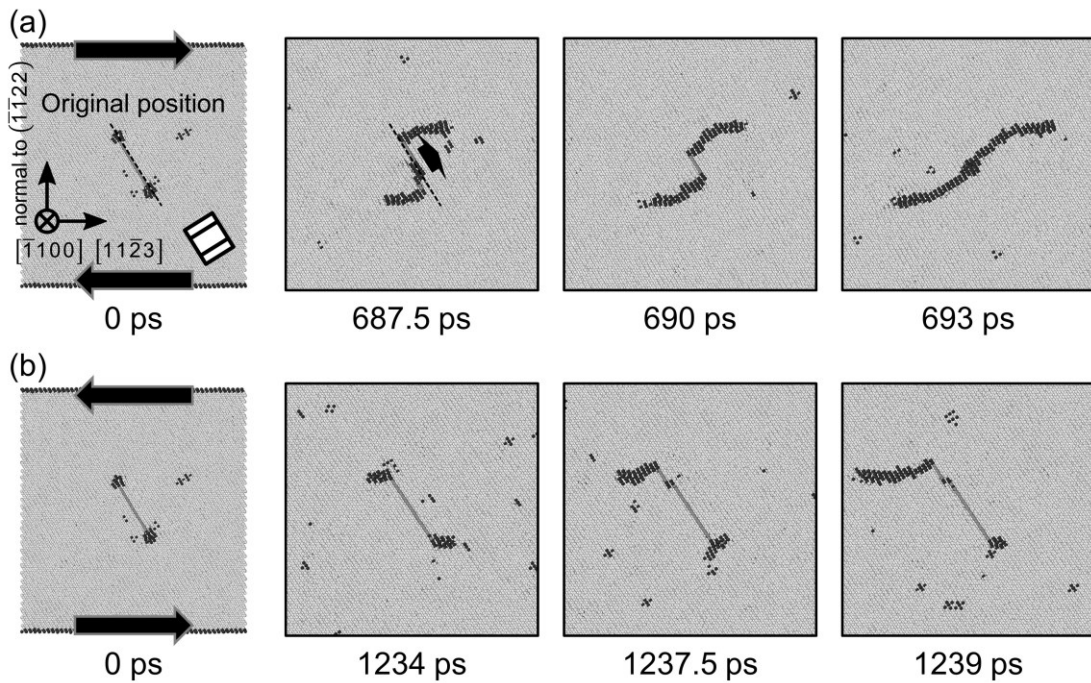


Fig. 4.4 Snapshots of the MD simulation under shear stress on the $(\bar{1}\bar{1}22)$ second-pyramidal plane. Each shear direction corresponds to (a) the $[11\bar{2}3]$ and (b) $[\bar{1}\bar{1}2\bar{3}]$ directions. Atoms are colored according to CNA [4.6]. The corresponding HCP unit cell is shown by the insertion.

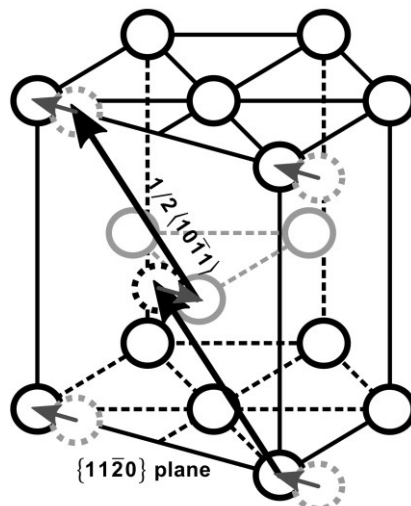


Fig. 4.5 Illustration of atomic shuffling motion. Circles described by solid line and dash line represent on-lattice atom and off-lattice atom, respectively. Long arrow and short arrow correspond to Burgers vector from on-lattice position to off-lattice position and atomic shuffling motion, respectively. (Reprinted from Ref. [4.7].)

4. Mg における既存の I_1 積層欠陥からの欠陥核生成

I_1 SF 近傍での詳細な欠陥の核生成過程を理解するために、得られた原子配列から Burgers ベクトルの分解反応を推測する。 $\{\bar{1}\bar{1}22\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 二次錐面すべりに対して、次の反応が考えられる。

$$\frac{1}{6}\langle \bar{2}203 \rangle \rightarrow \frac{1}{6}\langle 11\bar{2}3 \rangle + \frac{1}{3}\langle \bar{1}010 \rangle + \frac{1}{6}\langle \bar{1}100 \rangle \quad (4.1)$$

ここで、式(4.1)の右辺の第一項、第二項、第三項はそれぞれ生成された $1/2\langle c+a \rangle$ 部分転位、底面部分転位、残りの転位成分に対応する。底面部分転位は I_1 SF の端部から射出され、 I_1 SF の位置の変化をもたらす。残りの転位成分は純粋ならせん成分であり、底面部分転位の Burgers ベクトルの半分の大きさを有する。 $1/2\langle c+a \rangle$ 部分転位の生成後の I_1 SF の $\{\bar{1}\bar{1}20\}$ 面上の SF への変化は、 I_1 SF の端部に残った転位成分の対消滅によって生じると考えられる。 $\{\bar{1}\bar{1}22\}\langle \bar{1}\bar{1}2\bar{3} \rangle$ 二次錐面すべりに対しては、次の反応が考えられる。

$$\frac{1}{6}\langle \bar{2}\bar{2}0\bar{3} \rangle \rightarrow \frac{1}{6}\langle \bar{1}\bar{1}2\bar{3} \rangle + \frac{1}{6}\langle 3\bar{1}\bar{2}0 \rangle \quad (4.2)$$

ここで、式(4.2)の右辺の第一項と第二項はそれぞれ生成された $1/2\langle c+a \rangle$ 部分転位と残りの転位成分に対応する。残りの転位成分は、 $1/6\langle 11\bar{2}0 \rangle + 1/3\langle \bar{1}\bar{1}00 \rangle$ とみなすこともできる。Frank 則を用いて式(4.1)と(4.2)を評価すると、両分解反応はエネルギー的に不利であり、この反応による二次錐面すべりは起こりにくいことが分かった。

図 4.6(a)と(b)に $(1\bar{1}01)$ 面に対する $[\bar{2}113]$ 方向と $[2\bar{1}\bar{1}\bar{3}]$ 方向のせん断シミュレーションのスナップショットをそれぞれ示す。この方位では、せん断方向に応じて $\{1\bar{1}01\}\langle \bar{2}113 \rangle$ および $\{1\bar{1}01\}\langle 2\bar{1}\bar{1}\bar{3} \rangle$ 一次錐面すべりに対する RSS がそれぞれ最大になる。 $(1\bar{1}01)$ 一次錐面に対するせん断下では、負荷せん断応力の増加に伴って、各せん断方向に応じて I_1 SF の端部から $(1\bar{1}01)$ 一次錐面に不均一構造が広げられた。一次錐面において、 $\langle c+a \rangle$ 転位と関係のある二つの安定な SF が存在する[4.8]。一次錐面上の GSFE 表面 (γ 表面) を図 4.7 に示す。 γ 表面は、すべり面に対して上部の結晶を下部の結晶と相対的に剛体変位させるときの単位面積当たりのエネルギー変化として計算された。このとき、原子位置はすべり面に対して垂直な方向にのみ緩和された。図 4.7 から分かるように、一次錐面の γ 表面において極小値を示す二つの安定な SF 位置 SF2 と SF3[4.8] が存在する (以下でも、この二つの安定な SF を先行研究に従って SF2 および SF3 と表記する)。図 4.6(a) および(b)のスナップショットで観察された $(1\bar{1}01)$ 一次錐面に広がった不均一構造は、一次錐面の γ 表面における SF2 および SF3 での構造にそれぞれ対応する。

