

博士論文

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

2021 年

石黒 雄也

# 目次

第1章 序論.....	1
1-1 はじめに.....	1
1-2 チタン.....	4
1-2-1 Ti および Ti 合金.....	4
1-2-2 $\beta$ 型 Ti 合金のマルテンサイト変態.....	5
1-2-3 $\beta$ 型 Ti 合金への O 添加の影響.....	6
1-3 マグネシウム.....	8
1-3-1 Mg および Mg 合金.....	8
1-3-2 圧延集合組織.....	10
1-4 本論文の構成.....	12
1-5 参考文献.....	13
第2章 計算理論.....	18
2-1 CALPHAD 法.....	18
2-1-1 はじめに.....	18
2-1-2 溶体相モデル.....	19
2-1-3 副格子モデル.....	19
2-2 マイクロメカニクス.....	21
2-2-1 はじめに.....	21
2-2-2 弾性ひずみエネルギー.....	21
2-2-3 Eshelby サイクル.....	22
2-2-4 均一ひずみ.....	24
2-2-5 変動ひずみ.....	25
2-2-6 座標変換.....	28
2-3 フェーズフィールド法.....	29
2-3-1 はじめに.....	29
2-3-2 秩序変数と発展方程式.....	30
2-3-3 全自由エネルギー.....	32
2-3-3-1 化学的エネルギー.....	32
2-3-3-2 勾配エネルギー.....	33
2-3-3-3 弾性ひずみエネルギー.....	33
2-3-4 汎関数微分.....	37
2-4 粒界相モデル.....	39

2-4-1	はじめに .....	39
2-4-2	理論式 .....	39
2-4-3	Langmuir and McLean 方程式との関係 .....	41
2-5	参考文献 .....	43
第3章	Ti-Nb-O 合金のナノ組織形成に関する フェーズフィールド解析 .....	44
3-1	緒言 .....	44
3-2	計算方法 .....	46
3-3	結果と考察 .....	51
3-3-1	$\beta$ 相スピノーダル分解シミュレーション .....	51
3-3-2	マルテンサイト変態シミュレーションと応力-ひずみ曲線 .....	56
3-3-3	不均一な $\beta \rightarrow \alpha''$ マルテンサイト変態の駆動力 .....	62
3-3-4	実験結果との比較 .....	66
3-4	まとめ .....	69
3-5	参考文献 .....	70
第4章	侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離 .....	73
4-1	緒言 .....	73
4-2	計算方法 .....	73
4-3	Ti-Nb-O 合金の $\beta$ 相相分離に要する時間スケール .....	76
4-3-1	はじめに .....	76
4-3-2	計算方法 .....	76
4-3-3	結果と考察 .....	77
4-3-3-1	$\beta$ 相のスピノーダル分解 .....	77
4-3-3-2	Ti-Nb-O 合金の高速 $\beta$ 相相分離の起源 .....	82
4-3-3-3	等温相分離図 .....	85
4-3-4	小結 .....	89
4-4	連続冷却中に生じる Ti-Nb-O 合金の $\beta$ 相相分離 .....	90
4-4-1	はじめに .....	90
4-4-2	計算方法 .....	90
4-4-3	結果と考察 .....	92
4-4-3-1	連続冷却中の相分離 .....	92
4-4-3-2	冷却速度の影響 .....	97
4-4-3-3	マルテンサイト変態の駆動力 .....	100
4-4-4	小結 .....	103
4-5	侵入型元素の添加による $\beta$ -Ti 合金の相分離 .....	104
4-5-1	はじめに .....	104
4-5-2	計算方法 .....	104

4-5-3 結果と考察.....	106
4-5-3-1 添加 O 量の影響.....	106
4-5-3-2 Ti-Nb-N 合金の相分離.....	109
4-5-3-3 O 添加による $\beta$ -Ti 合金の相分離.....	113
4-5-4 小結.....	116
4-6 まとめ.....	117
4-7 参考文献.....	118
第 5 章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算.....	120
5-1 緒言.....	120
5-2 計算方法.....	121
5-3 結果と考察.....	123
5-3-1 Mg-Ca 合金の粒界偏析.....	123
5-3-2 Zn ならびに Al の添加が Ca 偏析に与える影響.....	125
5-3-3 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析.....	127
5-3-4 アルカリ土類金属を添加した Mg-Zn 合金の粒界偏析.....	129
5-3-5 粒界偏析量と集合組織強度、成形性の相関.....	131
5-4 結言.....	138
5-5 参考文献.....	139
第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工.....	143
6-1 緒言.....	143
6-2 実験方法.....	144
6-3 AZ31B 合金高温圧延材の曲げ引張加工.....	146
6-3-1 はじめに.....	146
6-3-2 実験方法.....	146
6-3-3 結果と考察.....	148
6-3-3-1 集合組織の変化.....	148
6-3-3-2 成形性・機械特性の変化.....	152
6-3-3-3 成形性と集合組織の関係.....	155
6-3-3-4 材料組織の変化.....	158
6-3-3-5 成形性低下の要因.....	165
6-3-4 小結.....	168
6-4 ZEK100 合金の曲げ引張加工.....	169
6-4-1 はじめに.....	169
6-4-2 実験方法.....	169
6-4-3 結果と考察.....	170
6-4-3-1 成形性と機械特性の変化.....	170

6-4-3-2 集合組織の変化.....	174
6-4-3-3 機械特性と組織の関係.....	180
6-4-3-4 成形性低下の要因.....	188
6-3-4 小結.....	192
6-5 加工方向を変えた AZ31B 合金高温圧延材の曲げ引張加工.....	194
6-5-1 はじめに.....	194
6-5-2 実験方法.....	194
6-5-3 結果と考察.....	194
6-5-3-1 成形性と集合組織の変化.....	194
6-5-3-2 ZEK100 合金における RD-split texture 形成メカニズムの検討....	197
6-5-3-3 AZ31B 合金に対する曲げ引張加工による集合組織の変化.....	203
6-5-4 小結.....	206
6-6 まとめ.....	207
6-7 参考文献.....	209
第7章 結論.....	212
7-1 総括.....	212
7-2 参考文献.....	217
発表論文.....	218
謝辞.....	219

# 第1章 序論

## 1-1 はじめに

人類の歴史を紐解くと人類の発展は材料と密接に結びついており、石器時代、磨製石器時代、青銅器時代と、使用されていた材料に基づいて人類史が分類されている。人類と金属のかかわりは有史以前から始まっており、紀元前 3000 年頃に金属精錬の手法が見出され青銅器時代が始まった。紀元前 1100 年ごろには鉄器の使用が始まり、18~19 世紀にかけて生じた産業革命を経て、鉄鋼の生産量・使用量は飛躍的に増加した。現代社会においては、木材、石材、セラミックス、有機高分子材料、またそれらの複合材料など多種多様な材料がその特性に合わせて活用されており、その中で金属は社会基盤を支える材料として確固たる地位を確立している。現在、最も生産・使用されている金属材料は鉄鋼であるが、アルミニウム (Al) 合金、マグネシウム (Mg) 合金、チタン (Ti) 合金等の非鉄合金も、近年の環境保全に向けた二酸化炭素排出量削減の取り組みの中で注目を集めており、主に軽量構造材料としての活用が進められている。

金属材料は純金属として使用される場合は少なく、要求される材料特性を満たすことができるように、多くの場合では異種の元素を添加し合金として使用される。これらの合金の各種特性（強度、成形性、耐食性、電気伝導性等）は単に化学組成によっては決まらず、材料組織が特性に大きく寄与する。R. Hooke は光学顕微鏡を用いて植物のコルクを観察し、コルクが微細構造（細胞組織）を有していることを確認した。今日では動物や植物のような生体が微細構造を有した細胞によって構成されていることは周知の事実であるが、金属材料にもこのような微細構造が存在している。金属材料組織を初めて観察したのは H.C. Sorby であり、光学顕微鏡観察によって金属材料中にもミクロスケールの微細構造が存在していることが見出された。同じ化学組成の合金でも、材料組織が異なる場合、全く異なる特性が発現することが知られており、材料設計においては材料組織をコントロールすることが最も重要である。材料組織は、結晶粒径、各平衡相あるいは準安定相の空間分布、結晶の配向、粒界構造、転位構造などスケールの異なった多数の因子で構成されており、熱処理や加工プロセスなどのプロセス条件によっても千差万別に変化する。それゆえ、長きに渡り人類が活用している鉄鋼材料においてもその組織制御に関する研究は未だ道半ばであり、日夜新しい知見が見出されている。Mg や

## 第1章 序論

Tiは鉄鋼材料と比較してその金属材料としての活用の歴史が浅く、材料組織に関する知見が不足している。昨今では材料に求められる特性が多様化し、特定の材料のみで社会ニーズを満たすことが困難になっており、複数の材料をそれぞれの特性を用いて活用するマルチマテリアル社会が到来している。Mg合金やTi合金も主にその軽量性を活かして、軽量構造材料としての活用がなされており、活用の幅を広げるための研究・開発が世界中で進められている。

旧来、材料学の研究は実験が主体であった。しかし、先でマルチマテリアル社会に言及したように、文明の発展に伴い材料に求められる特性が多様化しており、試行錯誤的あるいは風潰しの実験によって、これらの社会ニーズに対応することは困難を極めている。このような背景の中、近年では計算機シミュレーションを活用した材料研究が増えてきており、材料開発の効率化が進められている。材料の結晶構造や組織を計算することができる手法としては、第一原理計算[1,2]、分子動力学法[2]、フェーズフィールド(PF)法[3-5]、セルラーオートマトン法[6,7]、モンテカルロ法[8]、有限要素法[9]などがあり、対象とする現象のスケールなどに合わせて、各計算手法の特徴を活かした研究がなされている。また、これらの計算モデルに対して実験データを同化し、材料パラメータあるいはモデルパラメータを推定するデータ同化という手法も提案されている[10]。データ同化にはカルマン・フィルター、粒子フィルター、アジョイント法などの理論があり、これまでに蓄積されている実験データを活用して、シミュレーション精度の向上ならびに実験的に測定が難しいパラメータの予測が可能であることが示されている[11]。さらに、近年の人工知能技術の発展によって、機械学習を材料開発に活用する動きも活発になっている。このような、計算技術の活用が広がった背景には、コンピュータの計算性能の向上がある。2002年時点では、スーパーコンピュータ「地球シミュレータ」の計算速度が35.8 TFであったのに対し、2011年時点ではスーパーコンピュータ「京」の計算速度は10.5 PFに達しており、10年ほどの間に計算速度が約300倍になっている[12,13]。個人用のコンピュータの性能も同様に急激に向上しており、数年前に大規模計算機で計算していたシミュレーションが家庭用ノートパソコンで計算可能になっている。さらに、GPGPU (General-purpose computing on Graphics) の普及も計算の高速化に寄与している[14]。GPGPUでは描画用の並列計算ユニットであるGPU (Graphical processor unit) を数値計算に用い、計算領域の各点における計算を並列に処理するため、大規模な計算を高速に計算することができる。今後、計算機のさらなる性能向上に後押しされ、材料科学における計算的アプローチはますますその重要性を増していくものであると思われる。

## 第1章 序論

る。

材料学に対して計算的なアプローチが広がっている一方で、根源的な物理法則に基づいて演繹的に計算を行う、第一原理的なアプローチの適用範囲は限られたものとなっている。材料学は非常に複雑な体系を成しており、材料組織や特性にはさまざまな因子が関与し、全く異なるスケールの現象がマクロな現象を決定する。故に根源的な物理法則の積み上げによって、実用スケールの現象を計算することは困難であり、材料科学の分野では実験によって得られた知見に基づいた、現象論的な解析が多く行われている。このように、材料学では実験と計算が密接に連動しており、実験の全てを計算で代替することは不可能である。次世代に向けて材料開発の効率化を推し進めていくためには、計算的なアプローチを積極的に活用しつつ、計算モデルの構築に対して不足している知見の獲得ならびに計算結果の妥当性検証のために実験を計画的に行うことが肝要である。

本研究では、軽量構造材料としての活用が期待されている Ti 合金と Mg 合金に関して、計算と実験を必要に応じて実施し、材料組織の形成とそれを反映した力学特性に関する解析を行った。具体的には、Ti 合金に関しては、O（酸素）を添加した  $\beta$  型 Ti 合金における  $\beta$  相相分離とその後のマルテンサイト変態をフェーズフィールド法によりシミュレーションした。Mg 合金に関しては、元素添加ならびに塑性加工プロセスによる圧延材の集合組織の変化に注目し、Mg-Zn-Ca 合金に対する粒界相モデルに基づいた粒界偏析計算と、Mg 合金の圧延材に対する曲げ引張加工を実施し、それぞれについて集合組織ならびに成形性との関係を調査した。



## 第1章 序論

### 1-2 チタン

#### 1-2-1 Ti および Ti 合金

Ti および Ti 合金は比強度、耐食性、耐熱性、生体適合性に優れるため航空宇宙、自動車、電力、化学プラント、医療など幅広い分野で使用されている。Ti は 1791 年に W. Gregor によって発見され、1795 年に M.H. Klaproth によってギリシャ神話のタイタン (Titanen) にちなんで Titan と命名された[15]。しかし、いずれの発見も酸化物としてのものであり、1910 年に M. A. Hunter によって酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) から金属 Ti が取り出され、1948 年頃から工業的な金属 Ti の利用が始まった[16]。このように、Ti の工業的な利用が始まったのは比較的最近であり、他の実用金属材料 (鉄、銅、Al) などと比べて歴史が浅い。金属 Ti の活用が近年までなされなかった背景には、Ti と酸素 (O) の結合が非常に強く、TiO<sub>2</sub> から金属 Ti への還元が困難であったことがある。現代においても TiO<sub>2</sub> から金属 Ti への直接還元は困難であり、工業的には TiO<sub>2</sub> を塩化物化したのちに金属 Mg によって還元する手法 (W.J. Kroll によって提案されたクロール法) が主に用いられている[16]。

Ti ならびに Ti 合金は多くの優れた特性を有する一方で、価格が高いことが実用上の大きな障害となっている。一般的な Ti 板材のコストは鉄鋼の約 20 倍、Al やステンレス鋼の数倍であり、コストによって Ti 合金の活用が制限されている。Ti ならびに Ti 合金の高コスト化の要因としては、精錬コスト、加工コスト、合金元素のコストを挙げることができる。精錬コストについては、前述のとおり、Ti は Ti 鉱石から得られる TiO<sub>2</sub> からの直接還元が困難であり、還元プロセスが多段階となることに加え、還元にあたり金属ナトリウムや金属 Mg が必要となるため、コストが高くなる。また、Ti は結晶構造に由来した塑性異方性を有しており、加工コストが高くなる傾向にある。さらに、Ti に合金元素として添加される元素にはレアメタルのような希少かつ高価な元素も多く、合金のコスト増加につながっている。Ti ならびに Ti 合金の実用を進めるためには、これらのコストの低減が不可欠であり、コスト低減のための研究・開発が進められている。精錬コストについては低コストの精錬プロセスの探索が、加工コストについては後述する対称性の高い β 相の活用が、合金元素のコストについては希少元素からユビキタス元素への置換[17]がそれぞれ進められている。

純 Ti の標準状態での安定相は六方最密構造 (hcp) の α 相であり、1155 K 以上の温度

## 第1章 序論

域では体心立方構造 (bcc) の  $\beta$  相に同素変態する。Ti 合金に添加される合金元素には  $\alpha$  相と  $\beta$  相のそれぞれを安定化する元素が存在している。Al、O、窒素 (N) などは代表的な  $\alpha$  相安定化元素であり、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、Fe、クロム (Cr)、マンガン (Mn) などは代表的な  $\beta$  相安定化元素である[18]。また、スズ (Sn)、ジルコニウム (Zr)、シリコン (Si) など、どちらの相の安定化にも寄与しない中性的な元素も存在している。Ti 合金は構成相によって  $\alpha$  型、 $\beta$  型、 $\alpha+\beta$  型に大別される。 $\alpha$  型合金は耐熱性に優れ低温で高延性であるが、結晶構造が hcp であるためすべり系が少なく加工効率が悪い。 $\beta$  型合金は高強度でありながら加工性に優れる。 $\alpha+\beta$  型合金は  $\alpha$  相と  $\beta$  相の両相から成るため、 $\alpha$  型合金と  $\beta$  型合金の中間的な特性を有した合金となっている。航空機用の材料として多く活用され、一般的な Ti 合金として認知されている Ti-6Al-4V (Ti64) は典型的な  $\alpha+\beta$  型合金である。

### 1-2-2 $\beta$ 型 Ti 合金のマルテンサイト変態

室温で  $\alpha$  相が安定な  $\beta$  相安定化元素を含んだ Ti 合金を、高温域で  $\beta$  相単相として均質化し、十分に拡散が生じないような冷却速度で急冷すると、鉄鋼材料と同様にマルテンサイト変態 (MT) が生じる。MT は原子拡散が十分に生じないような条件下で生じる組成変動を伴わない構造変化 (無拡散変態) であり、鉄鋼材料では面心立方構造のオーステナイト相から体心正方晶の  $\alpha'$  相に MT することが知られている。 $\beta$ -Ti における MT では、 $\beta$  相安定化元素の量が少ない場合は六方晶の  $\alpha'$  相が、 $\beta$  相安定化元素の量が増加すると直方晶の  $\alpha''$  相がマルテンサイトとして形成する[19]。鉄鋼材料では  $\alpha'$  相への MT によって生じるひずみを緩和するために、材料中に高密度の転位が導入されるが、Ti 合金の  $\beta \rightarrow \alpha''$  MT では鉄鋼材料と比べて MT によるひずみが小さく、変態時に塑性変形が生じないため、 $\beta \rightarrow \alpha''$  MT は可逆的な変態となる。

準安定  $\beta$  型 Ti 合金ではこの可逆的な MT に由来した形状記憶・超弾性特性が発現する。形状記憶・超弾性合金では、変形中に生じたマルテンサイトバリエーションの再配列や応力誘起 MT によるひずみが、逆変態によって回復することによって、一般的な金属材料の弾性変形と比べて大きな可逆変形能を示す。外力の除荷時に逆変態が生じず、形状回復に昇温が必要なものが形状記憶合金、外力の除荷のみで逆変態が生じ形状回復するものが超弾性合金と呼ばれている。この挙動の差は単に使用温度でのマルテンサイトの

## 第1章 序論

安定性によるものであり、形状記憶合金と超弾性合金は本質的にほとんど同じものである。

形状記憶合金・超弾性合金では可逆変形領域のひずみが弾性ひずみと変態ひずみの和となり、見かけ上のヤング率は通常の金属材料よりも低くなる。そのため、準安定  $\beta$  型 Ti 合金は生体インプラント用の低ヤング率合金としての活用が期待されている。骨折などにより骨機能の一部が損失した場合、インプラントを外科的に埋め込み、骨機能を一時的あるいは恒久的に代替される治療がなされることがある。インプラントは生体内で長期間使用されるため、機械強度だけでなく、高い耐食性や生体適合性が求められる。インプラントの構成用金属材料としては、ステンレス鋼、コバルト (Co) -Cr 合金、Ti ならびに Ti 合金などが主に用いられており、中でも Ti ならびに Ti 合金は耐食性、生体親和性に優れている。既存の骨機能の一部を代替する形でインプラントを用いる場合、インプラントのヤング率も材料選定上の重要な因子となる。一般的に金属材料のヤング率は生体骨（皮質骨）の 10~30 GPa と比べて桁違いに大きい。ヤング率の大きな差は、インプラントと生体骨の間の良好な応力分配を妨げ、応力遮蔽による骨吸収、再骨折、インプラントの緩みの原因となるため、低ヤング率合金の開発が求められている。形状記憶・超弾性合金として商用に広く利用されている Ti-Ni（ニッケル）合金は大きな回復ひずみを有し、強度、機能安定性、耐食性、生体適合性に優れるため、生体用形状記憶・超弾性合金として活用されているが、金属 Ni については人体に対する重篤なアレルギー作用を有しているため、Ni を多く含んだ Ti-Ni 合金の長期使用に対する安全性が危惧されている。これを受けて、Ti-Ni 合金に代わる生体為害性元素を内包しない生体用形状記憶・超弾性合金として Ti-Nb 合金をはじめとした準安定  $\beta$  型 Ti 合金が注目されている[20]。

### 1-2-3 $\beta$ 型 Ti 合金への O 添加の影響

酸素は Ti 中に侵入型元素として固溶し、固溶強化の作用を示すことが知られている[21]。前述のとおり、O は典型的な  $\alpha$  相安定化元素として知られているが、一方で、O の添加によってマルテンサイトの形成が抑制されることが報告されている[22]。M. Tahara らは Ti-23Nb-1O (at.%)合金において O の添加によってマルテンサイトの形成が抑制され、合金中にナノスケールの微細な格子変調ドメイン（ナノドメイン）が形成す

## 第1章 序論

ることを報告している[23]。ナノドメインは $\{110\}_\beta \langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta$  シャッフリングに対応した構造を有しており、Ti合金の $\beta \rightarrow \alpha''$  MT は $\{110\}_\beta \langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta$  シャッフリングと $\{112\}_\beta \langle 111 \rangle_\beta$  の格子せん断変形によって形成するため、ナノドメインは $\beta$ 相から $\alpha''$ 相への遷移過程の構造であると考えられている[20]。ナノドメインが形成するTi-Nb-O合金では、外力の負荷時にナノドメインの構造が連続的に $\alpha''$ 相の構造に近づき、除荷に伴い構造が戻ることで、応力-ひずみヒステリシスの小さな非線形の擬弾性応答を示す。M. TaharaらはOの侵入によるひずみ場によってシャッフリングのバリエーションが生じ、マルチバリエーションが互いの成長を抑制することでMTが抑制されナノドメインが形成すると考察している[23]。J.G. Niuらは、 $\text{Ti}_6\text{Nb}_2\text{O}$  (約11at.%O)において $\beta$ 相と $\alpha''$ 相の中間の構造が $\{110\}_\beta \langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta$  シャッフリングによって形成することを第一原理計算により示し、Oがナノドメイン領域に濃化している可能性を指摘している[24]。

近年、ゴムメタルと呼ばれるTi-24at.%Nb-(Ta, Nb, V)-(Zr, Hf)-Oで表される $\beta$ 型Ti合金が開発された (Ta: タンタル、Hf: ハフニウム) [25]。ゴムメタルは、高強度、低弾性率、非線形大弾性変形能を有する合金で、インバー特性やエリンバー特性など特異な特性を示す。ゴムメタルにおいてもナノドメインの形成が確認されており、ナノドメイン形成と特性発現の関係が指摘されている[18,26,27]。

