

報告番号	甲 第 13595 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

**論文題目** 組織制御による Ti および Mg 合金の力学特性発現に対する計算および実験的研究  
(Computational and Experimental Microstructure Designs to Control Mechanical Properties of Ti and Mg Alloys)

**氏 名** 石黒 雄也

## 論 文 内 容 の 要 旨

現代社会では、多様化した社会ニーズに対応するために、様々な材料がその特性に合わせて活用されている。材料特性には、材料中の組織が大きく関係しており、材料開発において材料組織の制御は重要な因子である。多様化する社会ニーズに対応するべく、近年では計算技術を活用した材料開発の効率化が進められている。しかし、材料中で生じる現象は極めて複雑であり、それらを統一的かつ演繹的に記述できる理論は存在しない。そのため、実験の全てを計算で代替することは不可能であり、実験と計算の両者を適切に活用する必要がある。本博士論文では、Ti 合金と Mg 合金の材料組織形成とそれを反映した力学特性に関する、計算ならびに実験的な研究について記した。

第 1 章では、研究背景ならびに目的と論文の構成について記した。Ti 合金と Mg 合金はともに軽量構造材料としての活用が期待されているが、Al 合金などと比べて工業利用の歴史が浅く活用が遅れている。本論文では、Ti-Nb-O 系合金の特異な変態と力学特性ならびに、Mg 合金の集合組織と成形性に注目し解析を行った。

$\beta$  型 Ti-Nb 合金は  $\beta$  相から  $\alpha'$  相への MT (マルテンサイト変態) に由来した形状記憶・超弾性特性を示す。Ti-Nb 合金に O を添加すると広範囲の MT が抑制され、ナノドメインと呼ばれる微小な構造変調ドメインが形成することが報告されている。Ti-Nb-O 合金では、ナノドメインの形成を反映して、ヒステリシスループの小さな非線形擬弾性応答が発現する。O の活用は Ti 合金の低コスト化に寄与し、前述のとおり、O 添加によって Ti 合金に特異な特

性を付与することができることから、Oの積極的な活用が注目されている。しかし、Oの添加がTi合金に与える影響については未知の点も多く、ナノドメイン形成メカニズムについてもその詳細は明らかとなっていない。本論文では、微細組織（ナノドメイン）の形成に $\beta$ 相相分離が関与していると考え、フェーズフィールド（PF）法による解析を行った。

Mg合金は結晶構造に由来した塑性異方性を有しており、集合組織が力学特性に大きく影響する。特に、Mg合金を圧延に供するとc軸が板厚方向と平行に配向した底面集合組織が形成するため、圧延材は室温成形性が低く利用が制限されている。底面集合組織の弱化はMg合金圧延材の成形性改善に有効であり、特定元素の添加や板材の作製プロセスの最適化が集合組織の弱化に有効であることが示されている。具体的には、Mg-Zn合金にRE（希土類元素）やCaを添加すると、集合組織の極がTD（板幅方向）に傾斜したTD-split textureが形成し、底面集合組織が改善される。また高温圧延や曲げ引張加工を施すと、集合組織の極がRD（圧延方向）に傾斜したRD-split textureが形成し、底面集合組織が改善される。本論文では、TD-split texture形成への寄与が指摘されている粒界偏析に関して、Mg-Zn-Ca合金を対象として粒界相モデルを用いて解析を行った。さらに、既存の集合組織改質手法と曲げ引張加工の組合せに注目し、RD-split textureならびにTD-split textureを有したMg合金に対して曲げ引張加工を実施し、集合組織と成形性の変化を調査した。

第2章では、第3章～第5章の解析に用いた計算理論について記した。具体的には、計算状態図（CALPHAD）法、マイクロメカニクス理論、PF法、粒界相モデルについて、その概要と計算理論を示した。