4. Mg における既存の I_1 積層欠陥からの欠陥核生成

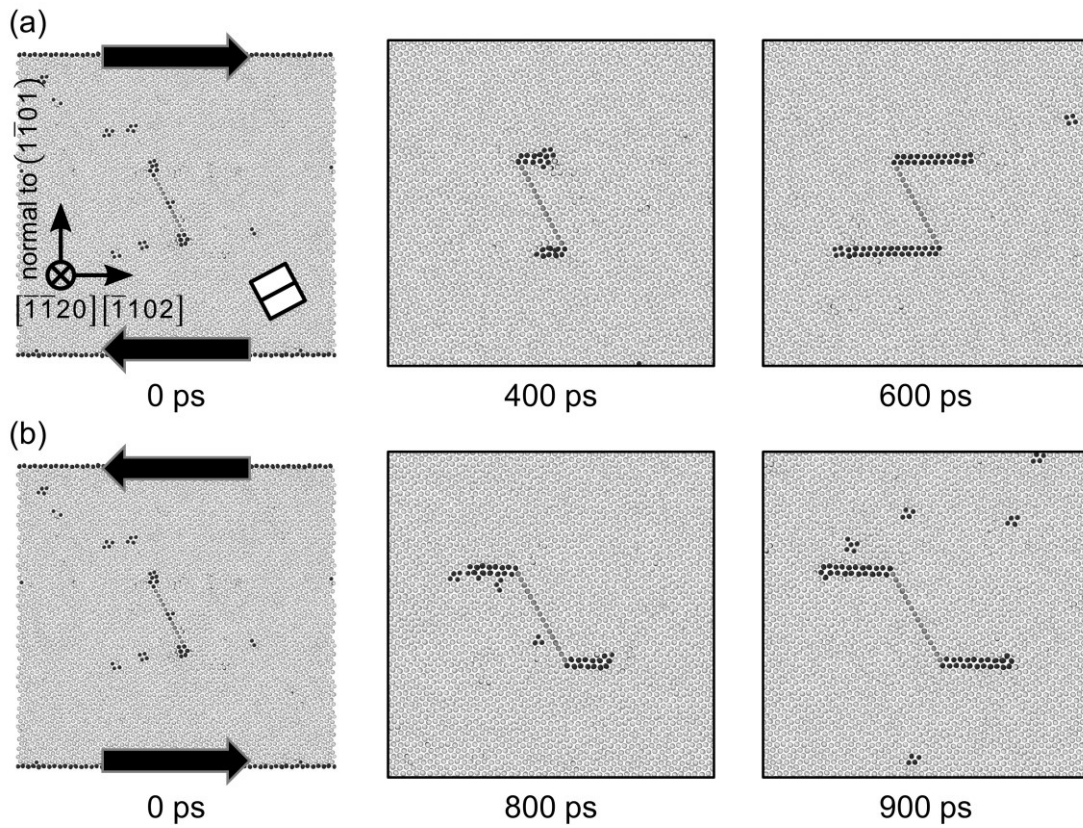


Fig. 4.6 Snapshots of the MD simulation under shear stress on the $(\bar{1}\bar{1}01)$ first-pyramidal plane. Each shear direction corresponds to (a) the $[\bar{2}113]$ and (b) $[2\bar{1}\bar{1}\bar{3}]$ directions. Atoms are colored according to CNA [4.6]. The corresponding HCP unit cell is shown by the insertion.

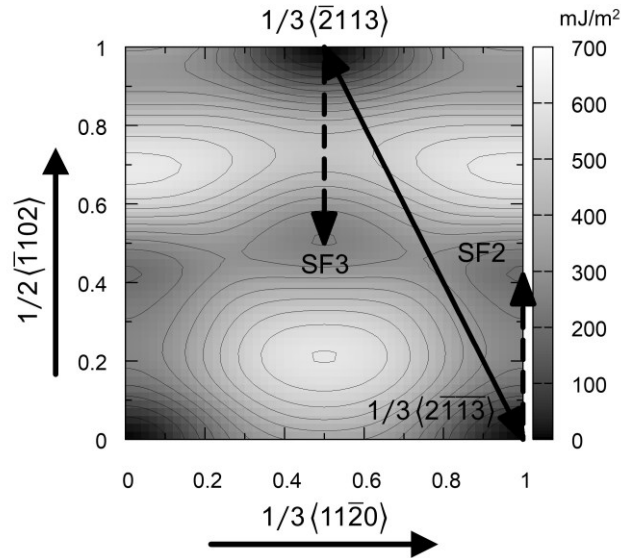


Fig. 4.7 Generalized stacking fault energy surface on the first-pyramidal plane. Solid arrow and dash arrow on map denote the Burgers vectors of $1/3\langle\bar{2}113\rangle$ and of SF2 and SF3 positions, respectively. (Reprinted from Ref. [4.7].)

I_1 SF 近傍での詳細な欠陥の核生成過程を理解するために、得られた原子配列から Burgers ベクトルの分解反応を推測する。一次錐面上の SF2 と SF3 に関する Burgers ベクトルの分解反応は十分に確立されていない。そこで、ここでは、得られた γ 表面の各 SF 位置に基づいて I_1 SF の端部での欠陥核生成を考える。したがって、SF2 と SF3 に関する Burgers ベクトルはそれぞれ $1/5\langle\bar{1}102\rangle$ と $1/4\langle 1\bar{1}0\bar{2}\rangle$ としてみなす。 $\{1\bar{1}01\}\langle\bar{2}113\rangle$ 一次錐面すべりに対して、次の反応が考えられる。

$$\frac{1}{6}\langle\bar{2}203\rangle \rightarrow \frac{1}{5}\langle\bar{1}102\rangle + \frac{1}{30}\langle\bar{4}403\rangle \quad (4.3)$$

残りの転位成分は $2/15\langle\bar{1}100\rangle + 1/10\langle 0001\rangle$ とみなすこともできる。 $\{1\bar{1}01\}\langle 2\bar{1}\bar{1}\bar{3}\rangle$ 一次錐面すべりに対しては、次の反応が考えられる。

$$\frac{1}{6}\langle 2\bar{2}0\bar{3}\rangle \rightarrow \frac{1}{4}\langle 1\bar{1}0\bar{2}\rangle + \frac{1}{12}\langle 1\bar{1}00\rangle \quad (4.4)$$