一般的にマルテンサイトは冷却によって生じ、昇温によって消失するが、Ti-V-Al合金では823 Kでの焼戻しによって粗大な $\alpha''$ 相が形成し、473 Kでの時効によって $\alpha'' \rightarrow \beta$  逆変態が生じる事が報告されている[28]。同様に、Ti-Fe-Al合金[29,30]、Ti-Nb-Al合金[31]、Ti-Mo-Al合金[32]においても昇温時に生じる特異なMTが確認されている。Ti合金ではOは不可避な不純物であり、これらの合金中にもOが含まれているため[28]、この特異なMT挙動にも固溶Oが関与している可能性がある。

このように、Ti合金へのO添加はMT挙動に影響を与えることが示唆されているほか、 $\omega$ 相の形成[33]や $\alpha''$ 相のスピンーダル分解(SD)挙動[34]にも影響することが示唆されている。1-2-1項で述べたように、OはTi合金に不可避免的に含まれる不純物であり、Oの除去に要する精錬コストがTi合金の高コスト化の要因となっている。また、Oは汎用元素であり、Oの添加はTi合金の力学特性、組織形成に特異な影響を与えるため、Ti合金の低コスト化、新奇な特性を有したTi合金開発の観点からOの積極的な活用が注目されている。しかし、O添加がTi合金に及ぼす影響に関しては不明な点が多く、次世代のTi合金開発に向けて、Ti合金におけるOの役割解明が重要となっている[33]。

## 第1章 序論

### 1-3 マグネシウム

#### 1-3-1 Mg および Mg 合金

Mg は実用金属材料中で最も密度が低く、比強度、制振性、切削性、リサイクル性に優れ、軽量構造材料としてノートパソコンやカメラ、携帯電話の筐体として利用されている。マグネシウムという名称は原料鉱石の生産地マグネシアに由来しているとされており、金属 Mg は 1808 年に H. Davy によって発見された[35]。Mg の大規模・工業的生産はドイツ法（熔融塩電解法）を用いて 1882 年から 1886 年頃から始まった。このように商業的な Mg の生産は Al と同時期に始まっているが、精錬の難しさなどを背景として Mg 産業の成長は Al と比較して遅れた。近年では地球温暖化などの環境問題への関心の高まりから、CO<sub>2</sub>（二酸化炭素）排出量削減のため、輸送機器の軽量化が求められており、Mg 合金の活用が注目されている。Mg の密度は鉄の約 1/4、Ti の 2/5、Al の 2/3 であり、輸送機器用の次世代軽量金属材料としての広範な利用が期待されている[36,37]。

Mg のクラーク数は 8 番目で、地球上に資源として十分に存在しているため、安定的な利用が可能な金属である。しかし、一般的に Mg 合金は化学的に活性の高い金属で、耐食性が低く、燃焼温度も低いため、安全性の観点から実用の範囲が制限されている。近年では、耐食性を向上する研究や難燃性 Mg 合金の開発が進められており、表面被膜や Mg 合金への Al、希土類元素の添加が耐食性改善に、Mg 合金への Ca（カルシウム）の添加が難燃性に寄与することが見出されている[38-40]。一方で、Mg 合金が腐食されやすいことを活かした生体吸収性の生体材料としての利用も提案されている[41]。インプラントや人工歯根、人工関節、ステントなど様々な金属製品が生体治療のため体内に埋め込まれる。人工歯根や人工関節などは、生涯体内にて所定の機能を代替することを求められるが、一方で生体治療用の金属製品の中には、周囲の生体組織の再生に合わせて体外への摘出が必要となるものもある。外科的な摘出は患者の負担となるため、生体組織の再生に合わせて自発的に溶出し生体に吸収される材料の開発が進められている。Mg は生体必須元素であり、体内中の金属元素では 4 番目に多い金属元素であるため、溶出に伴って生体に悪影響を及ぼすリスクが低く、Mg-Ca 合金や Mg-Zn（亜鉛）合金が生体吸収性材料として開発されている。また、難燃性 Mg 合金としては LPSO 型 Mg 合金も注目されている[42]。LPSO 型 Mg 合金は Mg-M-RE（M: 金属元素、RE: 希土類元素）系の合金で、強化相として長周期積層（LPSO）構造を有した LPSO 相が材料中

## 第1章 序論

に分散することで、難燃性、高強度、高耐熱性を達成している。

Mg合金の主たる構成相の結晶構造はhcpであり、結晶構造に由来した塑性異方性を有しているため、一般的にMg合金の加工性はfcc（面心立方）構造を有するAlなどに比べて低く、工業的な利用上の課題となっている。Mg合金の塑性変形機構にはすべり変形と双晶変形があり、底面すべり $\{0001\}\langle\bar{1}210\rangle$ 、柱面すべり $\{10\bar{1}0\}\langle\bar{1}210\rangle$ 、一次錐面すべり $\{10\bar{1}1\}\langle\bar{1}210\rangle$ 、二次錐面すべり $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ 、 $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶（引張双晶）、 $\{10\bar{1}1\}\langle\bar{1}012\rangle$ 双晶（圧縮双晶）がMg合金の主な塑性変形機構として知られている[43]。室温では引張双晶を除いた非底面塑性変形機構のCRSS（臨界分解せん断応力）が底面すべりのCRSS（約0.5 MPa）の100倍程度であり、非底面すべりの活動性は室温では非常に低い[44]。それゆえ、室温では塑性変形にあたり活動する塑性変形機構が限定され、von Misesの条件[45]を満たすことができないため塑性変形能が低い。なお、非底面すべりのCRSSは昇温によって大幅に低下し、約473 K以上では種々の変形機構が活動する[44]。Mg合金の加工性の改善にはLi（リチウム）、Sc（スカンジウム）やY、Nd（ネオジウム）の添加が有効である。Li[46]あるいはSc[47-50]を添加したMg合金では結晶構造がbcc（体心立方構造）に変化することで結晶の対称性が向上し、異方性が低減する。一方で、Y[51,52]やNd[53]の添加は各すべり系のCRSSに寄与し、底面すべりと非底面すべりのCRSSの差が低減することで塑性変形の異方性が改善する。

前述のとおり、Mg合金ではすべり変形だけでなく変形誘起双晶も塑性変形機構として活動する。 $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶による格子変形の模式図をFig. 1-3-1(a)に示す。幾何学的な関係から純Mgの $c/a$ （=1.624）を考えると、 $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶変形によって、変形前の $c$ 軸方向に6.5%の伸張ひずみが生じるため、 $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 双晶は $c$ 軸方向に引張の加工を施した場合に形成しやすく、 $c$ 軸引張双晶あるいは単に引張双晶と呼ばれている。また、引張双晶では双晶変形によって柱面法線方向に6.5%の圧縮のひずみが生じるため、柱面法線方向に対して圧縮加工を施した場合にも引張双晶は形成する。引張双晶では双晶変態前後の $c$ 軸は $86.3^\circ$ （ $=\theta_1$ ）の傾斜を示し、引張双晶はこのミスオリエンテーション角度で特徴づけられる。同様に圧縮双晶による格子変形の模式図をFig. 1-3-1(b)に示す。圧縮双晶では双晶変形前の $c$ 軸方向に圧縮のひずみが生じるため、 $c$ 軸方向に圧縮の加工を施した場合に形成しやすい双晶である。圧縮双晶では双晶変形前後の $c$ 軸のなす角は $56.1^\circ$ （ $=\theta_2$ ）となる。引張双晶変形と圧縮双晶変形の両方が同一の領域で生じた場合は、二重双晶と呼ばれ幾何学的に $37.6^\circ$ のミスオリエンテーション角度を有する。このように各双晶境界は双晶変形の種類に応じたミスオリエンテーション

## 第1章 序論

角度を有しており、実験的に観察される双晶境界では EBSD（電子線後方散乱回折）法などの手法によって結晶配向を調べることで、いずれの双晶が形成しているかを調べることができる。

### 1-3-2 圧延集合組織

Mg 合金圧延材では底面集合組織が形成し、二次加工性が悪いことが工業的な利用を妨げる要因となっている。純 Mg は Fe（鉄）や Ti とは異なり固相構造相転移を示さず、Mg-Li 系合金や Mg-Sc 系合金など一部の合金を除き、Mg 合金の基本的な構成相は hcp 相（ $\alpha$ -Mg）であり、化合物や GP（Guinier-Preston）ゾーンが材料中に分散している。1-3-1 項で述べたように、 $\alpha$ -Mg は異方性が大きく各結晶粒の結晶配向性がマクロな材料特性を大きく変化させるため、集合組織が重要となる。Mg 合金の  $c/a$  は理想的な hcp 構造の  $c/a$  に近く、圧延加工を施すと ND（板厚方向）に  $c$  軸が配向した底面集合組織が形成する[54,55]。このため、圧延材では hcp 構造による塑性異方性が顕著であり、二次加工性が悪い[56]。

板材の成形性を調査する試験としては、主に深絞り試験と張出し成形試験が知られている[57]。深絞り試験では、フランジ部からの流入により板材に圧縮の変形が生じる。一方で張出し成形試験では、試験中にフランジ部からの流入が無く板材に引張の変形が生じる。張出し成形試験としては、エリクセン試験がよく用いられている。エリクセン試験ではしわ押さえ力一定の条件で、パンチを一定速度で板材に押し当て、板材にクラックが貫通するまでの張出し高さ（エリクセン値）を測定する。エリクセン値は材料の延性や板厚方向の減肉能に関係しており、 $n$  値の増加ならびに  $r$  値の減少によってエリクセン値は増加する傾向がある。Mg 合金の圧延材についても、深絞り試験やエリクセン試験による成形性の評価が実施されている。

Mg 合金圧延材の成形性改善には底面集合組織を改質し、集合組織を弱化することが有効であり、Mg 合金圧延材の集合組織改質には特定元素の添加と機械加工プロセスの最適化の2種類のアプローチが有効であることが示されている。特定元素の添加については、Mg-Zn 合金に RE[58-63]や Ca[64,65]を添加すると集合組織の極が TD（板幅方向）に傾斜し集合組織強度が低下することが報告されている。一方で、機械加工プロセスについては異周速圧延[66]、温間圧延[67]、熱間圧延[68-70]、曲げ加工[71-74]によって、

# 第1章 序論

集合組織が改質し成形性が改善することが報告されている。

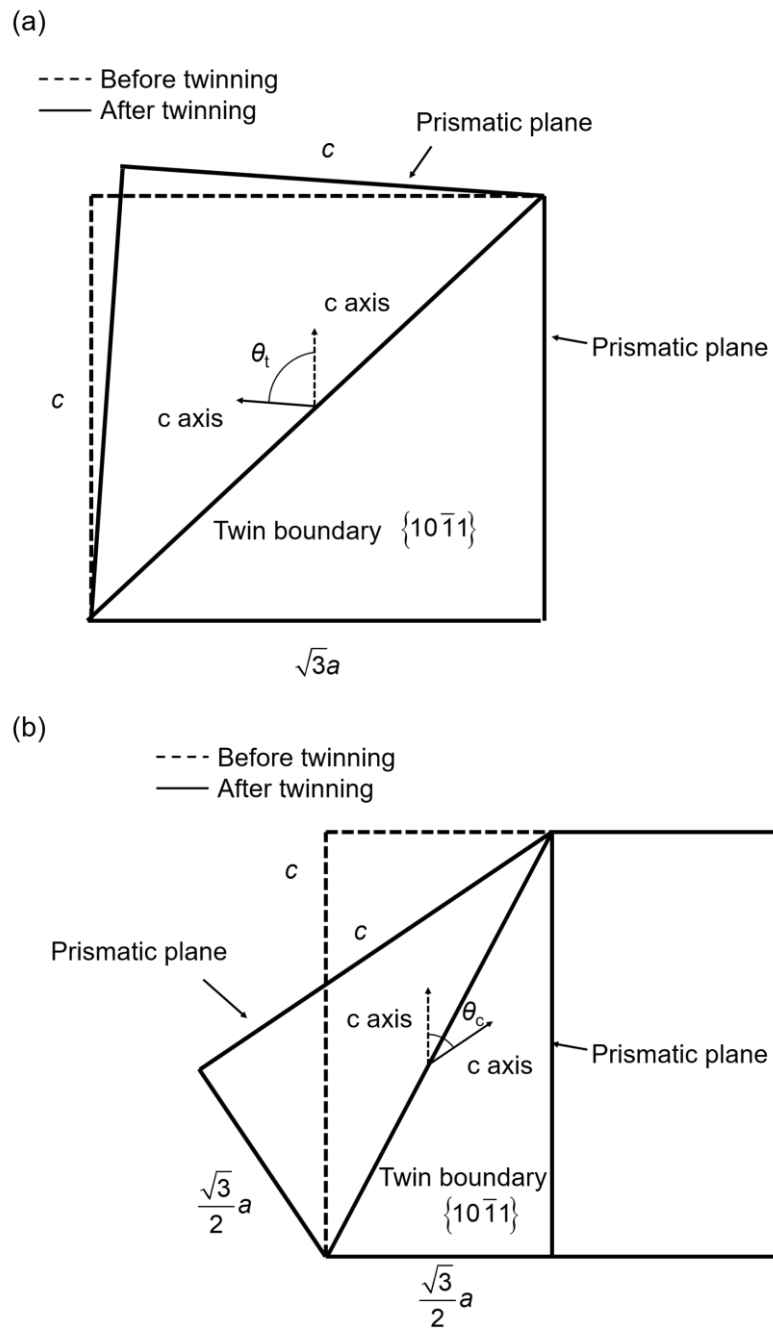


Fig. 1-3-1 Schematic illustration of twinning in Mg alloys. (a): Tensile twin and (b): Compression twin.



## 第1章 序論

### 1-4 本論文の構成

本論文では、2種類の金属材料（Ti合金とMg合金）に関する計算ならびに実験的な研究によって得られた結果を示す。3章と4章がTi合金に関する研究、5章と6章がMg合金に関する研究である。2章では、研究に使用した計算理論について説明する。前述のとおり、Ti-Nb-O合金ではナノスケールの微細構造が形成し、特異な力学特性が発現する。本論文では、ナノドメインのサイズに注目し、微細組織の形成要因として、スピノーダル分解により形成するナノスケールの濃度変調構造に着眼した。3章ではTi-Nb-O合金のナノドメイン形成に関して、 $\beta$ 相相分離がかかわる拡散・変位型のナノドメイン形成プロセスを提案し、フェーズフィールド法によって解析を行った結果を示す。4章では、侵入型元素の添加によって誘起される $\beta$ -Ti合金の相分離に注目し、 $\beta$ 相相分離挙動をフェーズフィールド法で解析した結果を示す。Mg-Zn-Ca合金では、Caの添加により底面集合組織が弱化され、成形性が改善することが報告されている。Mg-Zn-Ca合金における、底面集合組織の弱化メカニズムの詳細は未解明であり、双晶形成や粒界偏析が底面集合組織の弱化に関与していることが指摘されている。5章ではMg-Zn-Ca合金に対して粒界偏析計算を行い、集合組織強度や成形性と粒界偏析の関係を調査した結果を示す。6章では、底面集合組織を弱化したMg合金に対する曲げ引張加工が、成形性ならびに集合組織の改質に与える影響について報告する。最後に7章にて、一連の研究結果に対するまとめを示す。

## 第1章 序論

### 1-5 参考文献

- [1] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne: First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 2717–2744.
- [2] S. Yip: Handbook of materials modeling, Springer, Dordrecht, 2005.
- [3] 小山敏幸: 材料設計計算工学 計算組織学編 フェーズフィールド法による組織形成解析, 内田老鶴圃, 2011.
- [4] 高木知弘, 山中晃徳: フェーズフィールド法 数値シミュレーションによる材料組織設計, 養賢堂, 2012.
- [5] 小山敏幸, 高木知弘: フェーズフィールド法入門, 丸善出版, 2013.
- [6] M. Zhu, S. Pan, D. Sun, H. Zhao: Numerical Simulation of Microstructure Evolution During Alloy Solidification by Using Cellular Automaton Method, *ISIJ Int.* 50 (2010) 1851–1858.
- [7] S.R. Chang, J.M. Kim, C.P. Hong: Numerical Simulation of Microstructure Evolution of Al Alloys in Centrifugal Casting., *ISIJ Int.* 41 (2001) 738–747.
- [8] M.P. Anderson, D.J. Srolovitz, G.S. Grest, P.S. Sahni: Computer simulation of grain growth—I. Kinetics, *Acta Metall.* 32 (1984) 783–791.
- [9] J. Fish, T. Belytschko: 有限要素法, 丸善, 2008.
- [10] 淡路敏之, 蒲地政文, 池田元美, 石川洋一: データ同化, 京都大学学術出版会, 2009.
- [11] S. Ito, H. Nagao, T. Kasuya, J. Inoue: Grain growth prediction based on data assimilation by implementing 4DVar on multi-phase-field model, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 18 (2017) 857–869.
- [12] 村田晃伸, 高橋利和, 藤井康正: 未来の地球の姿を映し出す地球シミュレータ, 電気学会誌. 123 (2003) 264–267.
- [13] Y. Taira: Current Status and Future Prospect of High-End Systems, *J. Japan Inst. Electron. Packag.* 17 (2014) 263–269.
- [14] Y. Sugito: Keywords you should know. GPGPU, *J. Inst. Image Inf. Telev. Eng.* 69 (2015) 566–568.
- [15] T. Yasuda: History, application and future technology of titanium., *DENKI-SEIKO[ELECTRIC Furn. STEEL].* 60 (1989) 147–152.
- [16] T.H. Okabe: Smelting, Refining, and Recycling of Titanium, *Mater. Japan.* 58 (2019) 176–180.
- [17] H. Fujii, K. Takahashi, K. Mori, A. Kawakami, T. Kunieda, H. Otsuka: Titanium and Its Alloys Using Non-rare Common Elements as Alloying Ones, *Mater. Japan.* 48 (2009)

## 第 1 章 序論

- 547–554.
- [18] S. Miyazaki: Basic Research and Development of Shape Memory Alloys, *Mater. Japan.* 53 (2014) 197–208.
- [19] Y. Murakami: Phase Transformation and Heat Treatment in Titanium Alloys, *Tetsu-to-Hagane.* 73 (1987) 420–426.
- [20] H.Y. Kim: Martensitic Transformation of Ti-base Alloys, *Mater. Japan.* 53 (2014) 11–17.
- [21] Z. Liu, G. Welsch: Effects of oxygen and heat treatment on the mechanical properties of alpha and beta titanium alloys, *Metall. Trans. A.* 19 (1988) 527–542.
- [22] S. Kawano, S. Kobayashi, S. Okano: Effect of Oxygen Addition on the Formation of  $\alpha''$  Martensite and Athermal  $\omega$  in Ti–Nb Alloys, *Mater. Trans.* 60 (2019) 1842–1849.
- [23] M. Tahara, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki: Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added  $\beta$ -Ti alloys, *Acta Mater.* 59 (2011) 6208–6218.
- [24] J.G. Niu, W.T. Geng: Oxygen-induced lattice distortion in  $\beta$ -Ti 3 Nb and its suppression effect on  $\beta$  to  $\alpha''$  transformation, *Acta Mater.* 81 (2014) 194–203.
- [25] T. Saito: Multifunctional Alloys Obtained via a Dislocation-Free Plastic Deformation Mechanism, *Science (80-. ).* 300 (2003) 464–467.
- [26] L.S. Wei, H.Y. Kim, S. Miyazaki: Effects of oxygen concentration and phase stability on nano-domain structure and thermal expansion behavior of Ti–Nb–Zr–Ta–O alloys, *Acta Mater.* 100 (2015) 313–322.
- [27] H.Y. Kim, L. Wei, S. Kobayashi, M. Tahara, S. Miyazaki: Nanodomain structure and its effect on abnormal thermal expansion behavior of a Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O alloy, *Acta Mater.* 61 (2013) 4874–4886.
- [28] Y. Takemoto, M. Tsunekawa, Y. Manabe, S. Itano, Y. Muraoka: Martensitic Transformation Induced in Ti–15V–7Al Alloy at Low and High Temperatures, *Mater. Trans.* 59 (2018) 1560–1566.
- [29] Y. Takemoto, K. Fujii, S. Nakastuka, T. Senuma: Peculiar Transformation Behavior and Microstructure Evolution with Tempering of Ti-4Fe-7Al Alloy, *J. Japan Inst. Met. Mater.* 77 (2013) 368–374.
- [30] Y. Takemoto, M. Ochi, T. Senuma, J. Takada, I. Shimizu, K. Matsugi: Unprecedented Phenomena with Tempering of Ti-4Fe-7Al Alloy, *J. Japan Inst. Met.* 76 (2012) 449–455.
- [31] M. Ijiri, Y. Tomita, T. Ishikawa, K. Kadowaki, Y. Takemoto: Influence of Nb Content of Ti- $x$ Nb-7Al Alloys on  $\beta \rightarrow \alpha''$  Transformation with Tempering, *J. Japan Inst. Met.* 81 (2017) 345–351.
- [32] M. Ijiri, Y. Takemoto: Phase Transformation Behavior of Ti-10Mo-7Al Alloy with Heat