第3章では、 $\beta$ 相相分離が関与した拡散・変位型のナノドメイン形成プロセスを提案し、PF法を用いて、1073 Kでの $\beta$ 相SD（スピノーダル分解）と300 Kでの $\beta \rightarrow \alpha''$  MT（マルテンサイト変態）に関するシミュレーションを行った。Ti-23Nb-(2~5)O (at.%)合金では1073 Kで $\beta$ 相SDが生じ、ナノスケールの $\beta_1 + \beta_2$ 組織が形成した。 $\beta_1$ 相はO-rich, Nb-leanな相であり、 $\beta_2$ 相はNb-rich, O-leanな相であった。MTシミュレーションでは、 $\beta$ 相安定化元素であるNbが少ない $\beta_1$ 相が優先的にMTし、 $\beta_1 + \beta_2$ 組織を反映したナノスケールの $\alpha''$ 相が形成した。このようなナノスケールの $\alpha''$ 相は母相による弾性拘束を強く受け、構造が歪むと考えられるため、実験的に観察されているナノドメインに対応するものであると考えられる。また、 $\beta_2$ 相の形成はMTの進行に対して障壁として作用し、1073 Kでの $\beta$ 相SDによって、MTの優先サイトとMTの障壁がナノスケールで混合した組織が形成し、力学応答に影響を与えることが示された。

4章では、Ti-Nb-O合金の $\beta$ 相相分離に焦点を当て、拡散モビリティを拡散係数と関連づけたPFモデルを用いて、Ti-Nb-O合金の $\beta$ 相SDに要する時間スケールを調査した。先行研究では、1073 Kで溶体化熱処理した後に水冷したTi23Nb-1O (at.%)合金においてナノドメインの形成が確認されている。しかし、3章にて実施したPFシミュレーションではTi23Nb-1O合金は1073 Kで $\beta$ 相相分離を生じなかった。そこで、4章では相分離に要する時間を定量化し、 $\beta$ 相相分離が溶体化熱処理後の冷却過程において生じる可能性について検

討した。数 at.% の O の添加は高温での相分離を誘起し、Ti-Nb-O 合金では極短時間で  $\beta$  相 SD が進行した。等温  $\beta$  相相分離シミュレーションの結果を用いて、各温度で  $\beta$  相の相分離に要する時間を算出し、等温相分離曲線を作成したところ、水冷に対応する冷却速度の連続冷却曲線が等温相分離曲線を通過した。この結果は、Ti-Nb-O 合金では水冷時においても  $\beta$  相 SD が進行する可能性があることを示している。そこで、連続冷却中の  $\beta$  相 SD に関する PF シミュレーションを実施した。Ti-23Nb-1O (at.%) 合金では、冷却中 (冷却速度: 100~1000  $\text{K s}^{-1}$ ) に  $\beta$  相 SD が生じ、ナノスケールの濃度変調が生じた。連続冷却中に生じる相分離は不完全であり、等温 SD で形成する組織とは異なった不均一な濃度プロファイルを有した組織が連続冷却中に形成した。Ti-Nb-O 合金の特異な変態挙動と力学応答には、O 添加によって誘起される水冷中の  $\beta$  相相分離が関与している可能性がある。

3 章と 4 章の一連の解析から、O の添加が誘起する  $\beta$  相相分離が、Ti-Nb-O 合金のナノドメイン形成に関与している可能性が示された。Ti-Nb 合金への O の添加は Ti と O の親和性の高さに由来した相分離を誘起する。Ti-Nb-O 合金の相分離は、高速な原子拡散が可能な高温においても生じるため、極短時間で SD が進行する。そのため、Ti-Nb-O 合金では水冷中において  $\beta$  相 SD が進行し、ナノスケールの Nb 濃度変調構造が形成する。Nb 濃度が低い領域は優先的に  $\beta \rightarrow \alpha''$  MT し、ナノスケールの  $\alpha''$  (ナノドメイン) を形成する。Nb 濃度が高い領域は MT の障壁として作用し、外力の増減に伴って、対応した Nb 濃度を有する領域が連続的に MT ならびに逆変態することにより、ヒステリシスループの小さな非線形擬弾性応答を示すと考えられる。