残りの転位成分は $1/12\langle 1\bar{1}00\rangle$ である。Frank 則を用いて式(4.3)と(4.4)を評価すると、両分解反応はエネルギー的に有利であり、この反応による一次錐面すべりは起こり得るこ

4. Mg における既存の I_1 積層欠陥からの欠陥核生成

とが分かった。

上述したように、本シミュレーションで得られた結果は、 I_1 SF 近傍の応力状態に応じて明確に変わった。二次錐面に対してより大きな RSS が負荷される場合、Agnew らの研究[4.1]で示されたメカニズム $1/6 [\bar{2}03] \rightarrow 1/6 [2\bar{2}0\bar{3}] + 1/3 [\bar{2}113]$ とは異なるが、二次錐面上の $1/2 \langle c+a \rangle$ 部分転位が I_1 SF の端部から生成され、 I_1 SF は生成された二つの $1/2 \langle c+a \rangle$ 部分転位の間に形成される他の SF に変化することが分かった。また、一次錐面に対してより大きな RSS が負荷される場合では、 $\langle c+a \rangle$ 転位と関係のある部分転位が、せん断方向に応じて SF2 あるいは SF3 の形成を伴って I_1 SF の端部から生成されることが分かった。また、弾性ひずみエネルギーの観点でこれらの転位の分解反応をエネルギー的に評価すると、一次錐面上の $\langle c+a \rangle$ 部分転位の生成が二次錐面上の生成よりもより好ましいことが分かった。これらの挙動は、EAM ポテンシャル[2.17]を用いた場合にも、ポテンシャル特有の結果を除いて、同様に確かめられた。本シミュレーションで得られた結果は、 $\langle c+a \rangle$ 転位が I_1 SF から生成され得ることを示唆する。

4.4 結言

本章では、Mg において既存の I_1 SF 近傍での欠陥核生成を明らかにするために、MEAM ポテンシャルを用いて、 I_1 SF を含んだモデルに対していくつかのせん断応力負荷下の MD シミュレーションを行った。その結果、 I_1 SF 近傍の応力状態に応じて、異なる種類の欠陥が生成された。 $\{0001\}$ 底面に対する $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向のせん断シミュレーションでは、 $\langle c+a \rangle$ 転位の生成に代わって、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が I_1 SF の端部から形成された。一方で、 $\langle c+a \rangle$ 錐面すべりに対してより大きな RSS が負荷される場合、二次錐面および一次錐面に関して SF を伴って $\langle c+a \rangle$ 転位が I_1 SF の端部から生成された。 $\{\bar{1}\bar{1}22\}$ 二次錐面に対する $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ および $\langle \bar{1}\bar{1}2\bar{3} \rangle$ 方向のせん断下において、二次錐面上の $1/2 \langle c+a \rangle$ 部分転位が各せん断方向に応じて I_1 SF の端部から生成された。また、 $\{1\bar{1}01\}$ 一次錐面に対する $\langle 2113 \rangle$ および $\langle 2\bar{1}\bar{1}\bar{3} \rangle$ 方向のせん断下においては、一次錐面上の SF2 あるいは SF3 を伴う $\langle c+a \rangle$ 部分転位が各せん断方向に応じて I_1 SF の端部から生成された。さらに、 I_1 SF 端部での転位の分解反応をエネルギー的に評価し、 I_1 SF 端部の転位の特性および $\langle c+a \rangle$ 部分転位成分の違いから、一次錐面上の $\langle c+a \rangle$ 部分転位の生成が二次錐面上での生成よりもより好ましいことが分かった。これらの結果は、 $\langle c+a \rangle$ 転位の生成において I_1 SF が有望な欠陥であることを示唆する。

参考文献

- [4.1] S.R. Agnew, L. Capolungo, and C.A. Calhoun, Connections between the I_1 “growth” fault and $\langle c+a \rangle$ dislocations, *Acta Mater.* **82** (2015), pp.255-265.
- [4.2] M.H. Yoo, S.R. Agnew, J.R. Morris, and K.M. Ho, Non-basal slip systems in HCP metals and alloys: source mechanisms, *Mater. Sci. Eng. A* **319-321** (2001), pp.87-92.
- [4.3] 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, *Metall. Mater. Trans. A* **33** (2002), pp.813-822.
- [4.4] S.Q. Zhu and S.P. Ringer, On the role of twinning and stacking faults on the crystal plasticity and grain refinement in magnesium alloys, *Acta Mater.* **144** (2018), pp.365-375.
- [4.5] K. Matsubara, H. Kimizuka, and S. Ogata, Formation of $\{11\bar{2}1\}$ twins from I_1 -type stacking faults in Mg: A molecular dynamics study, *Comput. Mater. Sci.* **122** (2016), pp.314-321.
- [4.6] D. Faken and H. Jónsson, Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics, *Comput. Mater. Sci.* **2** (1994), pp.279-286.
- [4.7] S. Yoshikawa and D. Matsunaka, Defect nucleation from a pre-existing intrinsic I_1 stacking fault in magnesium by molecular dynamics simulations, *Comput. Mater. Sci.* **179** (2020), 109644, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109644>.
- [4.8] B. Yin, Z. Wu, and W.A. Curtin, Comprehensive first-principles study of stable stacking faults in hcp metals, *Acta Mater.* **123** (2017), pp.223-234.

5. NEB 法を用いた $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶の均一核生成のエネルギー解析

5.1 緒言

Mg の塑性変形において、室温域での非底面すべりの駆動は困難であるため、双晶変形も塑性変形に寄与することが知られている。一般的に Mg で観察される変形双晶は、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶と $\{10\bar{1}1\}$ 双晶であり、非底面すべりと同様に、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶の CRSS は高く温度依存性も示す[1.1]。一方で $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS は低く、底面すべりの駆動が困難な c 軸に対する引張下や底面に平行な圧縮下で駆動するため、室温での Mg の塑性変形において $\{10\bar{1}2\}$ 双晶は底面すべりとともに重要な変形モードになる。双晶変形はすべり変形と異なり、変形後の結晶方位が母相に対して鏡像関係になるため、双晶内の応力状態は母相と大きく異なる。例えば、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶では母相と形成した双晶内の結晶方位の差は約 90° となる。さらに、変形双晶の形成は母相と双晶との間に界面を形成するため、その後の変形挙動に影響を及ぼすと考えられる。

そのため、Mg の双晶変形に関して精力的に実験的・理論的研究が行われている[1.5-1.8, 1.10, 1.18, 1.39, 1.40, 3.9, 5.1-5.4]。双晶を特徴づける指標として、双晶境界および双晶転位のエネルギーや構造に関する研究[1.39, 1.40, 3.9, 5.1, 5.4]が行われている一方で、それらと双晶の核生成との関係は明確になっておらず、双晶の核生成に関する知見は十分に得られていない。したがって、変形双晶の形成に関する基礎的な情報を得るために、核生成時に必要なエネルギーを評価することは有益であるといえる。