## 第1章 序論

- Treatment, *J. Japan Inst. Met.* 79 (2015) 468–473.
- [33] M. Niinomi: Creation of Functionality by Ubiquitous Elements in Titanium Alloys, *J. Japan Inst. Met.* 75 (2011) 21–28.
- [34] S. Saeki, S. Kobayashi, S. Okano: Effect of Oxygen Addition on the Spinodal Decomposition and Hardness of Ti-4at%Mo Alloy, *J. Japan Inst. Met. Mater.* 82 (2018) 197–203.
- [35] K. Terashima: Special Issue/Surface Treatment of Magnesium Alloys. A History of Magnesium., *J. Surf. Finish. Soc. Japan.* 44 (1993) 903–911.
- [36] 金属なんでもランキング No. 2 密度, *Mater. Japan.* 58 (2019) 173–173.
- [37] D. Ando: 金属素描 No. 6 マグネシウム(Magnesium), *Mater. Japan.* 58 (2019) 593–593.
- [38] I. Nakatsugawa: Magnesium Alloy-The Ultra-Light Metallic Materials in the 21 Century. Corrosion and Surface Treatment of Magnesium Alloys., *Mater. Japan.* 38 (1999) 291–293.
- [39] Y. Kojima: Project of Platform Science and Technology for Advanced Magnesium Alloys, *Mater. Trans.* 42 (2001) 1154–1159.
- [40] M. Sakamoto: History of the flame-retardant magnesium alloy, *J. Japan Inst. Light Met.* 66 (2016) 240–245.
- [41] A. Yamamoto: Biomedical application of magnesium alloys, *J. Japan Inst. Light Met.* 58 (2008) 570–576.
- [42] Y. Kawamura: Material Characteristics and Future Perspective on LPSO-type Magnesium Alloys, *Mater. Japan.* 54 (2015) 44–49.
- [43] T. Mineta: Mechanical Properties of Mg Alloys Composed of HCP or BCC Phase, *Mater. Japan.* 59 (2020) 305–312.
- [44] H. Yoshinaga: Crystal plasticity of magnesium, *J. Japan Inst. Light Met.* 59 (2009) 450–457.
- [45] R. V. Mises: Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen, *ZAMM - Zeitschrift Für Angew. Math. Und Mech.* 8 (1928) 161–185.
- [46] R. NINOMIYA, K. MIYAKE: A study of superlight and superplastic Mg-Li based alloys, *J. Japan Inst. Light Met.* 51 (2001) 509–513.
- [47] Y. Ogawa, D. Ando, Y. Sutou, J. Koike: A lightweight shape-memory magnesium alloy, *Science (80-. ).* 353 (2016) 368–370.
- [48] K. Yamagishi, D. Ando, Y. Sutou, Y. Ogawa: Texture Formation through Thermomechanical Treatment and Its Effect on Superelasticity in Mg-Sc Shape Memory Alloy, *J. Japan Inst. Met. Mater.* 84 (2020) 253–259.
- [49] H. Okamoto: Mg-Sc (Magnesium-Scandium), *J. Phase Equilibria Diffus.* 30 (2009)

## 第1章 序論

- 660–661.
- [50] Y. Ogawa, D. Ando, Y. Sutou, J. Koike: Aging Effect of Mg-Sc Alloy with alpha+beta Two-Phase Microstructure, *J. Japan Inst. Met.* 80 (2016) 171–175.
- [51] S. Miura, S. Imagawa, T. Toyoda, K. Ohkubo, T. Mohri: Effect of rare-earth elements Y and Dy on the deformation behavior of Mg alloy single crystals, *Mater. Trans.* 49 (2008) 952–956.
- [52] T. Mineta, S. Miura, T. Mukai, M. Ueda, T. Mohri: Pure-Shear Test for Investigation of Non-Basal Slip System Operation of Mg Alloy Single Crystal with and without Y, *J. Japan Inst. Met. Mater.* 77 (2013) 466–472.
- [53] G. Liu, J. Zhang, G. Xi, R. Zuo, S. Liu: Designing Mg alloys with high ductility: Reducing the strength discrepancies between soft deformation modes and hard deformation modes, *Acta Mater.* 141 (2017) 1–9.
- [54] Y.N. Wang, J.C. Huang: Texture analysis in hexagonal materials, *Mater. Chem. Phys.* 81 (2003) 11–26.
- [55] T. MURAKAMI: Texture in magnesium wrought alloy, *J. Japan Inst. Light Met.* 52 (2002) 536–540.
- [56] Y. Chino, X. Huang, K. Suzuki: Development of Room Temperature Formability of Rolled Magnesium Alloy Sheets by Texture Control, *J. Japan Inst. Met.* 81 (2017) 49–54.
- [57] 長田修次, 柳本潤: 基礎からわかる塑性加工, コロナ社, 2010.
- [58] Y. Chino, K. Sassa, M. Mabuchi: Texture and Stretch Formability of Mg-1.5 mass%Zn-0.2 mass%Ce Alloy Rolled at Different Rolling Temperatures, *Mater. Trans.* 49 (2008) 2916–2918.
- [59] Y. Chino, X. Huang, K. Suzuki, M. Yuasa, M. Mabuchi: Texture Formation and Room-Temperature Formability of Rolled Mg-Zn-Ce Alloys, *Mater. Trans.* 55 (2014) 1190–1195.
- [60] J. Bohlen, M.R. Nürnberg, J.W. Senn, D. Letzig, S.R. Agnew: The texture and anisotropy of magnesium–zinc–rare earth alloy sheets, *Acta Mater.* 55 (2007) 2101–2112.
- [61] L. Mackenzie, M. Pekguleryuz: The recrystallization and texture of magnesium–zinc–cerium alloys, *Scr. Mater.* 59 (2008) 665–668.
- [62] Y. Chino, K. Sassa, M. Mabuchi: Texture and stretch formability of a rolled Mg–Zn alloy containing dilute content of Y, *Mater. Sci. Eng. A.* 513–514 (2009) 394–400.
- [63] K. Hantzsche, J. Wendt, K.U. Kainer, J. Bohlen, D. Letzig: Mg sheet: the effect of process parameters and alloy composition on texture and mechanical properties, *JOM.* 61 (2009) 38–42.

## 第 1 章 序論

- [64] Y. Chino, X. Huang, K. Suzuki, M. Mabuchi: Enhancement of Stretch Formability at Room Temperature by Addition of Ca in Mg-Zn Alloy, *Mater. Trans.* 51 (2010) 818–821.
- [65] D.-W. Kim, B.-C. Suh, M.-S. Shim, J.H. Bae, D.H. Kim, N.J. Kim: Texture Evolution in Mg-Zn-Ca Alloy Sheets, *Metall. Mater. Trans. A.* 44 (2013) 2950–2961.
- [66] X. Huang, K. Suzuki, A. Watazu, I. Shigematsu, N. Saito: Improvement of formability of Mg–Al–Zn alloy sheet at low temperatures using differential speed rolling, *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 263–268.
- [67] T. Nakata, C. Xu, H. Ohashi, Y. Yoshida, K. Yoshida, S. Kamado: New Mg–Al based alloy sheet with good room-temperature stretch formability and tensile properties, *Scr. Mater.* 180 (2020) 16–22.
- [68] X. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, M. Mabuchi: Improvement of stretch formability of Mg–3Al–1Zn alloy sheet by high temperature rolling at finishing pass, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7579–7584.
- [69] X. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, M. Mabuchi: Influence of initial texture on rolling and annealing textures of Mg–3Al–1Zn alloy sheets processed by high temperature rolling, *J. Alloys Compd.* 537 (2012) 80–86.
- [70] X. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, M. Mabuchi: Influence of rolling temperature on static recrystallization behavior of AZ31 magnesium alloy, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 4561–4567.
- [71] Y. Sunaga, Y. Tanaka, M. Asakawa, M. Katoh, M. Kobayashi: Effect of twin formation by repetitive bending on texture of AZ61 magnesium alloy sheet and improvement of formability, *J. Japan Inst. Light Met.* 59 (2009) 655–658.
- [72] T. Sakai: Change of crystallographic orientation and micromechanical properties during bending deformation in an AZ31 Mg-based alloy, *J. Japan Inst. Light Met.* 55 (2005) 414–415.
- [73] H. Zhang, G. Huang, D. Kong, G. Sang, B. Song: Influence of initial texture on formability of AZ31B magnesium alloy sheets at different temperatures, *J. Mater. Process. Technol.* 211 (2011) 1575–1580.
- [74] M. Habibnejad-Korayem, M.K. Jain, R.K. Mishra: Microstructure modification and bendability improvement of AZ31 magnesium sheet by bending-unbending and annealing process, *Mater. Sci. Eng. A.* 648 (2015) 371–384.

# 第2章 計算理論

## 2-1 CALPHAD 法

### 2-1-1 はじめに

多くの金属材料は複数の相によって構成され、その空間分布によって様々な材料組織が形成するため、材料開発において構成相についての知見は重要である。平衡相は温度、圧力、合金組成によって変化し、それらの情報は状態図としてまとめられている。状態図をよく観察することによって、各相の組成や相分率の情報を得ることができるだけでなく、プロセスを考慮して形成する組織形態もある程度予測することができる。このように、状態図から材料組織デザインに関しての指針を得ることができるため、状態図は「合金の地図」と称されている[1]。前述のとおり、合金の構成相は温度や合金組成によって変化するため、多元系合金では自由度が大きく、組み合わせ数の増大を反映して多元系合金では状態図の種類が膨大になる。近年では膨大な状態図へのアクセスを容易にし、かつ最新の情報を反映できるように、状態図のオンラインデータベースが整備されている。

CALPAHD (Calculation phase diagram) 法[2,3]は状態図を計算によって求めるための手法である。平衡状態図の裏側には各相固有のエネルギーがあり、系全体のエネルギー最小化を考えると、平衡組成が各エネルギー曲線に対する接線の交点として与えられる(一般に平衡接線則と呼ばれる)。CALPAHD 法では各相のエネルギーを温度、組成(および圧力)に対して展開し、実験状態図を再現できるようにその係数を決定することで、各相のエネルギーを求め状態図を計算する。各エネルギー係数は TDB ファイルなどとしてまとめられており、状態図計算ソフトウェア (Pandata や ThermoCalc、CatCalc) などを利用することによって、所定の状態図を容易に計算することができる。また、CALPHAD 法では熱力学パラメータに基づいて各相のエネルギーを計算することができるため、後述するフェーズフィールド法などにおいて化学的なエネルギーの計算に CALPHAD 法ならびに熱力学パラメータを利用することができる。

## 第2章 計算理論

### 2-1-2 溶体相モデル

各相のエネルギー一定式化モデルの中で最も基本的なモデルである溶体相モデルについて説明する。A-B 二元系合金において相  $P$  のエネルギー  $G^P$  は、溶体相モデルでは、

$$G^P(c_B, T) = \sum_{i=A, B} G_i^P(T) c_i + RT \left( \sum_{i=A, B} c_i \ln(c_i) \right) + G_{\text{ex}}^P(c_B, T), \quad (2-1-1)$$

にて与えられる。ここで、 $c_X$  は成分  $X$  ( $X=A, B$ ) の濃度、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $G_X^P$  は純  $X$  ( $X=A, B$ ) における相  $P$  のエネルギーであり、 $c_A$  は以下の式で与えられる。

$$c_A = 1 - c_B. \quad (2-1-2)$$

Eq. (2-1-1)の第1項は各成分の純物質のエネルギーの重み付け平均の項、第2項は混合エントロピー項、 $G_{\text{ex}}^P$  は混合によるエネルギー過剰項である。異種原子間の相互作用がない理想溶体では  $G_{\text{ex}}^P = 0$  となり、第1項と第2項によって  $G^P$  が与えられる。通常 of 金属では異種原子間で相互作用が働くため、 $G_{\text{ex}}^P$  は R-K (Redlich-Kister) 級数展開によって、

$$G_{\text{ex}}^P(c_B, T) = c_A c_B \sum_{i=0}^{(i)} L_{A,B}^P(T) (c_A - c_B)^i, \quad (2-1-3)$$

と与えられる。ここで、 ${}^{(i)}L_{A,B}^P$  は相互作用パラメータであり、 $G_i^P(T)$  ならびに  ${}^{(i)}L_{A,B}^P(T)$  は温度に関する関数として求められ、熱力学パラメータとしてデータベースに収録されている。三元系合金においては、二成分間の相互作用の他に三成分間の相互作用の項が  $G_{\text{ex}}^P$  に導入され、多元系合金ではより多成分間の相互作用項が追加される。また、磁性を有するような系では  $G_{\text{ex}}^P$  として磁気過剰エネルギーも考慮される。

### 2-1-3 副格子モデル

原子が優先占有サイトを持つような場合、原子が入るサイトをいくつかの格子に分割



## 第2章 計算理論

した副格子モデルによってエネルギーが評価される場合がある。このモデルによって、規則相、化合物、置換型元素と侵入型元素などを記述することができる。ここでは、置換型元素 A, B と侵入型元素 C から成るような系についての二副格子モデルについて説明する。を副格子モデルを用いてある相  $P(A, B)_p(C, Va)_q$  と記述する (Va は空孔を表している)。ここで、 $p, q$  は置換サイト、侵入サイトのサイト数であり、置換型原子 1 mol あたりの相  $P$  のエネルギー  $G^P$  は、

$$G^P = \frac{1}{p} \left( \sum_{i=A, B} \sum_{j=C, Va} G_{i,j}^P y_i y_j + RT \left( p \sum_{i=A, B} y_i \ln y_i + q \sum_{j=C, Va} y_j \ln y_j \right) + G_{ex}^P \right), \quad (2-1-4)$$

$$G_{ex}^P = y_A y_B \sum_{j=C, Va} y_j \sum_{k=0}^{(k)} L_{A,B;j}^P (y_A - y_B)^k + y_C y_{Va} \sum_{i=A, B} y_i \sum_{k=0}^{(k)} L_{i;C, Va}^P (y_C - y_{Va})^k, \quad (2-1-5)$$

にて与えられる。 $G_{X_1;X_2}^P$  は第1副格子が  $X_1$  ( $X_1 = A, B$ ) で、第2副格子が  $X_2$  ( $X_2 = C, Va$ ) にて占有された時のエネルギー、 ${}^{(k)}L_{X_1;C, Va}$  は第1副格子が  $X_1$  ( $X_1 = A, B$ ) で占有された時の C と Va の相互作用パラメータ、 ${}^{(k)}L_{A,B;X_2}$  は第2副格子が  $X_2$  ( $X_2 = C, Va$ ) で占有されたときの A と B の相互作用パラメータである。 $y_{X_1}$ ,  $y_{X_2}$  は  $X_1$  ( $X_1 = A, B$ ),  $X_2$  ( $X_2 = C, Va$ ) に関する副格子濃度であり、 $X$  ( $X = A, B, C$ ) の濃度  $c_X$  によって以下の式で与えられる。

$$y_{X_1} = \frac{c_{X_1}}{1 - c_C}, \quad (2-1-6)$$

$$y_C = \frac{p}{q} \frac{c_C}{1 - c_C}, \quad (2-1-7)$$

$$y_{Va} = 1 - y_C. \quad (2-1-8)$$

副格子モデルの他にも、イオン溶体モデルや会合溶液モデルなど CALPHAD 法では様々なエネルギーモデルがその性質に合わせて用いられており、実験データや第一原理計算に基づいて熱力学パラメータがアセスメントされている[2,3]。

## 第2章 計算理論

### 2-2 マイクロメカニクス

#### 2-2-1 はじめに

実用材料は複雑な材料組織によって構成されるため、材料内の弾性場は不均一となる。マイクロメカニクス[4]はこのような微視的な不均一弾性場を解析する手法である。マイクロメカニクスでは局所的な弾性場を取り扱うことができるため、次節のフェーズフィールド法との相性がよく、組織変化に伴う弾性ひずみエネルギーの算出にフェーズフィールド微視的弾性論[5]として利用されている。

#### 2-2-2 弾性ひずみエネルギー

位置  $\mathbf{r}$  における局所的な弾性ひずみエネルギー  $E_{\text{str}}^l$  と系全体の弾性ひずみエネルギー  $E_{\text{str}}$  は、

$$E_{\text{str}}^l(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} C_{ijkl}(\mathbf{r}) \varepsilon_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{r}) \varepsilon_{kl}^{\text{el}}(\mathbf{r}), \quad (2-2-1)$$

$$E_{\text{str}} = \int E_{\text{str}}^l(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \frac{1}{2} C_{ijkl}(\mathbf{r}) \varepsilon_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{r}) \varepsilon_{kl}^{\text{el}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2-2-2)$$

にて与えられる。ここで、 $C_{ijkl}$  は弾性定数、 $\varepsilon_{ij}^{\text{el}}$  は弾性ひずみである。また Eqs. (2-2-1), (2-2-2) の表現には Einstein の総和則を用いている。 $C_{ijkl}$  が  $\mathbf{r}$  によらず一定である場合は弾性均質問題、 $C_{ijkl}$  が  $\mathbf{r}$  によって変化する場合は弾性不均質問題と呼ばれている。ここでは簡単のため弾性均質問題を取り扱い、 $C_{ijkl}$  は  $\mathbf{r}$  によらず一定であるとする。マイクロメカニクスでは、材料中に生じるひずみとして弾性ひずみ  $\varepsilon_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{r})$  と非弾性的なひずみ  $\varepsilon_{ij}^0$  (eigen ひずみ) を考えることにより、

$$\varepsilon_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}), \quad (2-2-3)$$

と記述する。 $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$  は全ひずみとよばれ、 $\mathbf{r}$  において実際に生じているひずみ量である。

## 第2章 計算理論

$\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$  は eigen ひずみと呼ばれ、ある変化が生じた場合に一切の弾性拘束が存在しない条件で生じる非弾性ひずみであり、生じた変化に対して固有の値となる。さらに、 $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$  はその空間平均  $\bar{\varepsilon}_{ij}$  と、 $\bar{\varepsilon}_{ij}$  からのずれ  $\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$  に分けて、

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \bar{\varepsilon}_{ij} + \delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}), \quad (2-2-4)$$

$$\bar{\varepsilon}_{ij} = \frac{\int \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int d\mathbf{r}}, \quad (2-2-5)$$

$$\int \delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (2-2-6)$$

と記述することができる。 $\bar{\varepsilon}_{ij}$  と  $\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$  はそれぞれ均一ひずみ、変動ひずみとよばれ、これらを用いて、Eq. (2-2-1)は以下の式に改められる。

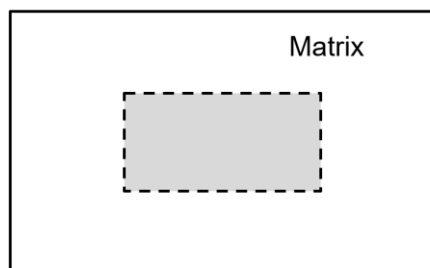
$$E_{\text{str}}^l(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{ij} + \delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \} \{ \bar{\varepsilon}_{kl} + \delta\varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \}. \quad (2-2-7)$$

### 2-2-3 Eshelby サイクル

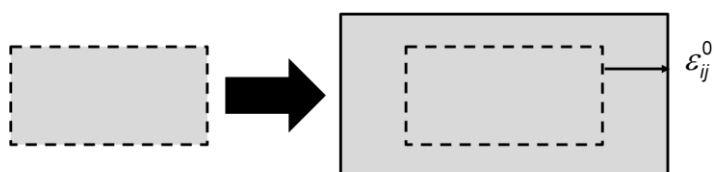
$\varepsilon_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{r})$ 、 $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ 、 $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$  の関係を Eshelby サイクルに基づき説明する。Fig. 2-2-1 に Eshelby サイクルの模式図を示した。均一な母相中の破線で囲まれた部分にて相変態が生じるとする。相変態に伴い格子定数が変化するため、相変態によってひずみが発生する。破線領域のみを取り出し弾性拘束のない状態に変態を考えた場合のひずみが  $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$  である。 $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$  はその定義から周囲の状況の影響を受けないため、変態に対して固有のひずみ量となる。母相に囲まれた状況で一部の領域のみが変態を生じる場合、母相による弾性拘束によって、実際に生じるひずみ  $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$  は Fig. 2-2-1 のように  $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$  とは異なる値となる。この  $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$  と  $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$  の差は弾性的な変形によって生じているので、 $\varepsilon_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{r})$  は  $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$  にて与えられる。

## 第 2 章 計算理論

Initial condition



Phase transformation in free boundary



Elastic restraint

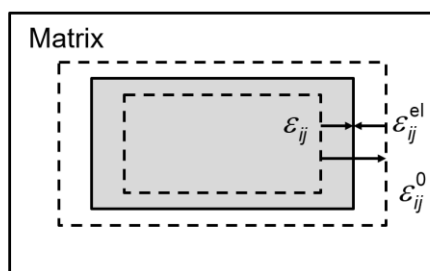


Fig. 2-2-1 Schematic illustration of Eshelby cycle.

