

審査の結果の要旨

氏名 江上 真理子

近年、三元系 Mg-TM (遷移金属元素) -RE (希土類元素) 合金が、その優れた機械特性により次世代の軽量構造材料の候補として注目されている。その機械特性を担っていると考えられているのが、 $Mg_{97}TM_1RE_2$ 合金などに形成される長周期の積層秩序を有する LPSO (Long Period Stacking/Order) 相である。LPSO 相は Mg の *hcp* 積層構造中に周期的に *fcc* 型の積層欠陥 (SF) が導入され、溶質原子が SF に偏析した構造として記述される。LPSO 相の構造は三次元的に解明されているが、最近ではより希薄な合金設計の指針として、溶質原子の偏析を伴う *fcc*-SF をよりまばらに導入した領域を強化相とすることに着目した研究が進んでいる。本論文は「三元系 Mg 合金における積層欠陥への溶質偏析挙動の熱力学解析」と題し、このような溶質偏析を伴う積層欠陥を SSSF (Solute Segregated Stacking Fault) と名付け、その形成、また積層欠陥内部での組織形成について、第一原理計算を援用した計算熱力学を主として論じており、全七章で構成されている。

第一章は序論であり、Mg 合金の特性や、Mg 中に形成される積層欠陥の種類について概説するとともに、Mg-TM-RE 合金に形成される LPSO 相の構造について説明し、本論文の位置づけ、新規性、目的について述べている。

第二章では、これまでに LPSO 相に対してなされてきた計算科学に基づく熱的安定性の検討結果について紹介している。

第三章では、本研究で用いた計算手法として、第一原理計算、クラスター展開・変分法 (CE-CVM)、4 副格子モデル、CALPHAD 法、Hillert の平行接線則を紹介し、また Hillert の平行接線則を三元系の、有限の体積分率を有する SSSF に対するものへと拡張し、その手法について述べている。

第四章では、Mg-Zn-Y 系に対して行った熱力学解析の結果を述べている。電子顕微鏡観察から、低温で時効した $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金において SSSF が α Mg 粒内に非周期的にまばらに導入されることが確認された。そこでまず、Mg 中の積層欠陥がひずみのない *fcc* 環境となることを示し、SSSF の形成を *hcp* 母相中の *fcc* 環境層への溶質原子の偏析としてモデル化した。不規則 *hcp* 相、*fcc* 相の Gibbs

エネルギーは第一原理計算を援用した CE-CVM によって求め、拡張した Hillert の偏析モデルを用いてその偏析量を定量的に決定した。CALPHAD 法により、その組成においては Mg-rich 相と Zn/Y-rich 相への相分離が進行すること、さらにこの Zn/Y-rich 相が $L1_2$ 規則化することを 4 副格子モデルにより明らかにした。これら相分離-規則化の 2 段階のイベントにより、SSSF が顕著に安定化されることを見いだした。

第五章では、Mg-Co-Y 系に対する解析を行った。Mg-Co-Y 系は LPSO 相が準安定的に形成されることが報告されている。本計算からは、fcc-SF を hcp 母相中に導入したとき、溶質原子の偏析は見られるが、SSSF を安定化する規則構造の形成は期待されることが判明した。また、Mg-Co 系、Co-Y 系のいずれも Gibbs エネルギーが大きく上に凸となる傾向を示すことが明らかになった。これは Co-Y 系の液相の混合エンタルピーが正であることと一見矛盾するが、Co-Y の相互作用が顕著に強く働き、hcp/fcc の有する稠密原子面の積層構造と整合しないためと考えられる。Mg-Co-Y 三元系においては、比較的 Mg-rich な領域に安定な化合物が形成されることが実験的に確認され、その構造を $Mg_{30}Co_2Y_9$ として解明したが、この構造も hcp/fcc などの稠密原子面の積層構造とは全く異なるものである。

第六章では、Mg-Zn-Ca 系を取り扱った。本系は第一原理計算から RE-free な LPSO 相形成合金として示唆されている一方、現在まで LPSO 相/SSSF が観察されていない。本系では、fcc-SF に溶質原子が偏析する可能性は見出されたものの、Mg-rich 相と Zn/Ca-rich 相への相分離が見られず、安定化されないことを明らかにした。これは本研究で明らかとなった、Zn-Ca 系の Gibbs エネルギーが Mg-Zn 系、Mg-Ca 系と比べて十分に深くないことに起因していると考えられる。

第七章は総括であり、Mg-Zn-Y 系、Mg-Co-Y 系、Mg-Zn-Ca 系を比較して SSSF 安定化条件について議論した。これにより、SSSF が形成・安定化される系を、計算科学の手法に基づいて予測することが可能であると結論付けている。

このように本論文では、SSSF が安定に形成・準安定的に形成・形成されない系を代表値として選択して評価モデルを作成し、高度な計算科学の手法を用いてその形成・安定化機構を精緻に議論した。これによって従来経験的にしか知られていなかった LPSO/SSSF 形成条件の物理的背景を解き明かし、今後の合金設計に大きな指針を与えており、Mg 合金の特性理解に寄与する研究内容として十分に評価出来る。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。