そこで本章では、NEB 法を用いた MEP 探索を行い、Mg の $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶の均一核生成に必要なエネルギーを評価する。また、せん断ひずみの負荷が $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶の均一核生成に及ぼす影響も検討する。さらに、 $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶の均一核生成によるエネルギー変化を、双晶境界の形成および双晶転位の生成による欠陥エネルギーの増加と双晶の形成に伴う弾性ひずみエネルギーの減少からモデル化し、NEB 法で得られた結果とともに議論する。

5.2 計算方法

本シミュレーションでは、 $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶の均一核生成をエネルギー的に評価するために、NEB 法[2.22-2.26]を用いて MEP 解析を行った。Mg の原子間ポテンシャルには MEAM ポテンシャル[2.19]を使用した。 $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶の均一核生成の MEP を求めるために、NEB 計算の始状態として無欠陥のバルクモデル、終状態として $\{10\bar{1}2\}$ 双晶を内

5. NEB 法を用いた $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶の均一核生成のエネルギー解析

部に含んだ双晶モデルをそれぞれ設定した。原子モデルの結晶方位は、x 方向を η_1 方向 ($=[\bar{1}011]$ 方向), y 方向を $[1\bar{2}10]$ 方向, z 方向を K_1 面に垂直な方向とする。モデルサイズは、 $l_x = 30.4$ nm, $l_y = 1.28$ nm, $l_z = 30.3$ nm であり、原子数は約 52000 原子である。境界条件として全方向に周期境界条件を適用した。終状態に含まれる初期双晶は、モデル中央の高さ $h = 3.0$ nm, 幅 $w = 7.6$ nm のほぼ長方形領域内の原子に対して $\{10\bar{1}2\}$ 双晶に対応する均一せん断とシャッフリングによる変位を加えることでモデル内部に導入された。NEB 法による MEP 探索では、レプリカの初期配置の設定によっては MEP から大きく外れた状態の反応経路を計算することになってしまい、収束に長時間を要し、場合によっては反応経路上に収束したレプリカを得ることができないことがある。そのため本研究では、終状態として反応経路における局所的に安定な $\{10\bar{1}2\}$ 双晶構造を得るために、初期に導入した $\{10\bar{1}2\}$ 双晶モデルに対し静的および動的な構造緩和を行うことで初期不整を取り除いた。静的な構造緩和では共役勾配法を用い、動的な構造緩和では 100 K でのアニーリングを行った。これらの方法によって、NEB 計算のための局所的に安定な終状態を得た。また、 $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶の均一核生成に及ぼす負荷せん断ひずみの影響を調べるために、始状態および終状態として設定した静的な構造緩和後の原子モデルに均一なせん断ひずみを負荷し、せん断ひずみ負荷下の始状態と終状態の原子モデルを得た。このとき、双晶が導入される終状態については、静的および動的な構造緩和を行うことで特定のせん断ひずみ下で局所的に安定な $\{10\bar{1}2\}$ 双晶構造を得た。NEB 計算は、このようにして得られた始状態と終状態を含めた計 17 個のレプリカで行われた。始状態と終状態間の中間レプリカは線形補間によって内挿された。また、収束条件として、系に作用する力の最大値が 0.001 eV/Å 以下になるまで NEB 計算を行った。

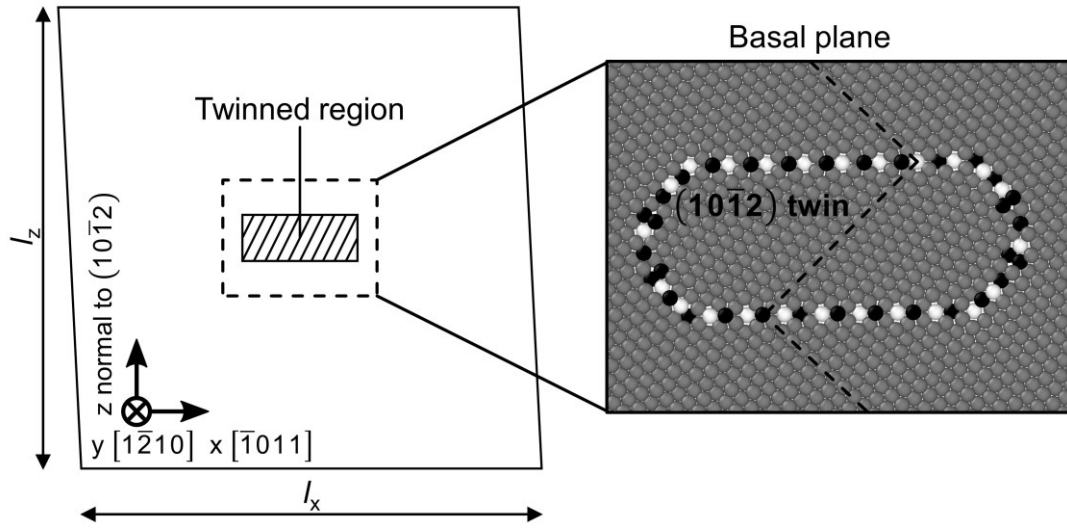


Fig. 5.1 Schematic illustration of atomic model containing a $(10\bar{1}2)$ twin. The enlarged view indicates the statically relaxed $(10\bar{1}2)$ twin.

5.3 計算結果および考察

まず、始状態および終状態間のエネルギー差 ΔE^* を欠陥エネルギー E_t と始状態および終状態の弾性ひずみエネルギー E_{ini} , E_{fin} から双晶の大きさの関数として仮定し、そのエネルギーを見積もり、NEB 計算で得られた結果と定性的に比較をする。 ΔE^* は次式で与えられる。

$$\Delta E^* = E_{fin} + E_t - E_{ini} = \left(E_t + \frac{1}{2} C_{44} V \gamma_e^2 \right) - \frac{1}{2} C_{44} V (\gamma_e + \gamma_p)^2 \quad (5.1)$$

ここで、計算モデルは等方弾性体と仮定し弾性定数には C_{44} を用いた。 γ_e は弾性せん断ひずみ、 γ_p は双晶が生み出す塑性せん断ひずみ、 V は計算モデルの体積である。 負荷せん断ひずみ γ は γ_e と γ_p の和と考えると、式(5.1)は次式のようにになる。

$$\begin{aligned} \Delta E^* &= E_{fin} + E_t - E_{ini} = \left\{ E_t + \frac{1}{2} C_{44} V (\gamma - \gamma_p)^2 \right\} - \frac{1}{2} C_{44} V \gamma^2 \\ &= E_t + \frac{1}{2} C_{44} V (\gamma_p^2 - 2\gamma\gamma_p) \end{aligned} \quad (5.2)$$

5. NEB 法を用いた $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶の均一核生成のエネルギー解析

$$\frac{\Delta E^*}{l_y} = \frac{E_t}{l_y} + \frac{1}{2} C_{44} l_x l_z (\gamma_p^2 - 2\gamma\gamma_p)$$