## 第2章 計算理論

### 2-2-4 均一ひずみ

均一ひずみ  $\bar{\varepsilon}_{ij}$  の設定は計算モデルの境界条件と関係している。固定境界を考える場合には材料全体のマクロなひずみは設定された外部ひずみ  $\varepsilon_{ij}^{a0}$  によって決定されるので、

$$\bar{\varepsilon}_{ij} = \varepsilon_{ij}^{a0}, \quad (2-2-8)$$

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{ij}^{a0} + \delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}), \quad (2-2-9)$$

となる。一方で、一定の外部応力  $\sigma_{ij}^a$  が作用している状態において自由境界を考えると、系のギブスエネルギーが最小になるように  $\bar{\varepsilon}_{ij}$  が決定される。 $E_{\text{str}}$  は熱力学的にはヘルムホルツエネルギーであるため、 $E_{\text{str}}$  をギブスエネルギー  $G_{\text{str}}$  にルジャンドル変換すると、 $\bar{\varepsilon}_{ij}$  は以下の式で与えられる。

$$G_{\text{str}} = E_{\text{str}} - \sigma_{ij}^a \bar{\varepsilon}_{ij} \int d\mathbf{r}, \quad (2-2-10)$$

$$\frac{\partial G_{\text{str}}}{\partial \bar{\varepsilon}_{ij}} = 0. \quad (2-2-11)$$

Eq. (2-2-2) を  $\bar{\varepsilon}_{ij}$  に対して展開すると、

$$E_{\text{str}} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{ij} \bar{\varepsilon}_{kl} \int d\mathbf{r} + C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{ij} \int \{ \delta\varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} d\mathbf{r} \\ + \int \frac{1}{2} C_{ijkl} \{ \delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \} \{ \delta\varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} d\mathbf{r} \end{array} \right\}, \quad (2-2-12)$$

が得られるので、Eq. (2-2-11)を計算すると以下の式で  $\bar{\varepsilon}_{ij}$  が与えられる。

$$\frac{\partial G_{\text{str}}}{\partial \bar{\varepsilon}_{ij}} = C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{kl} \left( \int d\mathbf{r} \right) - C_{ijkl} \left( \int \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \varepsilon_{kl}^a \int d\mathbf{r} \right), \quad (2-2-13)$$

## 第2章 計算理論

$$\bar{\varepsilon}_{ij} = \bar{\varepsilon}_{ij}^0 + \varepsilon_{ij}^a, \quad (2-2-14)$$

$$\sigma_{ij}^a = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^a, \quad (2-2-15)$$

$$\bar{\varepsilon}_{ij}^0 = \frac{\int \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int d\mathbf{r}}. \quad (2-2-16)$$

なお、式変形にあたっては、 $C_{ijkl}$ の対称性による以下の関係式を用いている。

$$C_{ijkl} = C_{klij} = C_{jikl}. \quad (2-2-17)$$

### 2-2-5 変動ひずみ

$\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ は以下の力学的平衡方程式によって与えられる。

$$\frac{\partial \sigma_{ij}^{\text{el}}}{\partial x_j} = 0, \quad (2-2-18)$$

$$\sigma_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{r}) = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{\text{el}}(\mathbf{r}), \quad (2-2-19)$$

$$\mathbf{r} = [x_1 \quad x_2 \quad x_3]. \quad (2-2-20)$$

Eqs. (2-2-3), (2-2-4)より、力学的平衡方程式は以下の式に改められ、この式によって $\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ が与えられる。

$$C_{ijkl} \frac{\partial \delta\varepsilon_{kl}}{\partial x_j} = C_{ijkl} \frac{\partial \varepsilon_{kl}^0}{\partial x_j}. \quad (2-2-21)$$

## 第2章 計算理論

微小ひずみ理論に基づいて変位ベクトル  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  を用いて、

$$\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (2-2-22)$$

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = [u_1 \quad u_2 \quad u_3], \quad (2-2-23)$$

となるので、Eq. (2-2-21)に代入すると以下の式が得られる。

$$C_{ijkl} \frac{\partial \delta\varepsilon_{kl}}{\partial x_j} = C_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_j \partial x_l},$$

$$C_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_j \partial x_l} = C_{ijkl} \frac{\partial \varepsilon_{kl}^0}{\partial x_j}. \quad (2-2-24)$$

Eq. (2-2-24)を解くにあたり、周期境界条件を仮定しフーリエ変換を用いる。フーリエ逆変換に基づき、以下の式を考える。

$$u_i(\mathbf{r}) = \int u_i(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad (2-2-25)$$

$$\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \int \delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad (2-2-26)$$

$$\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) = \int \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad (2-2-27)$$

$$\mathbf{k} = [k_1 \quad k_2 \quad k_3]. \quad (2-2-28)$$

ここで、 $\mathbf{k}$  は波数ベクトルであり、Eq. (2-2-24)は、

## 第2章 計算理論

$$\int -C_{ijkl}u_k(\mathbf{k})k_jk_l \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \int iC_{ijkl}\varepsilon_{kl}^0(\mathbf{k})k_j \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3},$$

となる。この式をフーリエ変換すると、

$$C_{ijkl}k_jk_lu_k(\mathbf{k}) = -iC_{ijkl}\varepsilon_{kl}^0(\mathbf{k})k_j, \quad (2-2-29)$$

$$[C_{ijkl}k_kk_l]\mathbf{u}(\mathbf{k}) = -i[C_{ijkl}\varepsilon_{kl}^0(\mathbf{k})]\mathbf{k}, \quad (2-2-30)$$

となる。ここで、Eq. (2-2-30)は Eq. (2-2-29)の行列表示であり、 $[a_{ij}]$ は  $i$  行  $j$  列成分が  $a_{ij}$  となる行列である。逆行列を考えることにより、

$$\mathbf{u}(\mathbf{k}) = -i[G_{ij}][C_{ijkl}\varepsilon_{kl}^0(\mathbf{k})]\mathbf{k}, \quad (2-2-31)$$

$$u_i(\mathbf{k}) = -iG_{im}C_{mnl} \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{k})k_n, \quad (2-2-32)$$

$$[G_{ij}] = [C_{ijkl}k_kk_l]^{-1}, \quad (2-2-33)$$

が得られる。Eq. (2-2-32)は Eq. (2-2-31)の成分表示である。Eq. (2-2-22)に Eqs. (2-2-25), (2-2-26)を適用し、Eq. (2-2-32)を代入することにより、

$$\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}i(k_ju_i(\mathbf{k}) + k_iu_j(\mathbf{k})),$$

$$\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(k_jG_{im} + k_iG_{jm})C_{mnl}\varepsilon_{kl}^0(\mathbf{k})k_n, \quad (2-2-34)$$

が得られる。 $\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ は Eq. (2-2-34)のフーリエ逆変換によって、以下の式で与えられる。



## 第 2 章 計算理論

$$\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \int \left\{ \frac{1}{2} (k_j G_{im} + k_i G_{jm}) C_{mnkl} \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{k}) k_n \right\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (2-2-35)$$

### 2-2-6 座標変換

互いに直交する単位ベクトル  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$  を軸とした直交座標系から、別の互いに直交する単位ベクトル  $\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2, \mathbf{e}'_3$  を軸とした直交座標系への座標変換を考える。座標変換前の応力、ひずみ、弾性定数を  $\sigma_{ij}, \varepsilon_{ij}, C_{ijkl}$  とし、座標変換後のものを  $\sigma'_{ij}, \varepsilon'_{ij}, C'_{ijkl}$  とすると以下の式で座標変換が与えられる。

$$\sigma'_{ij} = l_{ik} l_{jl} \sigma_{kl}, \quad (2-2-36)$$

$$\varepsilon'_{ij} = l_{ik} l_{jl} \varepsilon_{kl}, \quad (2-2-37)$$

$$C'_{ijkl} = l_{im} l_{jn} l_{ko} l_{lp} C_{mnop}, \quad (2-2-38)$$

$$l_{ij} = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}'_j. \quad (2-2-39)$$

## 第2章 計算理論

### 2-3 フェーズフィールド法

#### 2-3-1 はじめに

フェーズフィールド (PF) 法は連続体モデルに基づく、材料組織シミュレーション手法である。PF 法では位置  $\mathbf{r}$  と時間  $t$  に依存する秩序変数  $\psi(\mathbf{r}, t)$  を考え、 $\psi(\mathbf{r}, t)$  の時間発展を計算することによって材料組織の時間発展を記述する[6-8]。時間発展方程式には  $\psi(\mathbf{r}, t)$  が非保存量の場合には Allen-Cahn (A-C) 方程式が、 $\psi(\mathbf{r}, t)$  が保存量の場合には Cahn-Hilliard (C-H) 方程式が用いられる。

$$\text{Allen-Cahn equation:} \quad \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta \psi}, \quad (2-3-1)$$

$$\text{Cahn-Hilliard equation:} \quad \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left( M \nabla \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta \psi} \right). \quad (2-3-2)$$

$G_{\text{sys}}$  は系の全自由エネルギー、 $L$  は緩和係数、 $M$  はモビリティである。 $\psi(\mathbf{r}, t)$  には濃度場、相の存在確率、規則度、温度場、すべり密度場、磁気モーメントなど様々な量を設定することができる。A-C 方程式では  $G_{\text{sys}}$  を  $\psi(\mathbf{r}, t)$  に関する汎関数として評価し、 $\psi(\mathbf{r}, t)$  の時間発展を  $G_{\text{sys}}$  の  $\psi(\mathbf{r}, t)$  に関する汎関数微分に比例する形で与えることで、 $G_{\text{sys}}$  を効率的に減少させる方向に  $\psi(\mathbf{r}, t)$  を時間発展させる。一方で、C-H 方程式では  $\psi(\mathbf{r}, t)$  が連続の式を満たすという制約下において、 $G_{\text{sys}}$  を効率的に減少するように  $\mathbf{J}$  を以下の式で与えることで、 $\psi(\mathbf{r}, t)$  の時間発展を与える。

$$\text{Equation of continuity:} \quad \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}, \quad (2-3-3)$$

$$\mathbf{J} = -M \nabla \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta \psi}. \quad (2-3-4)$$

ここで、 $\mathbf{J}$  は流束ベクトルである。

$G_{\text{sys}}$  には化学的エネルギー、勾配エネルギー、弾性ひずみエネルギー、磁気エネルギー、静電エネルギーなど様々なエネルギーを考慮することができ、外部応力や外部電場、

## 第 2 章 計算理論

外部磁場などが作用している場合の組織変化も容易に扱うことができる。PF モデルにおける、 $\psi(\mathbf{r}, t)$  ならびに  $G_{\text{sys}}$  の設定、 $G_{\text{sys}}$  の  $\psi(\mathbf{r}, t)$  に関する汎関数形状の設定には任意性がある。それゆえ、PF 法は現象論的な計算手法であるといわれており、実験的な知見に合わせて、研究者が適切な PF モデルを構築する必要である。本節では、Ti-Nb-O 合金の組織形成を計算するために、本研究で構築した PF モデルに関して説明する。

### 2-3-2 秩序変数と発展方程式

本研究では、Ti-Nb-O 合金において、 $\beta$  相の相分離と  $\beta \rightarrow \alpha''$  MT (マルテンサイト変態) を計算するために秩序変数として、Nb ならびに O の換算濃度  $z_{\text{Nb}}(\mathbf{r}, t)$ 、 $z_{\text{O}}(\mathbf{r}, t)$  と  $\alpha''$  相の存在確率  $\phi(\mathbf{r}, t)$  を設定した。それぞれの時間発展は以下の方程式で与えた。

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta \phi}, \quad (2-3-5)$$

$$\frac{\partial z_X(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left( M_X \nabla \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta z_X} \right), \quad (X = \text{Nb}, \text{O}). \quad (2-3-6)$$

ここで、 $L$  は緩和係数、 $M_X$  は拡散モビリティである。Ti-Nb-O 合金では Ti, Nb は置換型原子、O は侵入型原子となる。侵入型サイトには Va (空孔) が存在しているため、各原子のモル分率として表現される通常の濃度  $c_X$  ( $X = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{O}$ ) は保存量とならない。そこで、単相中において各原子数の保存則を記述するために置換型原子 1 mol あたりの原子  $X$  の物質量として  $z_X(\mathbf{r}, t)$  を以下の式で定義した。

$$z_X(\mathbf{r}, t) = \frac{c_X}{1 - c_{\text{O}}}, \quad (X = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{O}). \quad (2-3-7)$$

なお、 $z_X(\mathbf{r}, t)$  は  $\beta$  相と  $\alpha''$  相の置換型原子 1 mol あたりのモル体積を一定であると仮定すれば、計算領域全体で保存量として取り扱うことができるため、Eq. (2-3-6) に示したように Cahn-Hilliard 方程式に基づいて時間発展を計算した。

$\beta \rightarrow \alpha''$  MT (マルテンサイト変態) では格子対応によって 6 種類のマルテンサイトバ

## 第2章 計算理論

リアントが存在している。本研究では、6種類のマartenサイトバリエントのうち Fig. 2-3-1 のように  $[100]_{\beta} \parallel [100]_{\alpha''}$ 、 $[011]_{\beta} \parallel [010]_{\alpha''}$ 、 $[0\bar{1}1]_{\beta} \parallel [001]_{\alpha''}$  の格子対応を持つ1つのバリエント (V1) のみを考慮し、このバリエントの存在確率を  $\phi(\mathbf{r}, t)$  とした。

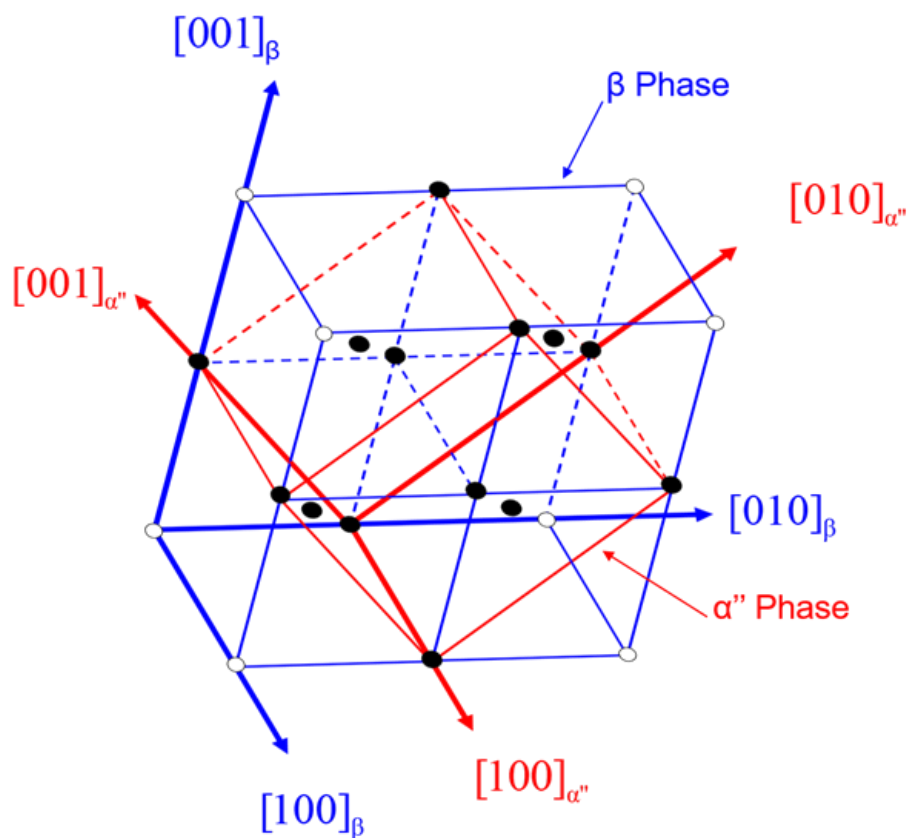


Fig. 2-3-1 Lattice correspondence between  $\beta$  and  $\alpha''$  (V1) phases in Ti alloys.

## 第2章 計算理論

### 2-3-3 全自由エネルギー

本研究では  $G_{\text{sys}}$  を化学的エネルギー  $G_{\text{chem}}$ 、勾配エネルギー  $E_{\text{grad}}$ 、弾性ひずみエネルギー  $E_{\text{str}}$  の和として以下の式で与えた。

$$G_{\text{sys}} = G_{\text{chem}} + E_{\text{grad}} + E_{\text{str}}. \quad (2-3-8)$$

#### 2-3-3-1 化学的エネルギー

$G_{\text{chem}}$  は以下の式で与えた。

$$G_{\text{chem}} = \int \left\{ \frac{1}{V_m} G^\beta (1-h(\phi)) + \frac{1}{V_m} G^{\alpha''} h(\phi) + Wg(\phi) \right\} d\mathbf{r}, \quad (2-3-9)$$

$$h(\phi) = \phi^3 (6\phi^2 - 15\phi + 10), \quad (2-3-10)$$

$$g(\phi) = \phi^2 (1-\phi)^2. \quad (2-3-11)$$

ここで、 $V_m$  は置換型原子 1 mol あたりのモル体積である。 $G^A$  ( $A=\beta, \alpha''$ ) は各相のエネルギーであり 2-1 節にて述べた CALPHAD 法に基づいて定式化した。Eq. (2-3-9) の第 3 項はダブルウェルポテンシャルであり、 $W$  はエネルギー障壁項の係数である。ダブルウェルポテンシャルは  $\phi$  が 0 と 1 の中間の値を取る事に対する障壁項であり、 $\phi=0,1$  において 0 (最小値) となり、 $\phi=0.5$  において最大値 ( $W/16$ ) を取る。

$G^A$  の記述には 2-1-3 項に述べた二副格子モデルを用いた。それぞれの副格子モデルは O の八面体位置への侵入を考え、 $\beta$  相については  $(\text{Nb, Ti})_i(\text{O, Va})_3$  ( $p^\beta=1, q^\beta=3$ ) を  $\alpha''$  相については  $(\text{Nb, Ti})_i(\text{O, Va})_{0.5}$  ( $p^{\alpha''}=1, q^{\alpha''}=0.5$ ) を採用し、

$$G^A = \frac{1}{P^A} \left( \sum_{X=\text{Nb, Ti}} \sum_{Y=\text{O, Va}} G_{X,Y}^A y_X y_Y + RT \left( \begin{array}{l} p^A \sum_{X=\text{Nb, Ti}} y_X \ln y_X \\ + q^A \sum_{Y=\text{O, Va}} y_Y \ln y_Y \end{array} \right) + G_{\text{ex}}^A \right), \quad (2-3-12)$$

## 第2章 計算理論

$$G_{\text{ex}}^A = \left\{ \begin{aligned} & y_{\text{Nb}} y_{\text{Ti}} \sum_{Y=\text{O, Va}} y_Y \sum_{k=0}^{(k)} L_{\text{Nb, Ti}; Y}^A (y_{\text{Nb}} - y_{\text{Ti}})^k \\ & + y_{\text{O}} y_{\text{Va}} \sum_{X=\text{Nb, Ti}} y_X \sum_{k=0}^{(k)} L_{X; \text{O, Va}}^A (y_{\text{O}} - y_{\text{Va}})^k \end{aligned} \right\}, \quad (2-3-13)$$

によって計算した。なお、 $\alpha$ 相についてはその熱力学パラメータが実験的に明らかになっていないため、 $\alpha$ 相に関する副格子モデルと熱力学パラメータを代用した。

### 2-3-3-2 勾配エネルギー

$E_{\text{grad}}$  は濃度勾配エネルギー係数  $\kappa_z$  と勾配エネルギー係数  $\kappa_\phi$  を用いて以下の式で定義した。

$$E_{\text{grad}} = \int \frac{1}{2} \kappa_z \left\{ (\nabla z_{\text{Ti}})^2 + (\nabla z_{\text{Nb}})^2 + (\nabla z_{\text{O}})^2 \right\} + \frac{1}{2} \kappa_\phi (\nabla \phi)^2 \, \mathbf{dr}. \quad (2-3-14)$$

なお、簡単のため、 $\kappa_z$  は原子種によらず一定とした。

### 2-3-3-3 弾性ひずみエネルギー

$E_{\text{str}}$  はフェーズフィールド微視的弾性論に基づき、2-2節にて紹介したマイクロメカニクス理論に基づき以下の式で与えた。なお、簡単のために  $C_{ijkl}$  は  $\mathbf{r}$  によらず一定とし、弾性均質を仮定した。

$$E_{\text{str}}(\mathbf{r}) = \int \frac{1}{2} C_{ijkl} \left\{ \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \right\} \left\{ \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \right\} \, \mathbf{dr}. \quad (2-3-15)$$

$\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$  には濃度場変化に伴う格子定数の変化によるひずみ  $\varepsilon_{ijz}^0$  と MT によって生じるひずみ  $\varepsilon_{ij\phi}^0$  を考え、以下の式で与えた。

$$\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) = \varepsilon_{ijz}^0(\mathbf{r}) + \varepsilon_{ij\phi}^0(\mathbf{r}). \quad (2-3-16)$$

## 第 2 章 計算理論

$z_X(\mathbf{r}, t)$  ( $X=\text{Nb}, \text{O}$ ) に対してベガード則が成立するとき、 $k_X$  をベガード則の係数、 $a_{\text{Ti}}$  を純 Ti の格子定数として、格子定数  $a(\mathbf{r})$  は以下の式で与えられる。

$$a(\mathbf{r}) = \sum_{X=\text{Nb}, \text{O}} k_X z_X(\mathbf{r}) + a_{\text{Ti}}. \quad (2-3-17)$$

濃度場によるひずみが純膨張収縮であるとするれば、基準を純 Ti として  $\varepsilon_{ijz}^0$  は以下の式で与えられる。

$$\varepsilon_{ijz}^0(\mathbf{r}) = \frac{a(\mathbf{r}) - a_{\text{Ti}}}{a_{\text{Ti}}} \delta_{ij}, \quad (2-3-18)$$

$$\varepsilon_{ijz}^0(\mathbf{r}) = \sum_{X=\text{Nb}, \text{O}} \eta_X \delta_{ij} z_X(\mathbf{r}), \quad (2-3-19)$$

$$\eta_X = \frac{k_X}{a_{\text{Ti}}}. \quad (2-3-20)$$

ここで、 $\delta_{ij}$  はクロネッカーのデルタである。 $\eta_X$  は本質的には相ごとに異なる値を取るが、本研究では簡単のため  $\beta\text{-Ti}$  の値を計算領域全体において用いた。

V1 への MT に伴う変形行列  $F_{\text{V1}}$  は Fig. 2-3-1 の格子対応から以下の式で与えられる。

$$F_{\text{V1}} = \begin{bmatrix} d_1 & 0 & 0 \\ 0 & d_2 & d_3 \\ 0 & d_3 & d_2 \end{bmatrix}, \quad (2-3-21)$$

$$d_1 = \frac{a_{\alpha''}}{a_{\beta}}, \quad d_2 = \frac{b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}}, \quad d_3 = \frac{b_{\alpha''} - c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}}. \quad (2-3-22)$$

マルテンサイトの形成によって生じるひずみ (変態ひずみ)  $\varepsilon_{ij}^{\text{trans}}$  は微小ひずみ理論に基づき、以下の式が成立する。

## 第2章 計算理論

$$\left[ \varepsilon_{ij}^{\text{trans}} \right] = \frac{1}{2} (F_{V1} + {}^t F_{V1}) - I. \quad (2-3-23)$$

ここで、 $I$ は単位行列である。 $\varepsilon_{ij}^{\text{trans}}$ の垂直ひずみ ( $\varepsilon_{ii}^{\text{trans}}$ ) の方位依存性を Fig. 2-3-2 に示す。V1 への MT では  $[011]_{\beta}$  に 3.7% の膨張ひずみが、 $[100]_{\beta}$  方向に 3.4% の収縮ひずみが生じる。 $\varepsilon_{ij\phi}^0(\mathbf{r})$  は  $\varepsilon_{ij}^{\text{trans}}$  を用いて  $\phi(\mathbf{r}, t)$  に対する比例形式として以下の式で与えた。

$$\varepsilon_{ij\phi}^0(\mathbf{r}) = \varepsilon_{ij}^{\text{trans}} \phi(\mathbf{r}, t). \quad (2-3-24)$$

Eqs. (2-3-16), (2-3-19), (2-3-24) より、本研究では  $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$  を以下の式で評価した。

$$\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) = \sum_{X=\text{Nb}, \text{O}} \eta_X \delta_{ij} z_X(\mathbf{r}) + \varepsilon_{ij}^{\text{trans}} \phi(\mathbf{r}, t). \quad (2-3-25)$$



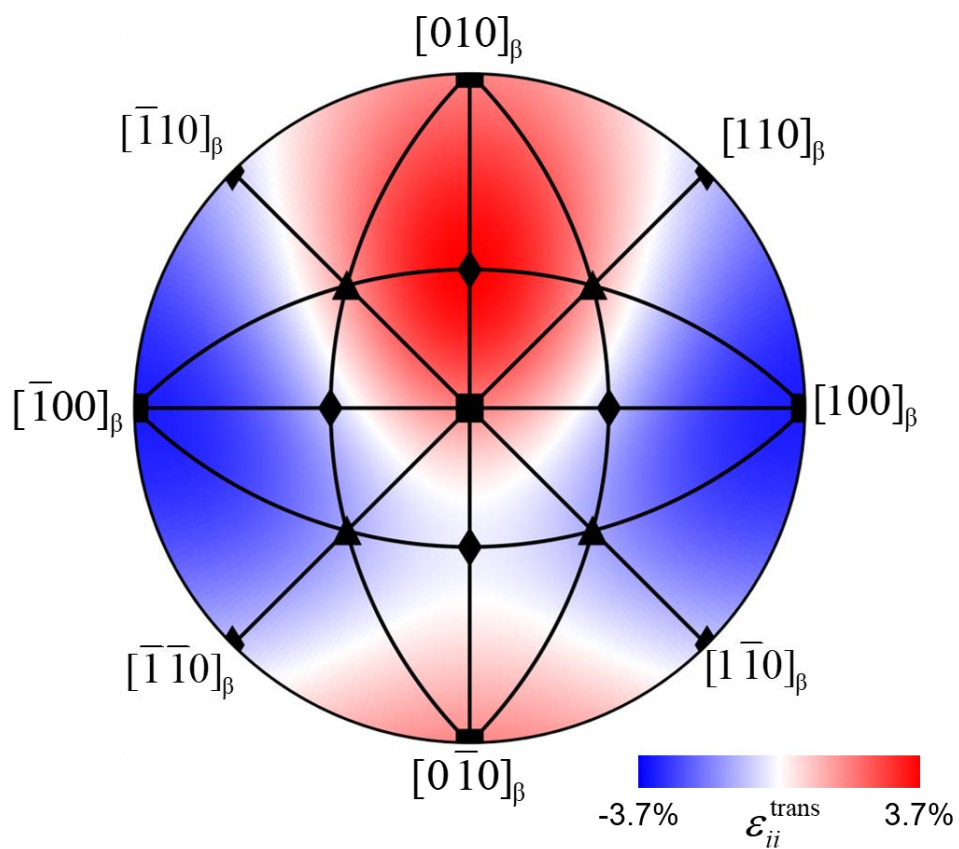


Fig. 2-3-2 Anisotropy of martensitic transformation strain.