5 章では、TD-split texture 形成への寄与が指摘されている粒界偏析に注目し、Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析と集合組織形成・成形性の関係について解析した。Mg-Ca 合金、Mg-Zn-Ca 合金、Mg-Al-Ca 合金、および Mg-Zn-Sc 合金について、Hillert の粒界相モデルに基づいて粒界偏析を計算した。いずれの合金についても Ca ならびに Sc の粒界偏析量と集合組織強度の間に負の相関が存在した。Mg-Al-Ca 合金と Mg-Zn-Sc 合金では化合物形成によって  $\alpha$ -Mg (六方最密構造) 中の固溶 Ca ならびに Sc 量が低減し、Mg-Ca 合金や Mg-Zn-Ca 合金と比べて粒界に偏析する Ca 量と Sc 量が少なかった。Mg-Al-Ca 合金と Mg-Zn-Sc 合金の集合組織強度が、Mg-Zn-Ca 合金と比べて強いのはこのためであると考えられる。Mg-Zn-Ca 合金の最大集合組織強度は Ca 偏析量 (圧延温度) との間に高い相関を示した。一方で、成形性と粒界偏析量との間に相関がみられなかった。粒界偏析と集合組織の弱化的関係については Mg-RE 合金においても指摘されているが、Mg-RE 合金、Mg-Zn-RE 合金、および Mg-Zn-Ca 合金の集合組織弱化的メカニズムの詳細は明らかとなっておらず、今後さらなる解析が必要である。

6 章では、曲げ引張加工による圧延 Mg 合金板材の集合組織改質に注目し、他の集合組織改質プロセスによって、RD-split texture (AZ31B 合金高温圧延材) あるいは TD-split texture (ZEK100 合金) を導入した Mg 合金に対する曲げ引張加工の影響を調査した。AZ31B 合金高温圧延材に対する曲げ引張加工では、1pass の曲げ引張加工によって集合組織が変化し、

RD-split 角度が大きく増加した。一方で、成形性はあまり変化せず、7pass の加工で成形性が低下した。ZEK100 合金に対する曲げ引張加工では、加工回数の増加に伴い、試料表層部の集合組織が TD-split texture から RD-split texture に変化した。一方で、試料の中央部の集合組織は 7pass 材においても TD-split texture であり、曲げ引張加工によって TD-split texture と RD-split texture が板厚方向に分散した組織が形成した。TD-split texture と RD-split texture の混合組織の形成によって、試料全体での底面すべりに関するシュミット因子の異方性が低減し、ZEK100 合金では曲げ引張加工によってエリクセン値が改善した。室温エリクセン値は 3pass 材で最大となり、非常に優れたエリクセン値 (9.6 mm) が発現した。

ZEK100 合金においても、AZ31B 合金高温圧延材と同様に 7pass 材でエリクセン値が低下した。曲げ引張加工材では試料表層部において粗大粒領域が形成し、加工回数の増加に伴って粗大粒領域が成長した。7pass 材における成形性の低下は、この粗大粒領域の発達によるものであると考えられる。曲げ引張加工材における粗大粒領域の形成は、加工による蓄積エネルギーの傾斜を駆動力としており、焼鈍温度の低下によって粗大粒領域の発達を抑制できると考えられる。しかし、粗大粒領域では RD-split texture の形成に寄与する配向性を有した結晶粒の優先成長が生じており、粗大粒領域の形成が集合組織の改質に貢献しているため、単に粗大粒領域の形成を抑制するのではなく最適化する必要があると考えられる。また、曲げ引張加工の条件を最適化するためには、曲げ引張加工によって導入される不均一な集合組織の空間分布を考える必要があり、今後、集合組織の空間分布が板材の変形に与える影響について解析が必要と考える。

最後に第 7 章では、第 3 章から第 6 章で得られた主要な知見と今後の展望をまとめて、本論文の総括とした。