欠陥エネルギー E_t は、 $2n$ 個の双晶転位と面積 $2A$ の双晶境界で囲まれた長方形形状の双晶の欠陥エネルギーと仮定し、次式で与えられる。

$$E_t = 2E_{TB}A + 2nE_{TD}l_y = 2l_y(E_{TB}w + nE_{TD}) \quad (5.3)$$

E_{TB} は双晶境界エネルギー、 E_{TD} は双晶転位エネルギーである。ここで、双晶の成長は初期に導入した双晶のアスペクト比 α を保ちながら遷移すると仮定する。したがって、双晶転位の数 n は双晶の幅 w の関数として考えることができる。

$$\alpha = \frac{h_0}{w_0} = \frac{h}{w}, n = \frac{h}{h_t} = \frac{\alpha w}{h_t} \quad (5.4)$$

h_0 と w_0 はそれぞれ初期に導入した双晶領域の高さと幅であり、 h_t は双晶転位のステップ高さである。式(5.4)の関係から、式(5.3)の欠陥エネルギーは次式のようになる。

$$E_t = 2l_y \left(E_{TB}w + \frac{\alpha w}{h_t} E_{TD} \right) = 2wl_y \left(E_{TB} + E_{TD} \frac{\alpha}{h_t} \right) \quad (5.5)$$

また、双晶が生み出す γ_p は、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶転位の Burgers ベクトルの大きさ b を用いて次式で与えられる。

$$\gamma_p = n \frac{w b}{l_x l_z} = \frac{\alpha b w^2}{h_t l_x l_z} \quad (5.6)$$

以上より、式(5.5)と(5.6)を式(5.2)に代入することで、各 γ に対する双晶の成長に伴う ΔE^* の変化を調べた。モデル計算に用いた MEAM ポテンシャルの C_{44} 、 E_{TB} 、 E_{TD} を表 5.1 に示す。

Table 5.1 Elastic constant C_{44} , twin boundary energy E_{TB} , and twin dislocation energy E_{TD} calculated by the MEAM potential.

	C ₄₄ [GPa]	E _{TB} [mJ/m ²]	E _{TD} [meV/Å]
MEAM	18.17	154.6	22.81

5. NEB 法を用いた $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶の均一核生成のエネルギー解析

図 5.2(a)と(b)に NEB 計算とモデル計算によって得られた各負荷せん断ひずみ γ_{zx} における $(10\bar{1}2)[\bar{1}011]$ 双晶の均一核生成に対するエネルギー曲線をそれぞれ示す。ここで、モデル計算では、双晶領域の面積 $S (= \alpha w^2)$ の関数としてエネルギーの計算を行った。各 γ_{zx} において双晶の核が生成した中間レプリカをエネルギー曲線上に矢印で示す。また、各 γ_{zx} に対応する終状態のスナップショットを図 5.3 に示す。図 5.3 中の原子は、 3.60 \AA の原子間距離のカットオフで評価される配位数で色分けされている。図 5.2(a)から分かるように、NEB 計算では、 γ_{zx} が増加するにつれて始状態と終状態間のエネルギー差が低下していき、 $\gamma_{zx} = 0.047$ および 0.049 では終状態のエネルギーの方が始状態よりも低くなった。このエネルギー差の低下に応じて、終状態の双晶の大きさが大きくなることが図 5.3 から分かる。一方、図 5.2(b)では、式(5.1)-(5.6)のモデル計算によって得られた各せん断ひずみ負荷下のエネルギー曲線を示す。まず、 $\gamma = 0$ では S が大きくなるにつれて欠陥エネルギーを増加させ、エネルギー差が単調に増加する。 γ が加えられることで双晶形成による塑性ひずみの分だけ γ によって生じる弾性ひずみエネルギーを減少させることになり、 γ と S が十分大きくなったところで欠陥エネルギーの損失分が増加する程度と弾性ひずみエネルギーの減少の程度が反転し、エネルギー差の振舞いが減少に転じる。 γ が小さい場合における双晶の成長に伴うエネルギー差の増加は、これらの γ では双晶が生成し成長するよりも、消失する方がエネルギー的に好ましいことを意味する。また、モデル計算において γ と S が大きくなることによるエネルギー差の減少に関して、 γ_{zx} の増加によって終状態とそれまでの遷移状態のエネルギー差が減少した NEB 計算の結果と定性的に一致することが分かる。

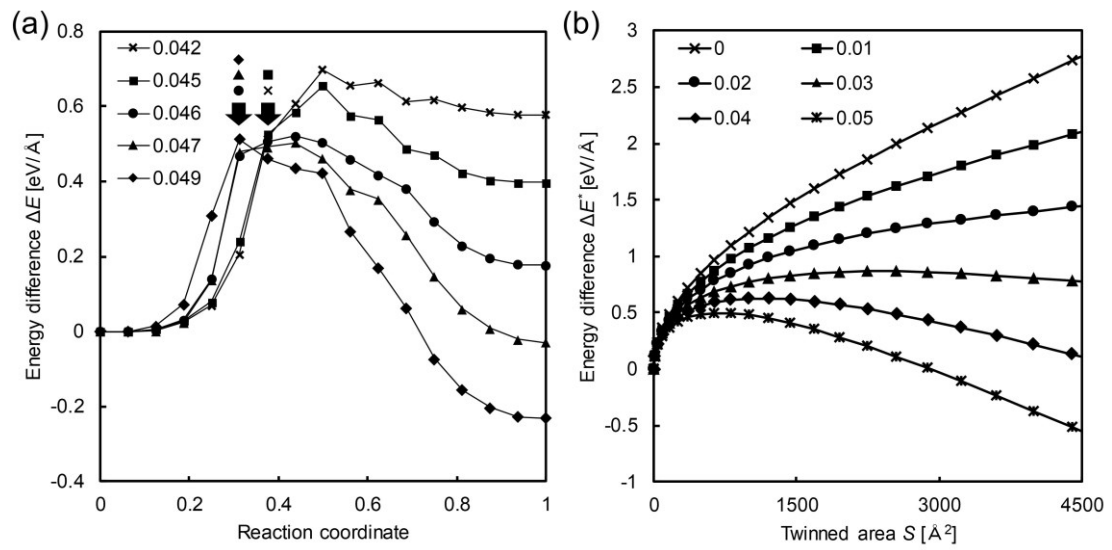


Fig. 5.2 (a) Energy curves obtained by the NEB method and (b) energy curves as a function of the twinned area along homogeneous nucleation of the $(10\bar{1}2)[\bar{1}011]$ twin under each applied shear strain.