## 第2章 計算理論

### 2-3-4 汎関数微分

周期境界条件において  $G$  がある関数  $f(\mathbf{r})$  の汎関数として以下の式で与えられる場合、 $G$  の  $f(\mathbf{r})$  に関する汎関数は以下の式で表現される。

$$G = \int g(\mathbf{r}, f, \nabla f) d\mathbf{r}, \quad (2-3-26)$$

$$\frac{\delta G}{\delta f} = \frac{\partial g}{\partial \phi} - \nabla \cdot \frac{\partial g}{\partial \nabla f}. \quad (2-3-27)$$

Eq. (2-3-8) より、 $\psi(\mathbf{r}, t) = z_{\text{Nb}}(\mathbf{r}, t), z_{\text{O}}(\mathbf{r}, t), \phi(\mathbf{r}, t)$  として、

$$\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta \psi} = \frac{\delta G_{\text{chem}}}{\delta \psi} + \frac{\delta E_{\text{grad}}}{\delta \psi} + \frac{\delta E_{\text{str}}}{\delta \psi}, \quad (2-3-28)$$

が成立するため、Eq. (2-3-27) に基づいて各エネルギーの汎関数微分をそれぞれ計算する。

Eqs. (2-3-9)~(2-3-11), (2-3-27) より、 $G_{\text{chem}}$  に関する汎関数微分は以下の式で与えられる。

$$\frac{\delta G_{\text{chem}}}{\delta z_X} = \frac{1}{V_m} \frac{\partial G^\beta}{\partial z_X} (1 - h(\phi)) + \frac{1}{V_m} \frac{\partial G^{\alpha'}}{\partial z_X} h(\phi), \quad (2-3-29)$$

$$\frac{\delta G_{\text{chem}}}{\delta \phi} = \frac{1}{V_m} (G^{\alpha'} - G^\beta) \frac{\partial h}{\partial \phi} + W \frac{\partial g}{\partial \phi}. \quad (2-3-30)$$

Eqs. (2-3-27), (2-3-14) より、 $E_{\text{grad}}$  に関する汎関数微分は以下の式で与えられる。

$$\frac{\delta E_{\text{grad}}}{\delta z_{\text{Nb}}} = -2\kappa_z \nabla^2 z_{\text{Nb}}, \quad (2-3-31)$$

$$\frac{\delta E_{\text{grad}}}{\delta z_{\text{O}}} = -\kappa_z \nabla^2 z_{\text{O}}, \quad (2-3-32)$$

## 第2章 計算理論

$$\frac{\delta E_{\text{grad}}}{\delta \phi} = -\kappa_{\phi} \nabla^2 \phi. \quad (2-3-33)$$

$E_{\text{str}}$ に関しては、 $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ が $\psi(\mathbf{r}, t)$ とは独立に変化すると考えると、 $\psi(\mathbf{r}, t)$ が関与するのは $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$ のみなので以下の式が得られる。

$$\frac{\delta E_{\text{str}}}{\delta \psi} = -C_{ijkl} \{ \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} \frac{\partial \varepsilon_{ij}^0}{\partial \psi}, \quad (2-3-34)$$

なお、 $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ の変化は $\psi(\mathbf{r}, t)$ の時間発展に比べて十分に速く、 $\psi(\mathbf{r}, t)$ の計算にあたっては常に平衡状態にいたっているとできるので、本研究では自由境界を設定し $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ をEqs. (2-2-14), (2-2-35)によって求めた。

## 第2章 計算理論

### 2-4 粒界相モデル

#### 2-4-1 はじめに

粒界相モデルは M. Hillert によって提案された粒界偏析を計算するための計算モデルである[9,10]。粒界相モデルでは粒界を一つのアモルファス相（粒界相）と見做し、その粒界相のエネルギーを考える。粒界（粒界相）は不可避免的に導入される構造であるため、粒界相の相分率を固定した状態での系全体のエネルギーの最小化を考え、粒界相の組成（粒界偏析量）を Hillert の平行接線則[11]に基づき算出する。

#### 2-4-2 理論式

$N$  元系合金において  $i$  番目の成分  $X_i$  の平均組成を  $c_{X_i}^0$ 、粒界相の組成を  $c_{X_i}^{\text{gb}}$ 、粒界相以外の構成相の平均組成を  $c_{X_i}^{\text{m0}}$ 、粒界相以外の構成相  $A$  の組成を  $c_{X_i}^A$ 、粒界相と粒界相以外の構成相  $A$  の相分率を  $f^{\text{gb}}$ 、 $f^A$  とすると、以下の関係式が成立する。

$$\mathbf{c}^0 = f^{\text{gb}} \mathbf{c}^{\text{gb}} + (1 - f^{\text{gb}}) \mathbf{c}^{\text{m0}}, \quad (2-4-1)$$

$$\mathbf{c}^{\text{m0}} = \frac{1}{(1 - f^{\text{gb}})} \sum_A f^A \mathbf{c}^A, \quad (2-4-2)$$

$$1 = f^{\text{gb}} + \sum_A f^A, \quad (2-4-3)$$

$$\mathbf{c}^0 = {}^t [c_{X_2}^0 \quad \cdots \quad c_{X_N}^0], \quad (2-4-4)$$

$$\mathbf{c}^A = {}^t [c_{X_2}^A \quad \cdots \quad c_{X_N}^A], \quad (2-4-5)$$

$$\mathbf{c}^{\text{gb}} = {}^t [c_{X_2}^{\text{gb}} \quad \cdots \quad c_{X_N}^{\text{gb}}]. \quad (2-4-6)$$

## 第2章 計算理論

粒界相と粒界相以外の構成相  $A$  のギブスエネルギーを  $G^{\text{gb}}$ ,  $G^A$  とすると系全体のエネルギー  $G_{\text{sys}}$  は、以下の式で与えられる。

$$G_{\text{sys}} = f^{\text{gb}} G^{\text{gb}} + (1 - f^{\text{gb}}) G^{\text{m0}}, \quad (2-4-7)$$

$$G^{\text{m0}} = \frac{1}{1 - f^{\text{gb}}} \sum_A G^A f^A. \quad (2-4-8)$$

粒界は材料中に不可避に導入される構造であるため、 $f^{\text{gb}}$  は組成によらずに決定すると考えられる。それゆえ、ラグランジェ未定乗数を用いて以下の変換を行うことにより、

$$G_{\text{sys}}^{\text{a}} = G_{\text{sys}} + \lambda_f \left( 1 - f^{\text{gb}} - \sum_A f^A \right) + \lambda_c \cdot \left( \mathbf{c}^0 - f^{\text{gb}} \mathbf{c}^{\text{gb}} - \sum_A f^A \mathbf{c}^A \right), \quad (2-4-8)$$

$$\boldsymbol{\lambda}_{\text{ci}} = {}^t [\lambda_{c2} \quad \cdots \quad \lambda_{cN}], \quad (2-4-9)$$

$\mathbf{c}^{\text{gb}}$  ならびに  $\mathbf{c}^A$ 、 $f^A$  は  $G_{\text{sys}}$  を最小化するように、以下の方程式の解として与えられる。

$$\left( \frac{\partial G_{\text{sys}}^{\text{a}}}{\partial \mathbf{c}^{\text{gb}}} \right)_{f^{\text{gb}}, \mathbf{c}^A, f^A} = \left( \frac{\partial G_{\text{sys}}^{\text{a}}}{\partial \mathbf{c}^A} \right)_{f^{\text{gb}}, \mathbf{c}^B (B \neq A), f^C} = \mathbf{0}, \quad (2-4-10)$$

$$\left( \frac{\partial G_{\text{sys}}^{\text{a}}}{\partial f^A} \right)_{f^{\text{gb}}, \mathbf{c}^C, f^B (B \neq A)} = 0. \quad (2-4-11)$$

これらを計算すると、

$$\frac{\partial G^{\text{gb}}}{\partial \mathbf{c}^{\text{gb}}} = \frac{\partial G^A}{\partial \mathbf{c}^A}, \quad (2-4-12)$$

## 第2章 計算理論

$$\left( \frac{\partial G^{m0a}}{\partial \mathbf{c}^A} \right)_{\mathbf{c}^B (B \neq A), f^C} = \mathbf{0}, \quad (2-4-13)$$

$$\left( \frac{\partial G^{m0a}}{\partial f^A} \right)_{\mathbf{c}^C, f^B (B \neq A)} = 0, \quad (2-4-14)$$

$$G^{m0a} = G^{m0} + \lambda'_f \left( 1 - \sum_A f^A \right) + \lambda_c \cdot \left( \mathbf{c}^{m0} - \sum_A f^A \mathbf{c}^A \right), \quad (2-4-15)$$

$$f^A = \frac{f^A}{1 - f^{gb}}, \quad (2-4-16)$$

となる。 $\mathbf{c}^{gb}$ はEq. (2-4-12)によって与えられ、 $\mathbf{c}^A$ はEqs. (2-4-13), (2-4-14)によって与えられる。Eqs. (2-4-13), (2-4-14)は相平衡の条件と等価であるため、 $\mathbf{c}^A$ は合金組成が $\mathbf{c}^{m0}$ であるときの平衡組成として与えられる。 $\mathbf{c}^{gb}$ を決定するEq. (2-4-12)はエネルギー曲線の勾配が一致することを要請するため、通常の平衡条件（共通接線則）と区別され平行接線則[11]と呼ばれており、相分率一定の条件下において、系のエネルギーを最小化する関係式として知られている。

### 2-4-3 Langmuir and McLean 方程式との関係

A-B 二元系において $\alpha$ 相単相における粒界偏析を考える。 $\alpha$ 相と粒界相のエネルギーをそれぞれ2-1-2節の正則溶体モデルに基づいて以下のように与える（相互作用パラメータに関しては0次の項で打ち切った）。

$$G^\alpha(c_B, T) = G_A^\alpha c_A + G_B^\alpha c_B + c_A c_B L_{A,B}^\alpha(T) + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B), \quad (2-4-17)$$

$$G^{gb}(c_B, T) = G_A^{gb} c_A + G_B^{gb} c_B + c_A c_B L_{A,B}^{gb}(T) + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B). \quad (2-4-18)$$

## 第2章 計算理論

この時、Eq. (2-4-12)より、

$$G_B^\alpha - G_A^\alpha + (1 - 2c_B^\alpha)L_{A,B}^\alpha(T) + RT \ln \frac{c_B^\alpha}{1 - c_B^\alpha} = G_B^{gb} - G_A^{gb} + (1 - 2c_B^{gb})L_{A,B}^{gb}(T) + RT \ln \frac{c_B^{gb}}{1 - c_B^{gb}},$$

となるので、 $c_B^\alpha$ ならびに $c_B^{gb}$ が十分に小さく相互作用パラメータに関する項を定数に近似すると、

$$\frac{c_B^{gb}}{1 - c_B^{gb}} = \frac{c_B^\alpha}{1 - c_B^\alpha} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (2-4-19)$$

$$\Delta G = G_B^\alpha - G_A^\alpha + L_{A,B}^\alpha - \{G_B^{gb} - G_A^{gb} + L_{A,B}^{gb}\}, \quad (2-4-20)$$

となる。同じく粒界偏析の計算モデルとしては、よく以下のLM (Langmuir and McLean) 式[12]が用いられる。

$$\text{LM equation} \quad \frac{c_B^{gb}}{1 - c_B^{gb}} = \frac{c_B^\alpha}{1 - c_B^\alpha} \exp\left(\frac{\Delta E^{gb}}{RT}\right). \quad (2-4-21)$$

ここで、 $\Delta E^{gb}$ は粒界偏析エネルギーである。Eq. (2-4-19)とEq. (2-4-21)を比較すると、いずれの関係式も同一の関数形となっており、LM方程式と粒界相モデルの間に対応関係があることが分かる。

## 第2章 計算理論

### 2-5 参考文献

- [1] T. Nishizawa: Recent advances in alloy phase diagrams., *Bull. Japan Inst. Met.* 26 (1987) 600–604.
- [2] 阿部太一: 材料設計計算工学 計算熱力学編 CALPHAD法による熱力学計算および解析, 内田老鶴圃, 2011.
- [3] 阿部太一: TDBファイル作成で学ぶカルファド法による状態図計算, 内田老鶴圃, 2015.
- [4] 村外志夫, 森勉: マイクロメカニクス, 培風館, n.d.
- [5] 小山敏幸, 塚田祐貴: 料組織弾性学と組織形成 フェーズフィールド微視的弾性論の基礎と応用, 内田老鶴圃, 2012.
- [6] 高木知弘, 山中晃徳: フェーズフィールド法 数値シミュレーションによる材料組織設計, 養賢堂, 2012.
- [7] 小山敏幸: 材料設計計算工学 計算組織学編 フェーズフィールド法による組織形成解析, 内田老鶴圃, 2011.
- [8] 小山敏幸, 高木知弘: フェーズフィールド法入門, 丸善出版, 2013.
- [9] 日本金属学会: ミクロ組織の熱力学, 丸善, 2005.
- [10] H.I. Aaronson: Lectures on the theory of phase transformations, 2nd ed, TMS, Warrendale, 1999.
- [11] M. Hillert: Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [12] D. McLean: Grain boundaries in metals, Clarendon Press, 1957.



## 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関する フェーズフィールド解析

### 3-1 緒言

$\beta$ 型 Ti-Nb (チタン-ニオブ) 合金は優れた形状記憶・超弾性特性を示し、耐食性に優れるため、生体医療用の金属材料として活用されている[1,2]。Ti-Nb合金の形状記憶・超弾性特性は $\beta \rightarrow \alpha''$  MT (マルテンサイト変態) に由来している。1-3節で述べたように $\beta$ 型 Ti-Nb合金に酸素(O)を添加すると、MTが抑制されナノスケールの格子変調ドメイン(ナノドメイン)が形成する[3,4]。TEM観察によって、ナノドメインは試料中にランダムかつ均一に分散しており、添加酸素量が増加するとナノドメインはサイズと数密度を増すことが示されている[3]。ナノドメインの形成は $\beta$ 型 Ti合金の力学特性に影響を与え、Ti-Nb-O合金ではO添加量が増加に伴って、応力ひずみ(S-S)ヒステリシスループが収縮し、非線形な擬弾性応答が発現する[4-7]。

ナノドメインは $\beta \rightarrow \alpha''$  MTの過程で生じるシャッフリングと対応した構造を有しており、 $\beta$ 相から $\alpha''$ 相への遷移過程で生じる構造であると考えられている[8]。J.G. Niuらは、第一原理計算によって、 $\beta$ -Ti<sub>3</sub>NbへのO添加による格子ひずみを調査し、Ti<sub>6</sub>Nb<sub>2</sub>Oではシャッフリングによって $\beta$ 相の構造と $\alpha''$ 相の構造の中間的な構造が安定となる事を報告している[9]。また、Ti<sub>6</sub>Nb<sub>2</sub>O(約11at.%O)は実験的に作成されているTi-Nb-O合金と比較するとO組成が高いことから、Oがナノドメイン領域に濃化している可能性を指摘している[9]。1-3節で述べたように、ナノドメインはゴムメタルの特性発現にも寄与していることが指摘されており[10,11]、Ti合金の特異な振る舞いを明らかにするためにナノドメインに関する研究が進められている。しかし、ナノドメイン形成メカニズムの詳細については、未だ明らかとなっていない。

Ti-V (バナジウム)合金[12]、Ti-Mo (モリブデン)合金[13]、Ti-Ta (タンタル)-Zr (ジルコニウム)合金[14]など、いくつかの $\beta$ 型 Ti合金では $\beta$ 相の相分離が生じる。Ti-Nb合金では平衡状態図上には $\beta$ 相の相分離領域は存在しないが[15]、MoffatらはTi-Nb合金においても、 $\beta$ 相に関する準安定状態図上には $\beta$ 相の相分離領域が存在することを指摘している[16]。 $\beta$ 相スピノーダル分解(SD)によるTiとNbの濃度変調は、Ti-Nb-Zr-Sn合金において確認されており[17-19]、ナノスケールの濃度変調がTi-Nb合

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

金のMT挙動に影響し力学応答を変容させることが指摘されている[20]。β型Ti合金へのOの添加はβ相相分離を誘起することが指摘されており[21,22]、Ti-Nb-O合金においてもβ相の相分離が生じる可能性がある。

本研究では、Ti-Nb-O合金におけるナノドメイン形成に対して、β相の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する。本研究で提案するナノドメイン形成プロセスの模式図をFig. 3-1-1に示す。先行研究の熱処理温度(1073 K、1173 K)[3,4]にて、β相のSDが生じO-richなβ<sub>1</sub>相とO-leanなβ<sub>2</sub>相がナノスケールで形成する。その後、室温にてβ<sub>1</sub>相とβ<sub>2</sub>相のうち一方のみが選択的にMTすることで、ナノスケールのα''相が形成する。このようなナノスケールのα''相はマトリックスから弾性的な拘束を受けて構造がゆがむため、ナノスケールのα''相がナノドメインに対応すると考えられる。本研究では、このナノドメイン形成モデルに基づいたフェーズフィールド(PF)モデルを構築し、Ti-Nb-O合金におけるβ相相分離とその後のβ→α'' MT挙動ならびに、MTに対応した力学応答を解析した。

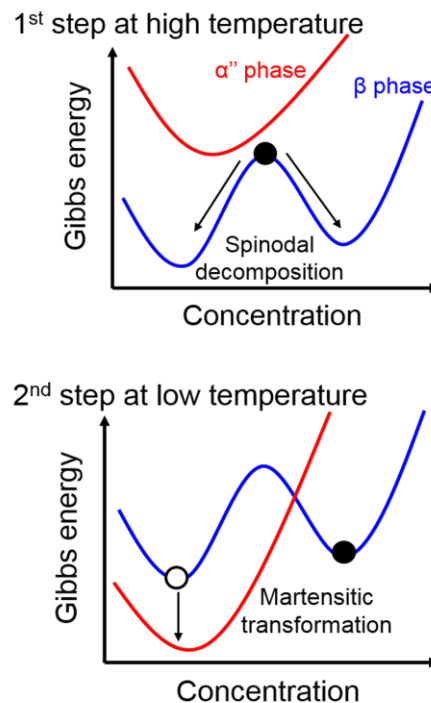


Fig. 3-1-1 Schematic illustration of nanodomain formation process.

## 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

### 3-2 計算方法

計算には2-3節で述べたPFモデルを用いた。Ti-23Nb-cO (at.%)合金 ( $c=1, 2, 3, 4, 5$ )を対象として、1073 Kでの $\beta$ 相相分離と300 Kでの $\beta \rightarrow \alpha''$  MTをシミュレーションした。以降、本章では合金の酸素組成に注目しTi-23Nb-cO (at.%)合金をcO合金と称する。 $\beta$ 相相分離シミュレーションでは濃度場の時間発展のみを計算し、全自由エネルギーには化学的エネルギーと勾配エネルギーのみを考慮した。 $\beta \rightarrow \alpha''$  MTシミュレーションでは $\beta$ 相相分離シミュレーションで得られた濃度場を用いて、 $\alpha''$ 相の存在確率 $\phi$ の発展を計算した(濃度場は固定した)。

MTに伴うマルチバリエーションの自己緩和や晶癖面の形成を解析対象とする場合には、マルチバリエーションを考慮した3次元シミュレーションが不可欠である[23]。しかし、本研究ではナノスケールのMTを対象としており、自己緩和はナノドメイン形成の本質的な起源ではないと考えられるため、2-3節で述べたように一つのバリエーションのみを考慮し、2次元(2D)でシミュレーションを行った。微分方程式の数値計算には陽的オイラー法による有限差分法を用いた。

$\beta$ 相相分離シミュレーションでは、合金組成に対して $\pm 1\%$  (Nb)と $\pm 0.1\%$  (O)の揺らぎを与えたものを初期場とした。一方、MTシミュレーションでは $\beta$ 相単相を初期場とし、 $[011]_{\beta}$ 方向に0~800 MPaの外力を負荷した。負荷外力は5 MPa刻みで0 MPaから800 MPaまで増加させ、その後5 MPa刻みで0 MPaまで除荷した。負荷外力と外力方向の均一ひずみの関係からS-S曲線を取得した。

数値解析にあたり、境界条件には周期的境界条件を設定し、すべての物理量を以下の基準単位を用いて無次元化した。エネルギーの基準は $RT$ 、長さの基準には差分格子の差分長さ $l_0$ 、時間の基準は $(MRT/l_0^2)^{-1}$ (相分離シミュレーション)ならびに $(LRT/l_0^2)^{-1}$ (MTシミュレーション)とした。

$\beta$ 相と $\alpha''$ 相のエネルギー $G^{\beta}$ ,  $G^{\alpha''}$ の計算にはTable 3-2-1の熱力学パラメータを用いた。熱力学パラメータ以外の計算に用いたパラメータをTable 3-2-2にまとめる。弾性定数は $\beta$ -Tiの値を用い[24]、 $\beta$ 相と $\alpha''$ 相の格子定数はTi-Nb二元系合金の値を用いた[2]。 $\eta_{Nb}$ と $\eta_0$ は、純 $\beta$ -Ti, 純 $\beta$ -Nb, 純 $\beta$ -ZrならびにTi-Zr-O系の $\beta$ 型合金についての格子定数から算出した[25,26]。 $V_m$ は純 $\beta$ -Tiの格子定数から算出した値を用いた。 $\Delta t^*$ は時間の離散間隔(無次元化時間)であり、計算タイムステップ $t'$ が1増加すると時間 $\Delta t^*$ 経過する。 $\Delta t^*$ は安定に計算できる値に設定した。 $\phi$ に関する勾配エネルギー係数 $\kappa_{\phi}$ とエネ

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

ルギー障壁  $W$  は、 $\beta$  相と  $\alpha''$  相間の界面エネルギー  $\gamma_{\beta-\alpha''}$  ならびに界面幅  $\delta$  との間に以下の関係が存在する[27,28]。

$$\gamma_{\beta-\alpha''} = \sqrt{\frac{\kappa_{\phi} W}{18}}, \quad (3-1)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{8\kappa_{\phi}}{W}} \tanh^{-1}(1-2\lambda). \quad (3-2)$$

$\lambda$  は界面幅の定義と関連するパラメータで、 $\lambda = 0.29$ 、 $\delta = 8l_0$ 、 $\gamma_{\beta-\alpha''} = 0.022 \text{ J m}^{-2}$  として  $\kappa_{\phi}$  と  $W$  を見積もった。濃度場に関する勾配エネルギー係数  $\kappa_z$  は以下の関係式[29,30]から概算した。

$$\kappa_z = \frac{1}{2} L d^2. \quad (3-3)$$

ここで、 $L$  は相互作用パラメータ、 $d$  は相互作用距離であり、それぞれ Ti-Nb の相互作用パラメータ[31]と純  $\beta$ -Ti の格子定数[25]を用いた。

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

Table 3-2-1 Gibbs energy parameters of the Ti-Nb-O system.

Parameter of function (J mol <sup>-1</sup> )	Reference
Functions	
$\begin{aligned} \text{GHSERNB} = & -8519.353 + 142.045475T - 26.4711T \ln T \\ & + 2.03475 \times 10^{-4}T^2 - 3.50119 \times 10^{-7}T^3 + 93399T^{-1} \end{aligned}$ (298.15 ≤ T ≤ 2750)	[32]
$\begin{aligned} \text{GHSEROO} = & -3480.87 - 25.503038T - 11.136T \ln T \\ & - 5.098888 \times 10^{-3}T^2 + 6.61846 \times 10^{-7}T^3 - 38365T^{-1} \end{aligned}$ (298.15 ≤ T ≤ 1000)	[32]
$\begin{aligned} \text{GHSERTI} = & -8059.921 + 133.687208T - 23.9933T \ln T \\ & - 4.77975 \times 10^{-3}T^2 + 1.06716 \times 10^{-7}T^3 + 72636T^{-1} \end{aligned}$ (298.15 ≤ T ≤ 900)	[32]
$\begin{aligned} \text{GHSERTI} = & -7811.815 + 133.060068T - 23.9887T \ln T \\ & - 4.2033 \times 10^{-3}T^2 - 9.0876 \times 10^{-8}T^3 + 42680T^{-1} \end{aligned}$ (900 ≤ T ≤ 1155)	[32]
$\begin{aligned} \text{GBCCTI} = & -1272.064 + 134.78618T - 25.5768T \ln T \\ & - 6.63845 \times 10^{-4}T^2 - 2.78803 \times 10^{-7}T^3 + 7208T^{-1} \end{aligned}$ (298.15 ≤ T ≤ 1155)	[32]
$\begin{aligned} \text{GNB1O1} = & -434220.377 + 246.876204T - 42.99897T \ln T \\ & - 4.4367135 \times 10^{-3}T^2 - 7.6138485 \times 10^{-10}T^3 + 201346.65T^{-1} \end{aligned}$ (298.14 ≤ T ≤ 2210)	[33,34]
$\begin{aligned} \text{GNB1O2} = & -817191.531 + 381.593377T - 64.17126T \ln T \\ & - 9.08246 \times 10^{-4}T^2 - 4.022435 \times 10^{-6}T^3 + 418142.7T^{-1} \end{aligned}$ (298.15 ≤ 700)	[33,34]
$\begin{aligned} \text{GNB1O2} = & -7995222.39 + 66544.4364T - 9449.355T \ln T \\ & + 5.400225T^2 - 5.80159 \times 10^{-2}T^3 + 1.0211785 \times 10^9T^{-1} \end{aligned}$ (1000 ≤ T ≤ 1300)	[33,34]
$\begin{aligned} \text{GNB2O5} = & -1942063.25 + 674.379374T - 115.742T \ln T \\ & - 5.47895 \times 10^{-2}T^2 - 8.24945333 \times 10^{-6}T^3 + 534527T^{-1} \end{aligned}$ (298.15 ≤ T ≤ 700)	[33,34]
$\begin{aligned} \text{GNB2O5} = & -1967843.43 + 1010.19042T - 166.3182T \ln T \\ & + 1.0714595 \times 10^{-2}T^2 - 5.181745 \times 10^{-7}T^3 + 2995953T^{-1} \end{aligned}$ (700 ≤ T ≤ 1500)	[33,34]

(Continued on next page)

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

Table 3-2-1 Continued.

Parameter or function (J mol <sup>-1</sup> )	Reference
$\beta$ phase: (Nb, Ti)(O, Va) <sub>3</sub>	
${}^\circ G_{\text{Nb:O}}^\beta = \text{GNB2O5} - \text{GNB1O2} + 2.5 \times 10^5$	[33,34]
${}^\circ G_{\text{Nb:Va}}^\beta = \text{GHSERNB}$	[31,32]
${}^\circ G_{\text{Ti:O}}^\beta = -4 \times 10^5 + \text{GHSERTI} + 3 \cdot \text{GHSEROO}$	[35]
${}^\circ G_{\text{Ti:Va}}^\beta = \text{GBCCTI}$	[32]
${}^{(0)} L_{\text{Nb,Ti:Va}}^\beta = 8900$	[31]
${}^{(0)} L_{\text{Nb:O,Va}}^\beta = -6.70149 \times 10^5 + 76.4T$	[33,34]
${}^{(1)} L_{\text{Nb:O,Va}}^\beta = -3.54266 \times 10^5$	[33,34]
${}^{(0)} L_{\text{Ti:O,Va}}^\beta = -1.207249 \times 10^6 + 274.32025T$	[35]
$\alpha$ phase: (Nb, Ti)(O, Va) <sub>0.5</sub>	
${}^\circ G_{\text{Nb:O}}^\alpha = 0.5 \cdot \text{GNB1O1} + 5.5 \times 10^4 + 1.2T + 0.5 \cdot \text{GHSERNB}$ $+ 4.157T \ln(0.5)$	[33,34]
${}^\circ G_{\text{Nb:Va}}^\alpha = 1 \times 10^4 + 2.4T + \text{GHSERNB}$	[31,32]
${}^\circ G_{\text{Ti:O}}^\alpha = -2.60898 \times 10^5 + 33.8612T + \text{GHSERTI} + 0.5 \cdot \text{GHSEROO}$	[35]
${}^\circ G_{\text{Ti:Va}}^\alpha = \text{GHSERTI}$	[32]
${}^{(0)} L_{\text{Nb,Ti:Va}}^\alpha = 1.315 \times 10^4$	[31]
${}^{(0)} L_{\text{Ti:O,Va}}^\alpha = -1.1628 \times 10^4 + 4.99057T$	[35]

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

Table 3-2-2 Simulation parameters.

Calculation area (nm <sup>2</sup> )	10×10
Computational grids	64×64
Gradient energy coefficients (J m <sup>-1</sup> )	$\kappa_z = 1.15 \times 10^{-10}$ , $\kappa_\phi = 9.17 \times 10^{-11}$
Double-well potential height, $W$ /J m <sup>-3</sup>	$9.17 \times 10^7$
Elastic constants $C_{ijkl}$ /GPa [24]	$C_{11} = 134$ , $C_{12} = 110$ , $C_{44} = 36$
Lattice parameters (nm) [2]	$a_\beta = 0.3286$
	$a_{\alpha^*} = 0.3178$ , $b_{\alpha^*} = 0.4819$ , $c_{\alpha^*} = 0.4636$
Lattice expansion coefficients (dimensionless) [25,26]	$\eta_{\text{Nb}} = -1.21 \times 10^{-4}$ , $\eta_{\text{O}} = 1.91 \times 10^{-2}$
Molar volume, $V_m$ /m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> [25]	$1.09 \times 10^{-5}$
Unit time step for spinodal decomposition simulation, $\Delta t^*$ (dimensionless)	$1.0 \times 10^{-4}$
Unit time step for martensitic transformation simulation, $\Delta t^*$ (dimensionless)	$2.5 \times 10^{-4}$

## 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 $\beta$ 相スピノーダル分解シミュレーション

4O合金に対する $\beta$ 相相分離シミュレーション結果をFig. 3-3-1に示す。 $\beta$ 相はSDによって $\beta_1$ 相と $\beta_2$ 相に分解し、ナノスケールの $\beta_1+\beta_2$ 構造が形成した。 $\beta_1$ 相はO-rich, Nb-leanな相であるのに対し、 $\beta_2$ 相はNb-rich, O-leanな相であった。各相を構成する特徴的な成分に注目すると、 $\beta \rightarrow \beta_1+\beta_2$ の相分離は、副格子モデルの表記を用いて $(\text{Nb, Ti})(\text{O, Va})_3 \rightarrow (\text{Ti})(\text{O, Va})_3 + (\text{Nb, Ti})(\text{Va})_3$ と表現することができる。

cO合金 ( $c=1, 2, 3, 4, 5$ ) の $\beta$ 相相分離シミュレーション結果をFig. 3-3-2に示す。状態図上で相分離領域の境界近傍に位置する1O合金を除き、2O~5O合金で $\beta$ 相SDによって $\beta_1$ 相と $\beta_2$ 相がナノスケールで形成した。添加O量の増加に伴い、少ない計算回数(タイムステップ)でSDが進行し、 $\beta_1$ 相の体積分率が増加した。Fig. 3-3-2 (c, f)における $\beta_1$ 相と $\beta_2$ 相の組成ならびに、Pandat(状態図計算ソフト)で計算した1073 Kでの $\beta_1$ 相と $\beta_2$ 相の平衡組成をTable 3-3-1に示す。タイムステップの増加に伴い、各相の組成は平衡組成に近づいた。添加O量の違いに注目すると、添加O量の増加に伴い、 $\beta_1$ 相のNb量は減少し、O組成は増加した。一方で、 $\beta_2$ 相についてはNbが増加しOが減少したため、添加O量の増加に伴って $\beta_1$ 相と $\beta_2$ 相の組成の差が大きくなった。

1073 Kでの $\beta \rightarrow \beta_1+\beta_2$ 相分離のタイラインに沿った $\beta$ 相のエネルギー曲線をFig. 3-3-3に示す。Fig. 3-3-3 (b)には共通接線を基準とした $\beta$ 相のエネルギー曲線を示す。なお、図両端の $\beta_1$ ならびに $\beta_2$ はTable 3-3-1の平衡組成に対応している。図中の丸印はcO合金 ( $c=2, 3, 4, 5$ ) に対応する組成を表しており、三角印はエネルギー曲線の変曲点を表している。cO合金 ( $c=2, 3, 4, 5$ ) のいずれにおいても、合金組成はエネルギー曲線の2つの変曲点の間に位置しており、SDが生じるエネルギー状態にあることが確認できる。また、相分離の駆動力 $\Delta G_{\text{decomp}}$ (均一固溶体と平衡状態のエネルギー差)は添加O量の増加に伴い増加した。この結果は、Oの添加によって $\beta$ 相SDが誘起されていることを示唆している。



### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

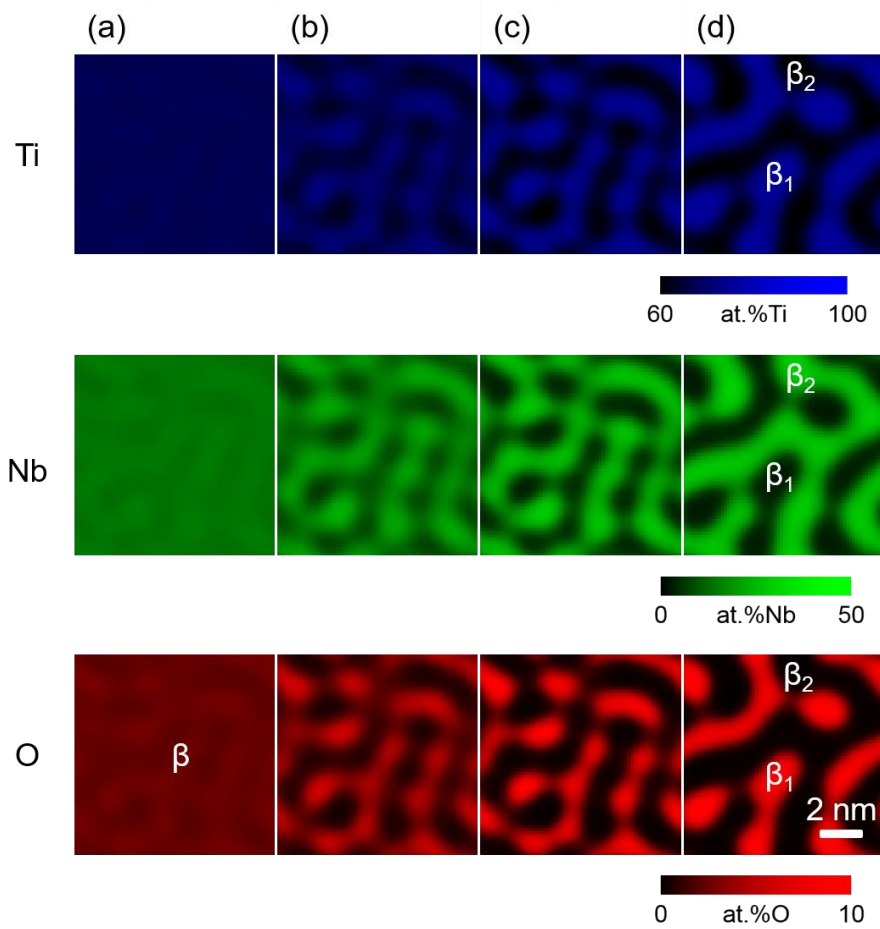


Fig. 3-3-1 Phase field simulations of the spinodal decomposition of the  $\beta$  phase in Ti-23Nb-4O (at.%) alloy at 1073 K: (a)  $t' = 5 \times 10^4$ , (b)  $t' = 1 \times 10^5$ , (c)  $t' = 1.4 \times 10^5$ , (d)  $t' = 2 \times 10^5$  and (e)  $t' = 5 \times 10^5$ .

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

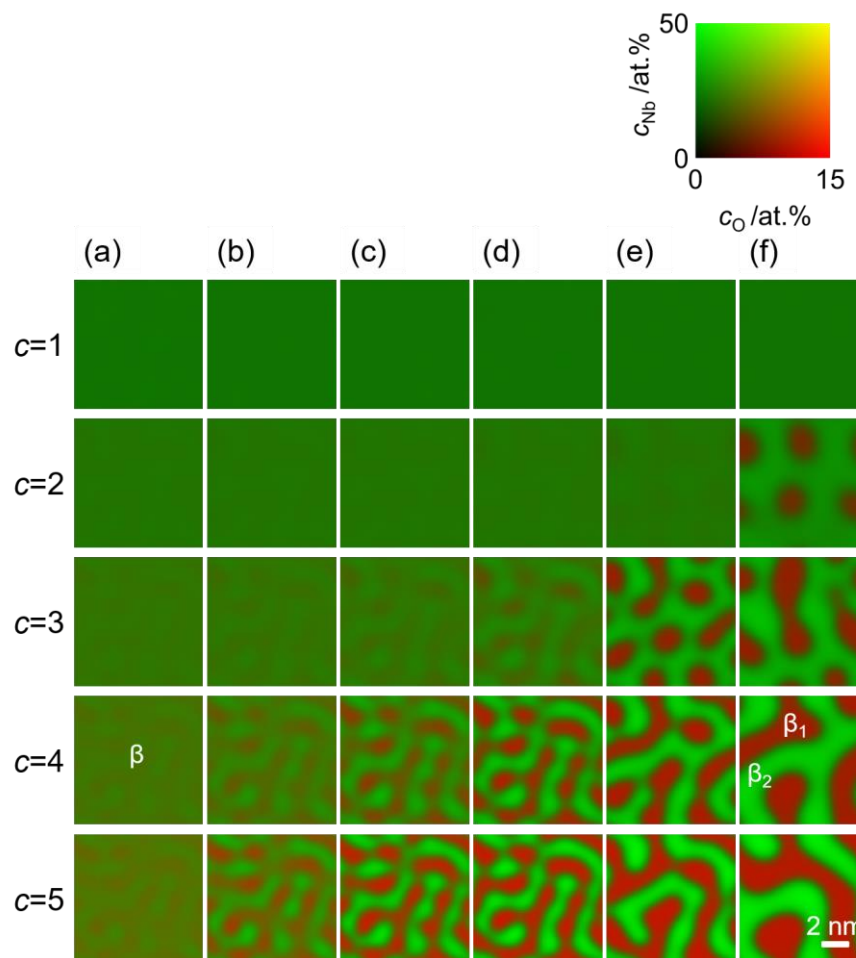


Fig. 3-3-2 Phase field simulations of the spinodal decomposition of the  $\beta$  phase in Ti-23Nb- $c$ O (at.%) alloy ( $c=1, 2, 3, 4$  and  $5$ ) at 1073 K: (a)  $t'=5\times 10^4$ , (b)  $t'=1\times 10^5$ , (c)  $t'=1.4\times 10^5$ , (d)  $t'=2\times 10^5$ , (e)  $t'=5\times 10^5$  and (f)  $t'=1.5\times 10^6$ .

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

Table 3-3-1 Compositions of  $\beta_1$  and  $\beta_2$  phases at  $t' = 1.4 \times 10^5$  (Fig. 3-3-2 (c)) and  $t' = 1.5 \times 10^6$  (Fig. 3-3-2 (f)). Calculated equilibrium compositions of  $\beta_1$  and  $\beta_2$  phases are also shown for comparison.

Alloys (at.%)	Phase	$t' = 1.4 \times 10^5$ (Fig. 3-3-2 (c))		$t' = 1.5 \times 10^6$ (Fig. 3-3-2 (f))		Equilibrium	
		Nb	O	Nb	O	Nb	O
Ti-23Nb-2O	$\beta_1$	22.8	2.1	13.3	4.8	8.9	5.8
	$\beta_2$	23.1	2.0	25.7	1.2	28.2	0.6
Ti-23Nb-3O	$\beta_1$	21.9	3.4	12.5	6.0	7.4	7.1
	$\beta_2$	23.7	2.8	30.2	0.9	33.1	0.3
Ti-23Nb-4O	$\beta_1$	18.9	5.4	10.3	7.5	6.4	8.3
	$\beta_2$	27.1	2.6	35.0	0.6	37.7	0.2
Ti-23Nb-5O	$\beta_1$	15.6	7.5	9.8	8.7	5.6	9.4
	$\beta_2$	32.4	1.8	39.1	0.5	42.3	0.1

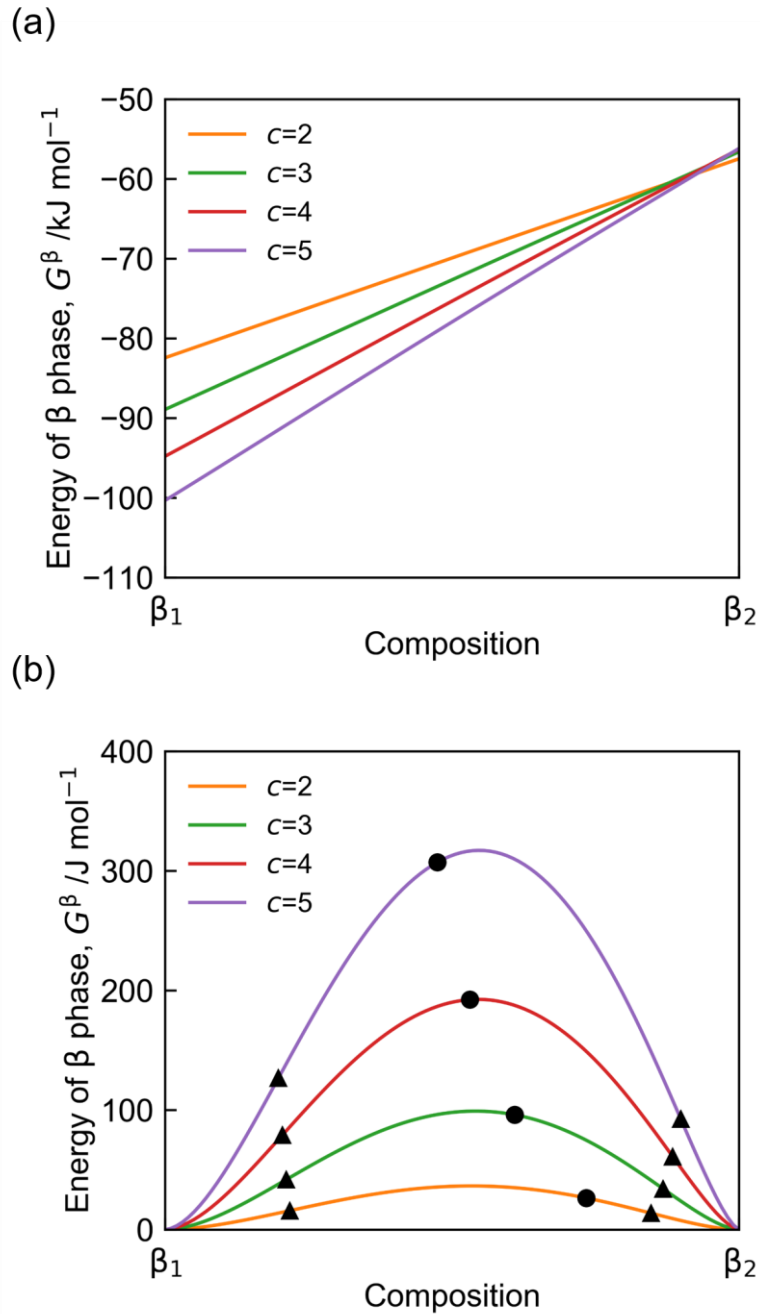


Fig. 3-3-3 Gibbs energy curves of  $\beta$  phase along tie lines of  $\beta_1+\beta_2$  two phase region at 1073 K in Ti-23Nb- $c$ O (at.%) alloys ( $c=2, 3, 4$  and  $5$ ); composition of  $\beta_1$  and  $\beta_2$  phases corresponding to the equilibrium composition listed in Table 3-3-1. In (b), the energy reference is the common tangent to the energy curve of  $\beta$  phase along tie lines and circle and triangle indicate the alloy composition and inflection points, respectively.