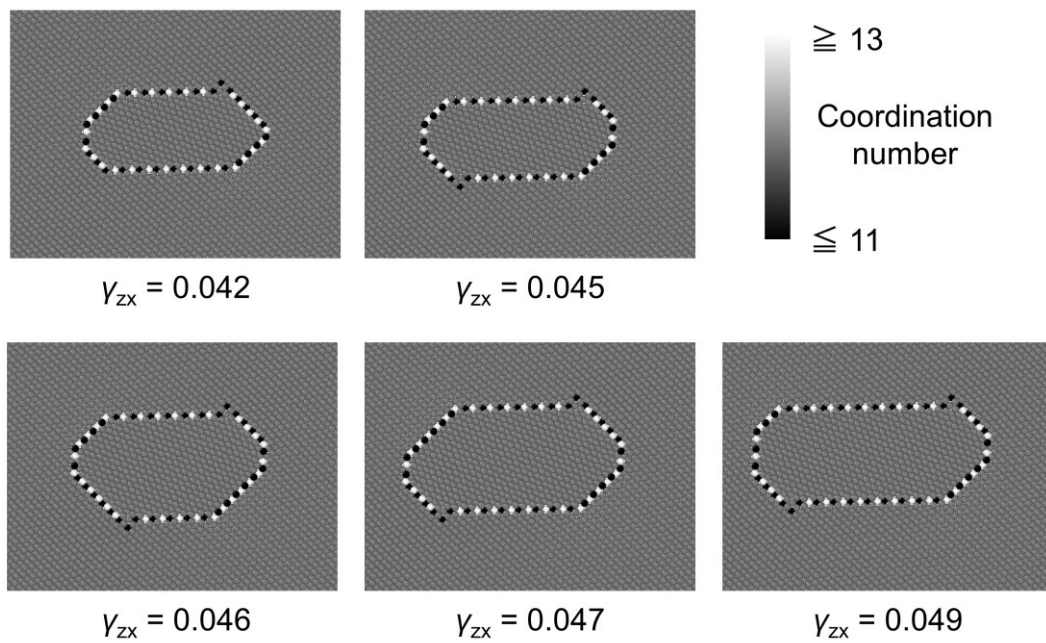


Fig. 5.3 Atomic structures of the final state under each applied shear strain.

5. NEB 法を用いた $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶の均一核生成のエネルギー解析

図 5.4(a)と(b)に NEB 計算とモデル計算によって得られた NEB 計算に対応するせん断ひずみ負荷下における $(10\bar{1}2)[\bar{1}011]$ 双晶の均一核生成に対するエネルギー曲線をそれぞれ示す。また、図 5.5 に各 γ_{zx} の NEB 計算で生成された双晶の核を示す。ここで示される双晶の核の構造および大きさは、NEB 計算におけるレプリカ数が限定されていることや捉えられる構造が安定でないために、その構造の可視化は色分けの方法による依存性が大きく、核生成の瞬間の厳密な構造や大きさでないことに留意されたい。図 5.4(a)では、各 γ_{zx} において双晶の核が生成したレプリカが破線の円で示される。図 5.4(a)から、NEB 計算では、双晶の核が生成する前の弾性変形内のエネルギー曲線において、 γ_{zx} による影響はほとんど見られないことが分かる。一方、双晶の核生成後では γ_{zx} の増加に伴ってエネルギー差が低下していき、 γ_{zx} が小さいときにはエネルギー曲線の鞍点と双晶の核生成が見られるレプリカとが一致しないが、 γ_{zx} の増加に伴って鞍点と核生成が見られるレプリカとが一致するようになる。つまり、鞍点と双晶の核生成が一致しないときは、双晶の核生成の臨界点が界面の欠陥エネルギーによる損失と双晶形成による弾性ひずみエネルギーの利得との競合によって決まり、鞍点と双晶の核生成が一致するようになるときは、無欠陥からの欠陥構造の生成が臨界点を決めていると考えられる。また、この時の双晶の核生成に対するエネルギー障壁は γ_{zx} によらずほぼ $0.5 \text{ eV}/\text{\AA}$ であった。図 5.4(b)に図 5.4(a)で示される NEB 計算での γ_{zx} 前後の範囲の γ におけるモデル計算の結果を示す。この γ の範囲では、終状態のエネルギー差は臨界点でのエネルギー差よりも高くなり、 γ と S の増加に伴ってエネルギー差は低下し、NEB 計算における双晶の核生成後の双晶の成長過程でのエネルギー曲線の傾向と定性的に一致する。したがって、せん断ひずみの負荷は双晶の核生成後の成長を安定化させると考えられる。一方、双晶の核生成に関しては、モデル計算における臨界核の大きさとエネルギー障壁がせん断ひずみの増加に伴って単調に減少するのに対して、NEB 計算では無欠陥からの欠陥構造の生成が臨界点を与えるようになり、エネルギー障壁の変化が小さくなる。これはモデル計算が無限小のサイズの双晶も仮定してしまっているためであり、NEB 計算によって無欠陥からの初生の双晶が有限サイズであることを示している。

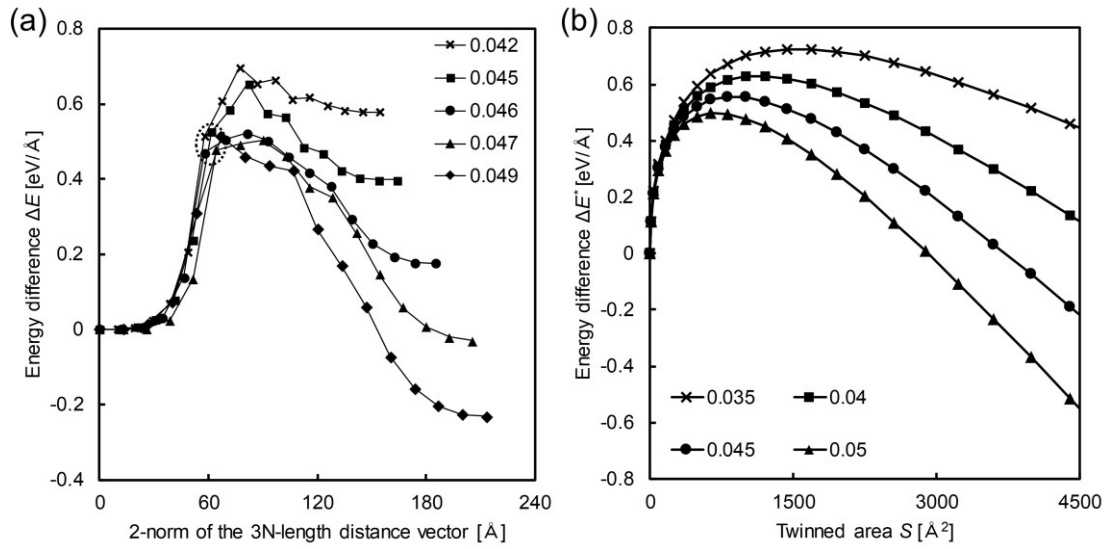


Fig. 5.4 (a) Energy curves as a function of the 2-norm of the 3N-length distance vector, obtained by the NEB method, and (b) energy curves as a function of the twinned area along homogeneous nucleation of the $(10\bar{1}2)[\bar{1}011]$ twin under each applied shear strain.