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

#### 3-3-2 マルテンサイト変態シミュレーションと応力-ひずみ曲線

1073 Kでの $\beta$ 相相分離シミュレーションで形成したFig. 3-3-2 (c)の組織に対して、300 KでMTシミュレーションを行った。シミュレーションによって得られたcO合金(c=1, 2, 3, 4, 5)のS-S曲線をFig. 3-3-4に示す。1O~3O合金では230~280 MPaの外力負荷によってひずみが大きく増加した。4O合金では110 MPaと530 MPaの外力負荷時に2段階の大きなひずみ増加を生じた。5O合金では60 MPaの外力負荷によって大きなひずみ増加を示したが、800 MPaにおけるひずみ量は他の合金と比較して小さかった。

1O合金のS-S曲線に対応した $\phi$  (PF)の変化をFig. 3-3-5に示す。1O合金では200~400 MPaの外力によって計算領域全体で $\beta \rightarrow \alpha''$  MTが進行した。S-S曲線で見られた230 MPaでの大きなひずみ増加は $\beta \rightarrow \alpha''$  MTの変態ひずみに由来するものであった。また、2O合金ならびに3O合金についても同様の変態挙動を示した。

同様に、4O合金のS-S曲線に対応したPFの変化をFig. 3-3-6に示す。4O合金では選択的なMTが生じ、200 MPaでナノスケールの $\alpha''$ 相が形成した。残存した $\beta$ 相は応力の増加に伴いMTし、800 MPaでは計算領域全体が均一な $\alpha''$ 相となった。PFを濃度場と比較すると、200 MPaにおけるナノスケールの $\alpha''$ 領域は $\beta_1$ 領域に対応した。一方で、 $\beta$ 相として残留した領域は $\beta_2$ 領域に対応した。このことから、 $\beta$ 相相分離によって形成した $\beta_1$ 相と $\beta_2$ 相は $\alpha''$ 相に対する安定性が異なり、 $\beta_1 \rightarrow \alpha''$  MTが $\beta_2 \rightarrow \alpha''$  MTに先んじて生じると考えられる。このような選択的なMT ( $\beta_1 \rightarrow \alpha''$  MT)は、SD組織を反映したナノスケールの $\alpha''$ 相の形成を誘起する。前述のとおり、このナノスケールの $\alpha''$ 相が、Ti-Nb-O合金で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。

選択的なMTが生じない1O合金と選択的なMTが生じる4O合金を比較すると、1O合金で $\beta \rightarrow \alpha''$  MTが生じる応力よりも4O合金で $\beta_1 \rightarrow \alpha''$  MTが生じる応力は低かった。一方で、4O合金で $\beta_2 \rightarrow \alpha''$  MTが生じる応力は1O合金で $\beta \rightarrow \alpha''$  MTが生じる応力よりも高かった。この結果は、SDによる $\beta_1$ 相の形成はMTを容易にする一方で、 $\beta_2$ 相の形成はMTの進行に対して障壁となる事を示唆していると言える。

5O合金のS-S曲線に対応したPFの変化をFig. 3-3-7に示す。5O合金においても $\beta_1 \rightarrow \alpha''$  MTによってナノスケールの $\alpha''$ 相が形成した。一方で、5O合金では800 MPaの外力下においても $\beta_2 \rightarrow \alpha''$  MTが生じなかった。5O合金におけるひずみ量が他の合金と比較して小さかったのはこのためである。4O合金と5O合金を比較すると、 $\beta_1 \rightarrow \alpha''$  MTが生じる応力は5O合金の方が4O合金よりも低く、 $\beta_2 \rightarrow \alpha''$  MTが生じる応力は5O合金の方が

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

4O合金よりも高かった。このことから、添加O量の増加によって、300 Kでの $\alpha''$ 相に対する $\beta_1$ 相の安定性が低下する一方で、 $\beta_2$ 領域では $\beta$ 相の安定性が増すことが示唆される。

4O合金についてSDの進行度が異なるFig. 3-3-2 (a~f)の組織に対して、300 KでS-S曲線を計算した結果をFig. 3-3-8に示す。SDの進行に伴ったS-S曲線の変化は、添加O量の増加によるS-S曲線の変化と定性的に一致した。SDの進行に伴い $\beta_1 \rightarrow \alpha''$  MTが生じる応力は増加し、 $\beta_2 \rightarrow \alpha''$  MTに必要な応力は増加しており、添加O量の増加とSDの進行は同様な変化を与えた。これらの結果から、Ti-Nb-O合金では $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$  SDによって、優先的なMT領域( $\beta_1$ 相)とMTの障壁( $\beta_2$ 相)がナノスケールで混合した組織が形成し、MT挙動と力学応答が変質することが示された。

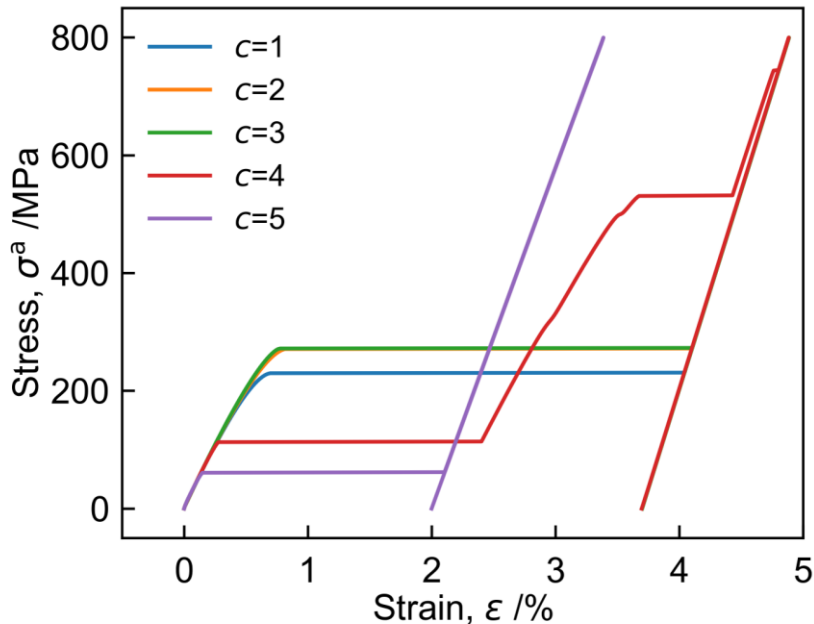


Fig. 3-3-4 Simulated stress-strain curves of Ti-23Nb-cO (at.%) alloys (c=1, 2, 3, 4 and 5) at 300 K when an external stress is applied to the microstructure shown in Fig. 3-3-2 (c) along the  $[011]_{\beta}$  disregarding plastic deformation.

第 3 章 Ti-Nb-O 合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

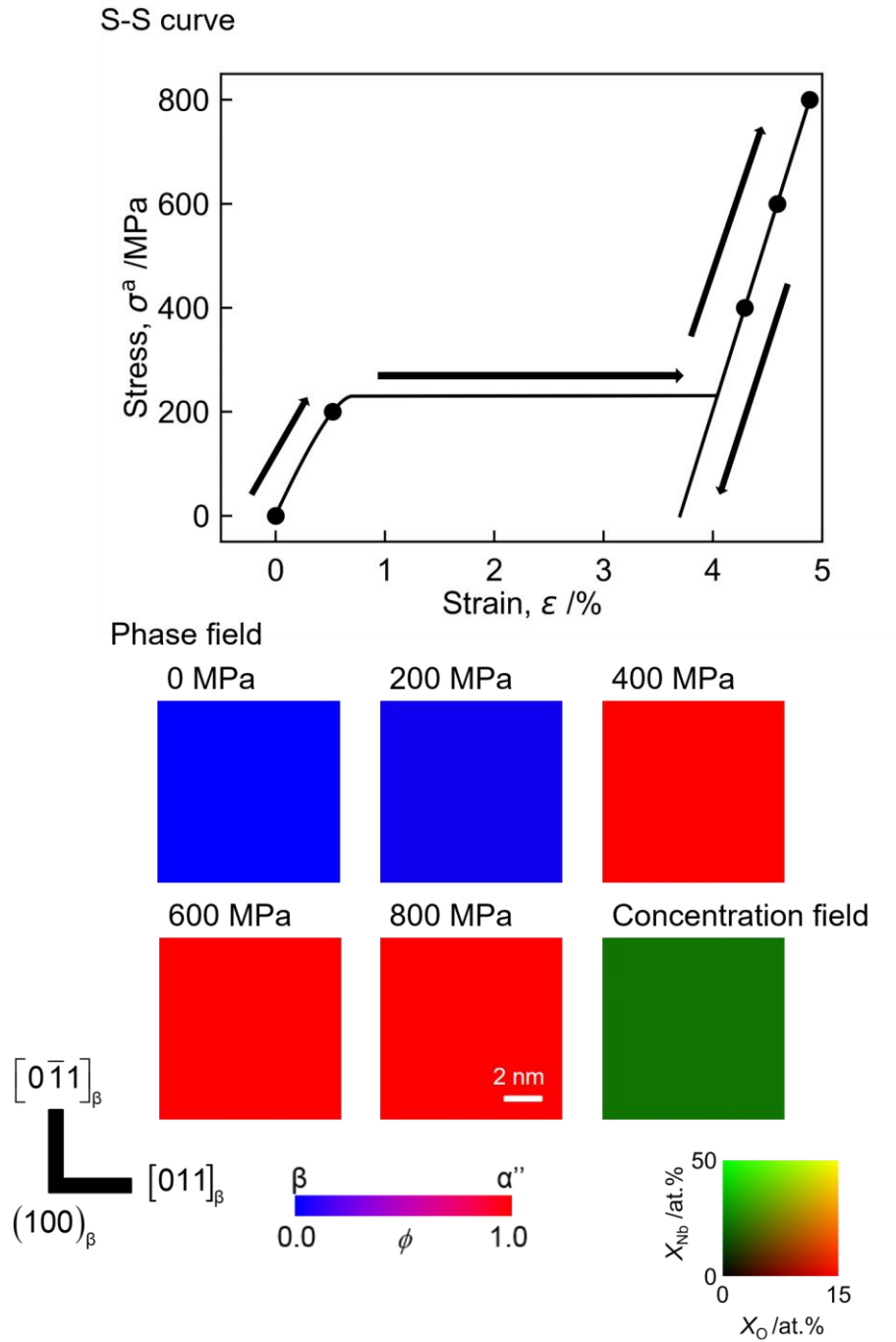


Fig. 3-3-5 Simulated stress-strain curve of Ti-23Nb-10O (at.%) alloy and corresponding phase field when external stress is applied to the microstructure shown in Fig. 3-3-2 (c) along  $[011]_{\beta}$  at 300 K.

第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

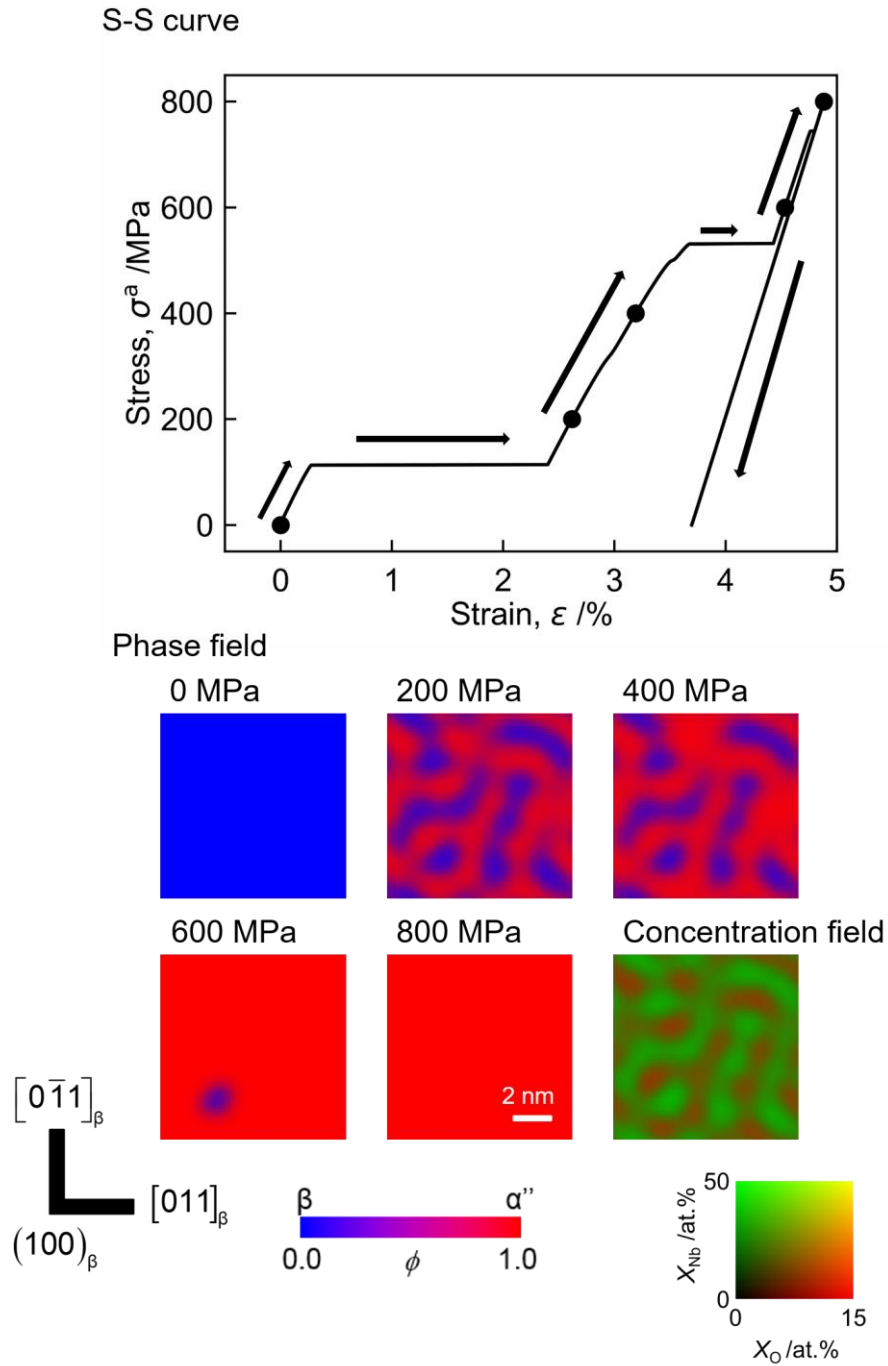


Fig. 3-3-6 Simulated stress-strain curve of Ti-23Nb-4O (at.%) alloy and corresponding phase field when external stress is applied to the microstructure shown in Fig. 3-3-2 (c) along  $[011]_{\beta}$  at 300 K.



第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

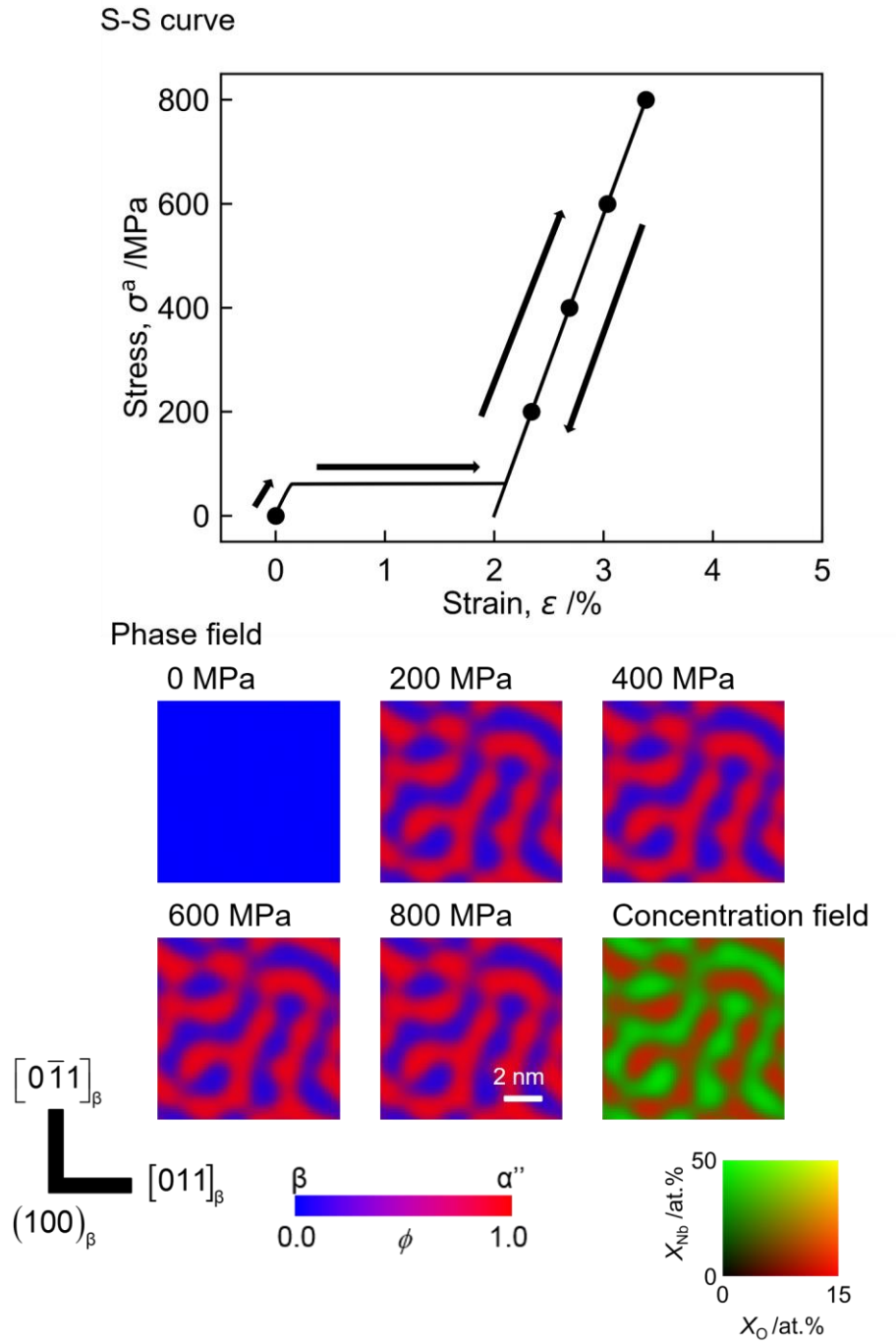


Fig. 3-3-7 Simulated stress-strain curve of Ti-23Nb-5O (at.%) alloy and corresponding phase field when external stress is applied to the microstructure shown in Fig. 3-3-2 (c) along  $[011]_{\beta}$  at 300 K.

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

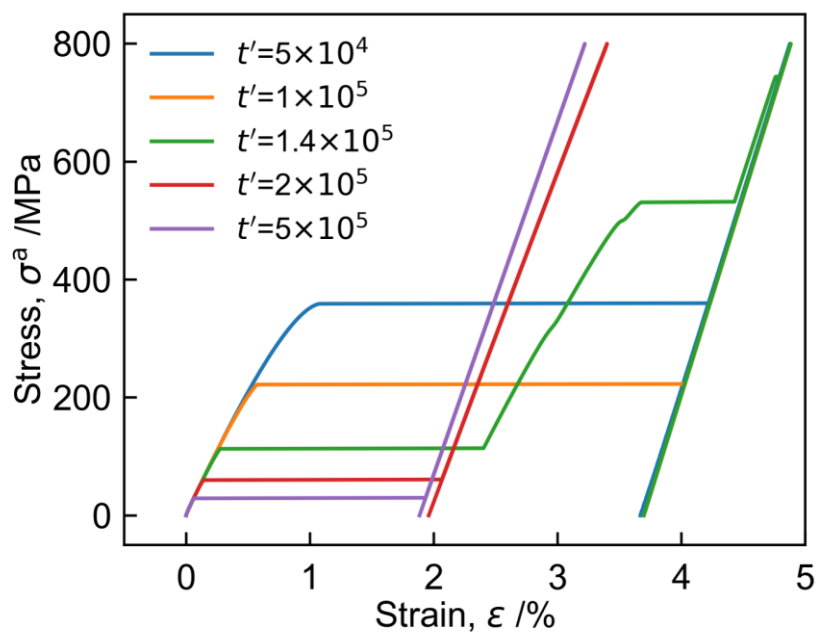


Fig. 3-3-8 Simulated stress-strain curves of Ti-23Nb-4O (at.%) alloys at 300 K when an external stress is applied to the microstructure shown in Fig. 3-3-2 (a~f) along the  $[011]_{\beta}$  disregarding plastic deformation.