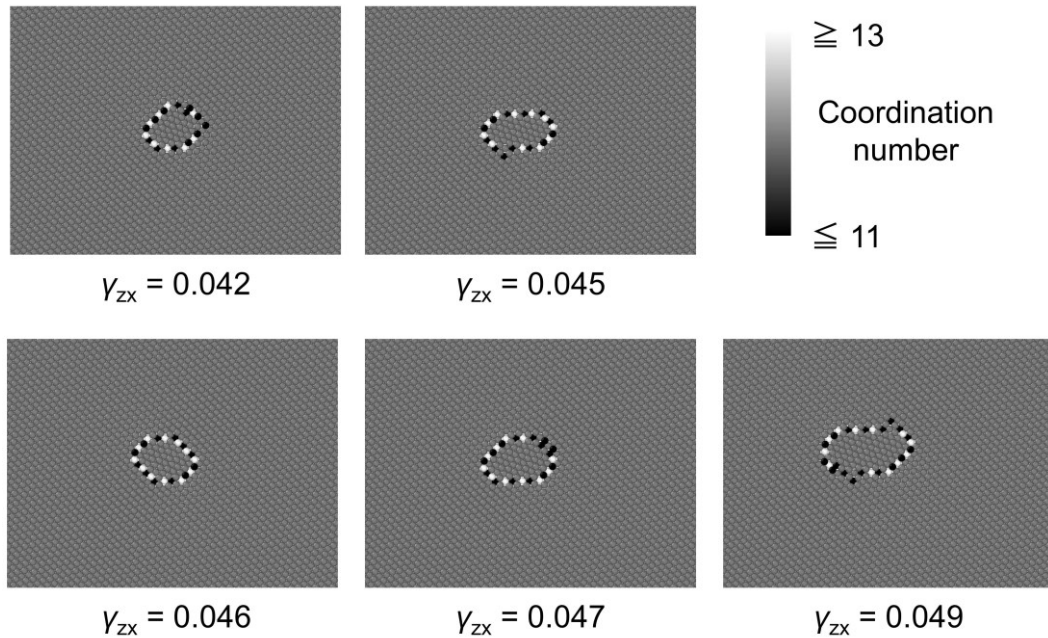


Fig. 5.5 Atomic structures of twin embryo observed in each intermediate state under each applied shear strain.

5.4 結言

本章では、NEB 法を用いて Mg の $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶の核生成のエネルギー解析を行った。NEB 法を用いた $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の核生成のエネルギー解析では、せん断ひずみの負荷によって得られたエネルギー曲線に違いが現れた。負荷せん断ひずみの増加に伴って始状態と終状態間のエネルギー差は小さくなっていき、より大きなせん断ひずみが負荷されると終状態のエネルギーは始状態のエネルギーよりも低くなった。また、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の均一核生成におけるエネルギー変化を、双晶構造に含まれる欠陥エネルギー（双晶境界エネルギーと双晶転位エネルギー）による損失と双晶形成に伴う弾性ひずみエネルギーの利得からモデル化し、NEB 法で得られた結果と比較した。その結果、負荷せん断ひずみが小さいときは、欠陥エネルギーによる損失と双晶形成に伴う弾性ひずみエネルギーの利得との競合で双晶の核生成の臨界点が決まるが、負荷せん断ひずみが増加すると無欠陥からの欠陥構造の生成が臨界点を決めていることが示された。この結果は、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の均一核生成が本研究で考えたモデル計算のような核生成理論とは一致しないことを示唆しており、せん断ひずみの負荷によって形成された双晶は安定化されていくが、核生成時のエネルギー障壁は変化が小さくなることを示した。

参考文献

- [5.1] A. Serra, D.J. Bacon and R.C. Pond, The crystallography and core structure of twinning dislocation in H.C.P. metals, *Acta Metall.* **36** (1988) pp.3183-3203.
- [5.2] J. Wang, R.G. Hoagland, J.P. Hirth, L. Capolungo, I.J. Beyerlein, and C.N. Tomé, Nucleation of a $(\bar{1}012)$ twin in hexagonal-close-packed crystals, *Scr. Mater.* **61** (2009), pp.903-906.
- [5.3] J. Wang, J.P. Hirth, and C.N. Tomé, $(\bar{1}012)$ Twinning nucleation mechanisms in hexagonal-close-packed crystal, *Acta Mater.* **57** (2009), pp.5521-5530.
- [5.4] Z. Pei, X. Zhang, T. Hickel, M. Friák, S. Sandlöbes, B. Dutta, and J. Neugebauer, Atomic structures of twin boundaries in hexagonal close-packed metallic crystals with particular focus on Mg, *NPJ Comput. Mater.* **3** (2017), 6.

6. 結論

本研究では、実験的に直接観察することが困難な Mg の塑性変形における種々の素過程を原子スケールで解明することを目的とし、原子スケールで欠陥場のダイナミクスを解析することが可能な MD シミュレーションや欠陥の生成や反応といった動的過程をエネルギー論的に調べる事が可能な NEB 法を用いて、Mg の(a)すべりに及ぼす非すべり応力の影響、 I_1 積層欠陥からの欠陥核生成、 $\{10\bar{1}2\}(\bar{1}011)$ 双晶の均一核生成に主眼を置き、それぞれの解析を行った。各章で得られた知見および結論は以下の通りである。

第 1 章では、Mg 材料の構造材料としての現状を述べ、さらに Mg 材料の基本的な変形特性を示した。また、本研究の目的と構成を示した。

第 2 章では、本研究で用いた MD 法と NEB 法の概要を説明し、これらのシミュレーションで用いられる原子間ポテンシャルを記述しそれらの基本的な物性値を示した。

第 3 章では、Mg のすべり変形に及ぼす非すべり応力の影響を系統的に調べるために、すべり面に対して垂直方向の荷重の負荷下において、底面、柱面および一次錐面に対するせん断変形の MD シミュレーションを行った。また、各変形モードに対して異なる活動の容易さを有する二種類の原子間ポテンシャルを用いることで、得られた結果を議論した。底面および一次錐面に対するシミュレーションでは、垂直応力や原子間ポテンシャルにほとんど依存せずに、塑性変形が生じた。底面に対するシミュレーションでは底面すべりが駆動し、一次錐面に対するシミュレーションでは双晶変形を介した(a)方向の塑性変形が生じた。一方で、柱面に対するシミュレーションでは負荷した垂直応力によって変形挙動が異なったが、これは二つの原子間ポテンシャルの変形モード間の相対的な活動の容易さの違いによって引き起こされることを示した。本シミュレーションで得られた結果は、各変形モード間の相対的な活動の容易さが低い場合、非すべり応力成分が Mg の変形挙動に影響を及ぼすことを示唆する。

第 4 章では、Mg-Y 合金において強化された(c+a)転位の活動の要因として考えられている I_1 SF が Mg の塑性変形において果たす役割を調べるために、各変形モードに対する RSS が変わるように I_1 SF を含んだ Mg に対してせん断変形の MD シミュレーションを行った。その結果、以前に報告されているように、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶形成に対する RSS が大きい場合、 I_1 SF の端部から $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が形成され、二次錐面すべりに対する RSS が大きい場合、 I_1 SF の端部から二次錐面上の(c+a)部分転位が生成されることを示した。本章では、二次錐面上の(c+a)部分転位だけでなく、一次錐面上の(c+a)部分転位も一次錐

6. 結論

面すべりに対する RSS が大きい場合に I_1 SF の端部から生成されることを示した。さらに、本シミュレーションで得られた結果から、 I_1 SF の端部での転位の分解反応をエネルギー的に評価し、 I_1 SF 端部の転位の特性および(c+a)部分転位成分の違いから、一次錐面上の(c+a)部分転位の生成が二次錐面上での生成よりもエネルギー的に優位であることが分かった。これらの知見は、 I_1 SF が(c+a)転位の生成のための有望な欠陥であることを示唆する。

第5章では、NEB法を用いて $\{10\bar{1}2\}(\bar{1}011)$ 双晶の均一核生成のエネルギー解析を行うとともに、核生成におけるエネルギー変化を、双晶構造に含まれる欠陥エネルギー（双晶境界エネルギーと双晶転位エネルギー）による損失と双晶形成に伴う弾性ひずみエネルギーの利得からモデル化し、両結果を比較した。NEB法を用いた $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の核生成のエネルギー解析では、負荷せん断ひずみに応じてエネルギー曲線は変化し、せん断ひずみの負荷によって始状態と終状態間のエネルギー差は小さくなり、より大きな負荷せん断ひずみ下では終状態のエネルギーが始状態よりも低くなることが分かった。また、双晶の核生成に関して、負荷せん断ひずみが小さいときは、欠陥エネルギーによる損失と双晶形成に伴う弾性ひずみエネルギーの利得との競合で核生成の臨界点が決まる一方で、負荷せん断ひずみが増加すると無欠陥からの欠陥構造の生成が臨界点を決定していることが示された。本章では、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の均一核生成がモデル計算のような核生成理論とは一致しないことを示唆し、せん断ひずみの負荷によって形成された双晶は安定化されていくが、核生成時のエネルギー障壁は変化が小さくなることを示した。

今後の展望

以下では、本論文で得られた成果を総括し、今後の展望を述べる。

本論文では、原子シミュレーションを用いることで、Mgの塑性変形における種々の素過程に関する基礎的な知見を得た。

第3章では、Mgの塑性変形において各変形モード間の活動の容易さが拮抗するような場合、非すべり応力の負荷によって、RSSが最大となり主として駆動すべき変形モード以外の変形モードが駆動し得ることを示した。Mgでは、複数のすべり変形と双晶変形が塑性変形に寄与し、それらの活動度が異なるため、錐面すべりや双晶変形に関しても同様の調査をすることで、競合する変形モードを制御するための合金設計の指針を得ることができる。また、第5章では、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の均一核生成に関するエネルギー

6. 結論

ギー解析を行い、欠陥エネルギーと弾性ひずみエネルギーからモデル化したモデル計算との比較をし、得られた結果を評価することを試みた。この解析によって、双晶の核生成における臨界サイズを正確に見積もることはできなかった。一方、負荷されるせん断ひずみによって形成された双晶が安定化されていくが、核生成時のエネルギー障壁は変化が小さくなることを示した。本研究の発展として、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の核生成メカニズムや核の臨界サイズが明らかになることで、双晶の形成を制御し、Mg の材料特性の強化方法として利用できるようになることを期待する。

第4章では、 I_1 SF の端部の応力状態に応じて、 I_1 SF の端部から一次錐面および二次錐面への $\langle c+a \rangle$ 転位の生成を原子スケールで示した。その結果は、 I_1 SF が $\langle c+a \rangle$ 転位の生成のための有望な欠陥であることを示唆する。したがって、Mg 中に I_1 SF を形成させることが、Mg の室温延性を改善するための有効な手段だと考えられる。Mg への Y の添加は、 I_1 SFE を著しく減少させ I_1 SF の形成を促進することが指摘されている。しかし、Y は希少価値が高く Mg-Y 合金は量産向きでないため、本研究で得られた知見を踏まえると、Y 添加と同様に I_1 SFE を著しく減少させ I_1 SF を形成する代替えの添加元素を探索することで、安価で優れた室温延性を有する Mg 合金の開発が可能になると考える。

近年、Mg に限らず材料に求められる特性や機能の要求はより高度になっており、これらの要求を満たすためには材料の物性などの本質的な理解が不可欠となっている。そのような様々な要求を満たす材料の開発手法として原子シミュレーションをはじめとする計算科学的な手法は有力であると考えられる。本研究で得られた成果が、より高機能・高性能な Mg 合金の開発の一端を担うことを期待する。

謝辞

本論文は著者が、信州大学大学院総合工学系研究科在学時に、信州大学 松中 大介 准教授のご指導のもと執筆したものです。本研究を遂行するにあたって、松中 大介 准教授には主指導教員として日ごろから懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜わり、論理的なものごとの考え方や忍耐力など、多くを身につけさせていただきました。また、先生には修士課程から5年半にわたって、研究に打ち込むことができる環境や自身を成長させる多くの有益な機会を与えていただいただけでなく、時には、日常の些細な悩みにも相談に応じていただきました。ここに深謝の意を表します。

本研究の遂行に際し、信州大学 榊和彦 教授、並びに、西村正臣 准教授には副指導教員として、懇切なご指導と貴重なご助言を賜りました。特に、研究の有用性や考察に関して核心にふれたご指導をいただき、本論文をより良いものとすることができました。厚く御礼を申し上げます。

また、本論文を執筆するにあたり、信州大学 榊和彦 教授、松中 大介 准教授、西村正臣 准教授、中山昇 准教授、並びに、豊田工業大学 椎原良典 准教授には本論文を審査していただきました。心より御礼を申し上げます。

さらに、本研究の遂行に際し、著者が日々快適に過ごし、研究に邁進することができたのは、計算材料科学研究室の多くの所属学生、とりわけ、著者が博士課程に在学した期間を共にした岡田直也氏、小細浩輔氏、須藤海志氏のおかげです。この場を借りて皆様に御礼を申し上げます。

最後に、日々、著者のことを温かく見守り、多大なるご支援をいただきました両親に深く感謝いたします。

2020年9月

発表論文目録

審査付発表論文

1. So Yoshikawa and Daisuke Matsunaka, Molecular Dynamics Study of Influences of Non-Glide Stress on (a) Slips in Magnesium, *Mater. Trans.* **61** (2020), pp.127-135. (第3章)
2. So Yoshikawa and Daisuke Matsunaka, Defect nucleation from a pre-existing intrinsic I₁ stacking fault in magnesium by molecular dynamics simulations, *Comput. Mater. Sci.* **179** (2020), 109644. (第4章)

審査なし発表論文

1. ○吉川創, 松中 大介, マグネシウムの基本変形に関する応力状態を考慮した分子動力学解析, 第22回計算工学講演会, 埼玉, 2017年5月. (口頭発表)
2. ○So Yoshikawa and Daisuke Matsunaka, Dynamics Simulation on Fundamental Deformation Modes in Magnesium using Different Interatomic Potentials, Atomistic Processes of Crystal Plasticity (APCP), Tokyo, Oct. 2018. (ポスター発表)
3. ○So Yoshikawa and Daisuke Matsunaka, Molecular Dynamics Simulation on Defect Nucleation from Pre-existing I₁ Stacking Fault in Magnesium, Asia Pacific Congress on Computational Mechanics (APCOM), Taipei, Dec. 2019. (口頭発表)