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

#### 3-3-3 不均一な $\beta \rightarrow \alpha''$ マルテンサイト変態の駆動力

3-3-2項で示したように、4O合金ならびに5O合金では  $\beta_1 \rightarrow \alpha''$  MTが優先的に生じ、ナノスケールの  $\alpha''$ 相が形成した。本項では、このような不均一な変態が生じる理由を、化学的な駆動力の観点から解析する。3-3-1項にて示したように、 $\beta$ 相相分離によって形成する  $\beta_1$ 相と  $\beta_2$ 相はそれぞれ、 $\beta_1$ 相が O-rich, Nb-lean な組成、 $\beta_2$ 相が Nb-rich, O-lean な組成となっており、組成差に由来した MT 駆動力  $\Delta G_{MT}$  の差が存在すると考えられる。4O合金について、1073 Kにおける  $\beta$ 相相分離のタイライン組成での300 Kにおける  $\Delta G_{MT}$  ( $=G_{\beta} - G_{\alpha''}$ ) を Fig. 3-3-9 に示す。 $\beta_1$ 相では  $\alpha''$ 相が安定 ( $\Delta G_{MT} > 0$ ) である一方で、 $\beta_2$ 相では  $\beta$ 相 ( $\Delta G_{MT} < 0$ ) が安定であり、3-3-2項にて示した計算結果と対応した。このことから、4O合金における優先的な  $\beta_1 \rightarrow \alpha''$  MT は、組成差に由来した MT 駆動力の差を反映したものであると考えられる。

cO合金 (c=1, 2, 3, 4, 5)について、Fig. 3-3-2 (c)の組織に対して計算した、300 Kでの  $\Delta G_{MT}$ の空間分布を Fig. 3-3-10 に示す。優先的な  $\beta_1 \rightarrow \alpha''$  MTが生じた4O合金ならびに5O合金では  $\beta_1$ 領域と  $\beta_2$ 領域で  $\Delta G_{MT}$ に明瞭な差が生じた。一方で、1O合金と同様のS-S曲線を示した2O合金と3O合金では  $\Delta G_{MT}$ の空間的な不均一性が小さく、これらの合金において選択的なMTが生じなかったのはこのためであると考えられる。Fig. 3-3-2 (c)を見ると2O合金と3O合金では相分離の進行度が小さく、Fig. 3-3-8において4O合金のSDの進行に伴ってMT挙動が変化したこと、2O合金ならびに3O合金においてもSDが進行した組織では、選択的なMTが生じると考えられる。

1-2節で述べたように一般的にOは $\alpha$ 相安定化元素、Nbは $\beta$ 相安定化元素として知られており、O組成とNb組成の両者が  $\Delta G_{MT}$  に寄与する。SDによって生じる各成分の濃度分配が  $\Delta G_{MT}$  に与える影響を調査するために、 $\Delta G_{MT}$ の組成依存性を解析した。 $\Delta G_{MT}$ の組成依存性を Fig. 3-3-11 に示す。Fig. 3-3-11中の白線は4O合金の1073 Kにおける  $\beta$ 相相分離のタイラインである。 $\Delta G_{MT}$ はNb組成の変化によって大きく変化する一方で、O組成による変化は小さかった。このことから、不均一な  $\beta \rightarrow \alpha''$  MTはOではなくNbの濃度変調に由来したものであると考えられる。

R. Salloomらは第一原理計算により、Ti-Nb-O合金ではO添加によって $\beta$ 相と $\alpha''$ 相の形成エネルギーが変化し、O量の増加に伴い $\beta$ 相が安定化することを指摘している[36]。一方で、Fig. 3-3-11では  $\Delta G_{MT}$ はNb組成の影響を強く受けており、O量への依存性は確認できなかった。このような差は  $\alpha''$ 相のエネルギーの定式化の差を反映したものであ

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

ると考えられる。2章で述べたように、 $\alpha''$ 相の熱力学パラメータは明らかとなっておらず、本研究では $\alpha''$ 相の熱力学パラメータとして $\alpha$ 相の値を代用しているため、 $\alpha''$ 相の安定性を過大評価している。実際には $\alpha$ 相と $\alpha''$ 相は結晶構造が異なり、Oの侵入は $\alpha$ 相と $\alpha''$ 相の安定性に対して異なる寄与を及ぼすと考えられる。今後、Ti-Nb-O合金のナノドメイン形成に関するより詳細な解析を行うためには、第一原理計算などを活用して $\alpha''$ 相の熱力学パラメータを明らかにすることが必要であると考えられる。

一連の解析結果に基づき、Ti-Nb合金へのO添加が及ぼす影響を以下にまとめる。Ti-Nb合金へのO添加によって、 $\beta$ 相の相分離が誘起されNb-leanな領域( $\beta_1$ 相)とNb-richな領域( $\beta_2$ 相)がナノスケールで形成する。典型的な $\beta$ 相安定化元素であるNbが少ない $\beta_1$ 相は優先的なMTサイトになるのに対し、Nb-richな $\beta_2$ 相はMTに対して障壁として働く。その結果、Ti-Nb-O合金ではSD組織を反映したナノサイズの $\alpha''$ 相(ナノドメイン)が形成する。また、SD組織の形成は応力誘起MT挙動にも影響を与え、Ti-Nb-O合金ではSDの発生ならびに進行を反映して力学応答が変化する。

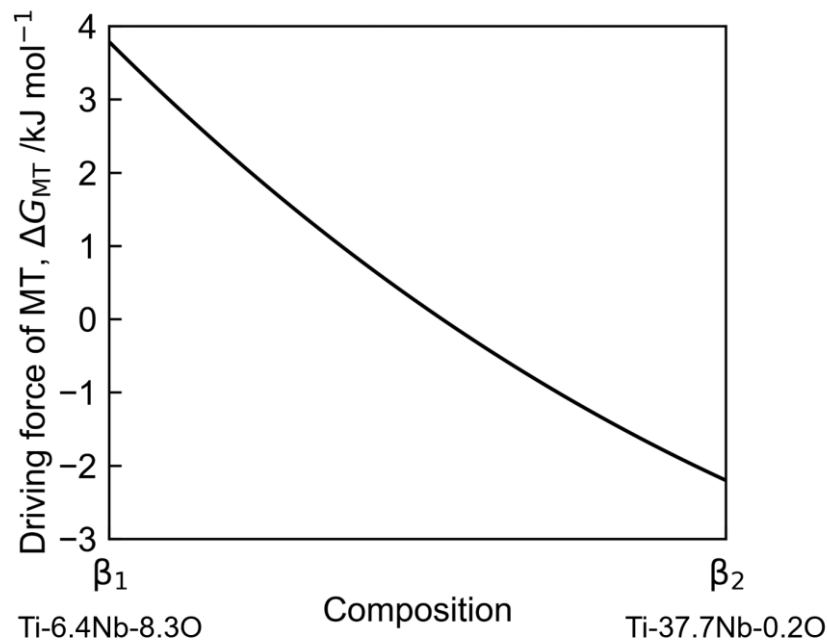


Fig. 3-3-9 Driving force of MT at 300 K along tie lines of  $\beta_1+\beta_2$  two phase region in Ti-23Nb-4O (at.%) alloy at 1073 K.

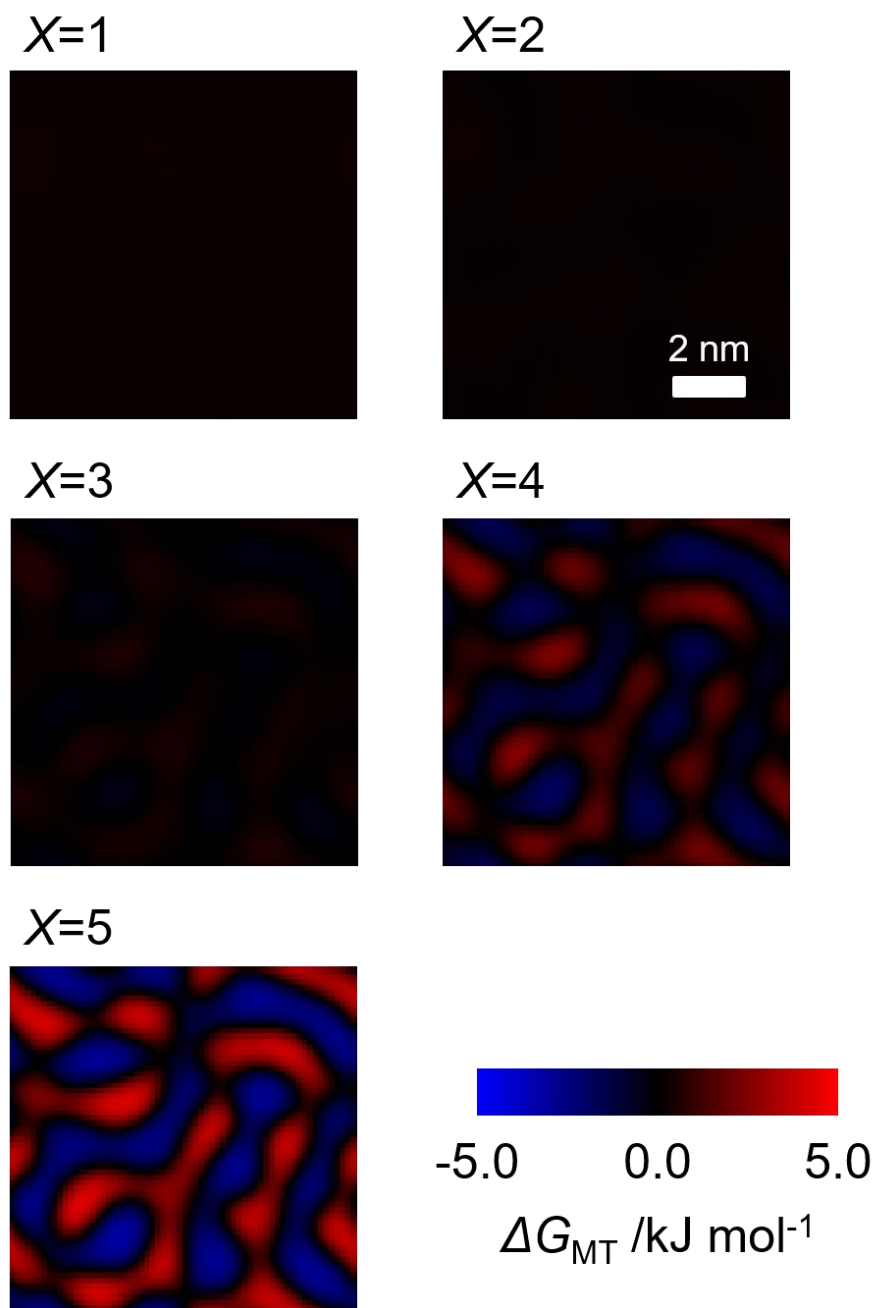


Fig. 3-3-10 Driving force of MT of microstructure shown in Fig. 3-3-2 (c) at 300 K.

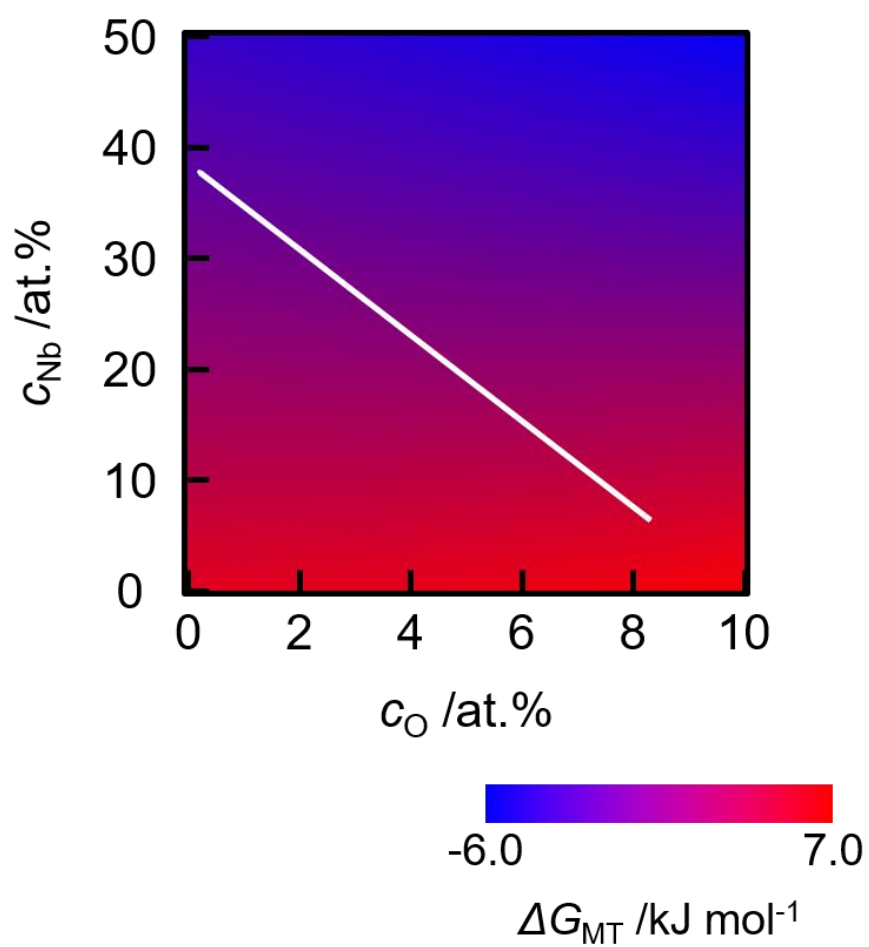


Fig. 3-3-11 Driving force of MT at 300 K in Ti-Nb-O alloys.

## 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

### 3-3-4 実験結果との比較

M. Taharaらは1073 Kで溶体化熱処理したTi-23Nb-1O (at.%)合金においてナノドメインの形成を報告している[4]。一方で、本研究では、1O合金は1073 Kで $\beta$ 相SDを生じず、MTシミュレーションにおいてもナノサイズの $\alpha''$ 相は形成しなかった。実験的にはTi-Nb-O合金の添加O量はTiO<sub>2</sub>粉末の量によってコントロールされているが、TiはOとの結合性が高く、試料の作成中にOが不純物として取り込まれ、実際の合金組成は公称組成よりも高くなる。前述のとおり、1O合金は1073 Kにおいて相分離の境界に位置しており、少量のO増加によってSDが生じ、ナノドメイン(ナノ $\alpha''$ )が形成する可能性がある。また、本研究では、先行研究[4]の溶体化熱処理温度で、 $\beta$ 相の相分離が生じる事を想定して解析を行ったが、 $\beta$ 相相分離が溶体化熱処理以外のプロセスで生じている可能性がある。これについては4章にて解析を行う。

先行研究[4]において3 nm弱のナノドメインが空間中に均一に分布していることが確認されている。MTシミュレーションにおいて、4O合金ならびに5O合金で形成したナノ $\alpha''$ 相の幅は1~2 nm程度であり、実験的に観察されているナノドメインのサイズに一致した。しかし、4O合金と5O合金で形成した $\alpha''$ 相は互いにつながった形状を示しており、TEM観察によって確認されているナノドメインとは異なる形状を示した。この形状の違いは、添加O量の差を反映したものであると考えられる。3-3-1項で述べたように、添加O量が増加するとO-richな $\beta_1$ 相の体積分離が増加するため、4O合金と5O合金では $\beta_1$ 相の体積分率の増加を反映して $\alpha''$ 相の体積分率が大きくなり、互いにつながった形状を呈したと考えられる。また、ナノドメインのマルチバリエーションも形状の差に寄与している可能性がある。本研究では簡単のため1つのバリエーションのみを考慮して計算したが、Ti-Nb-O合金のTEM観察では6種類のナノドメインバリエーションが空間的に均一に分布していることが確認されている[4]。 $\beta_1$ 領域での $\alpha''$ 相のマルチバリエーション形成を考えると、互いのバリエーションによって形成する $\alpha''$ 相は空間的に分断され、TEMで観察されているナノドメインの形状に近づくと予想される。

また、Ti-Nb-O合金では外力を負荷していない水冷まま材においてナノドメインの形成が確認されている[4]。対して、本研究では4O合金と5O合金のナノ $\alpha''$ 相は外力を負荷しない条件(0 MPa)では形成せず、60~110 MPa外力で形成した。PF法はCahn-Hilliard方程式ならびにAllen-Cahn方程式に基づき、系のエネルギーが減少する方向に時間発展を与えるため、一時的にエネルギーが増加する核形成過程を取り扱うことができない。

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

4O合金と5O合金において $\alpha''$ 相の形成に外力の負荷を要したのはこのためである。Fig. 3-3-10において、4O合金と5O合金の $\beta_1$ 領域は $\Delta G_{MT} > 0$ の駆動力を有しており、化学的なエネルギーの観点から $\alpha''$ 相が安定な領域となっており、核形成を考慮した場合、4O合金と5O合金では外力を負荷しない場合でも $\beta_1 \rightarrow \alpha''$  MTによりナノ $\alpha''$ （ナノドメイン）が形成すると考えられる。

M. Taharaらはナノドメインが形成するTi-Nb-O合金では、外力の除荷に対して直ちにひずみが回復し、ヒステリシスループが小さい擬弾性応答が生じる事を報告している[6]。一方で、本研究では、4O合金に関して除荷時の組織変化によるひずみ回復は確認できなかった。前述のとおり、PFでは核形成過程を取り扱うことができない。4O合金では800 MPaで計算領域全体が $\alpha''$ 相となっており、 $\alpha'' \rightarrow \beta$  逆変態に $\beta$ 相の核形成が必要となるため、逆変態によるひずみ回復が生じなかったと考えられる。Fig. 3-3-10において、4O合金の $\beta_2$ 領域は $\Delta G_{MT} < 0$ の駆動力を有しており、化学的なエネルギーの観点から $\beta$ 相が安定な領域となっている。この結果から、核形成過程を考慮した場合、4O合金で外力の増加に伴い $\beta_2 \rightarrow \alpha''$  MTが生じ、除荷に伴って $\alpha'' \rightarrow \beta_2$  逆変態が生じると考えられる。

J.I. KimらはTi-22Nb-(0~2)O (at.%)合金のS-S曲線を解析し、添加O量の増加に伴い、MTが生じる応力が高くなることを指摘している[5]。この挙動はFig. 3-3-4にて1O、4O、5O合金で、添加O量の増加に伴い $\beta \rightarrow \alpha''$  MTならびに $\beta_2 \rightarrow \alpha''$  MTが生じる応力が増加したことと対応する。また、J.I. Kimらは添加O量の増加に伴い引張試験中に生じるMTによるひずみが減少することを指摘している[5]。前述のとおり添加O量の増加は優先的なMTサイトである $\beta_1$ 相の体積分率を増加させ、残存する $\beta_2$ 相の体積分率を減少させる。 $\beta_1$ 相では外力の負荷前にMTが生じていると考えられるため、未変態領域が減少したことで、引張試験中に生じる変態ひずみが減少したと考えられる。

Y.L. Haoらは1073 Kで圧延したTi2448 (Ti-15Nb-2.5Zr-4Sn (at.%)合金)に対する3D-APT (三次元アトムプロブ) 解析によって、Ti2448合金中に $\beta$ 相SDによるNbとTiの濃度変調が形成していることを報告している[18]。Ti2448合金では8~20at.%のNb濃度変調がナノスケールで形成することが報告されているが[17,19]、SDが生じる要因については明らかとなっていない。D.L. Moffatらは $\beta$ 相のみを考慮した場合、Ti-Nb二元系合金においても、 $\beta$ 相の相分離領域が存在することを指摘している[16]。しかし、Ti-Nb二元系合金の $\beta$ 相相分離はTiならびにNbの組成に対して対称的であり、Ti-rich相とNb-rich相への相分離であるため、Ti2448合金の $\beta$ 相相分離を単にTi-Nb合金の相



### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

分離から説明することは難しい。本研究では、Ti-Nb-O合金においてTiを主成分とした状態で $\beta$ 相の相分離が生じており、Ti-Nb-O合金の $\beta$ 相SDで生じるNbの濃度変調はTi2448合金の濃度変調と類似した。Ti合金にはOが不可避な不純物として含まれることから、3D-APTによって観察されたTi2448合金のSDはOを起因としたものである可能性が考えられる。

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

#### 3-4 まとめ

本章では Ti-Nb-O 合金で形成するナノドメインに対して、 $\beta$ 相 SD が関与した拡散・変態型のナノドメイン形成プロセスを提案した。さらに、拡散・変態型のナノドメイン形成プロセスに基づいた、PF モデルを構築し、Ti-23Nb- $c$ O (at.%) 合金 ( $c = 1, 2, 3, 4, 5$ ) を対象として、1073 K における  $\beta$  相相分離とその後の 300 K での MT 挙動を解析した。得られた結果を以下に示す。

- $c$ O 合金 ( $c = 2, 3, 4, 5$ ) 合金では、1073 K において  $\beta$  相 SD によって  $\beta_1$  相 (O-rich, Nb-lean) と  $\beta_2$  相 (Nb-rich, O-lean) に相分離し、ナノスケールの  $\beta_1+\beta_2$  組織が形成した。添加 O 量の増加に伴い、 $\beta$  相の相分離傾向が強くなり、少ないタイムステップで相分離が進行した。また、添加 O 量の増加に伴い、 $\beta_1$  相の体積分離が増加し、 $\beta_1$  相と  $\beta_2$  相の組成差が拡大した。
- 4O 合金ならびに 5O 合金の相分離シミュレーションによって得られた  $t=1.4 \times 10^5$  の組織に対する、MT シミュレーションでは  $\beta_1 \rightarrow \alpha''$  MT が優先的に生じ、 $\beta_1+\beta_2$  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  $\alpha''$  相は母相からの弾性拘束を強く受け、構造がゆがむことが想定されるため、実験的に確認されているナノドメインに、このナノ  $\alpha''$  相が対応すると考えられる。4O 合金では残留した  $\beta_2$  相が外部応力の増加によって MT したが、5O 合金では 800 MPa の外力を負荷しても  $\beta_2 \rightarrow \alpha''$  MT が生じなかった。
- $\beta_1$  相と  $\beta_2$  相における MT 挙動の差は、 $\beta_1$  相と  $\beta_2$  相の組成差に由来したものであると考えられる。 $\beta_1$  相は Nb ( $\beta$  相安定化元素) が少ないため MT が生じやすく、優先的な MT サイトとなった。一方で、 $\beta_2$  相は Nb を多く含むため  $\beta$  相の安定性が高く、 $\beta_2$  相の形成は MT に対して障壁として作用した。
- 一連の解析によって、Ti-Nb 合金への O の添加は  $\beta$  相 SD を誘起し、SD 組織の形成が MT 挙動ならびに力学応答に影響を与えることが示された。SD が生じた合金ではナノスケールの  $\alpha''$  相の形成が確認できたことから、Ti-Nb-O 合金のナノドメイン形成ならびに力学応答に  $\beta$  相 SD が関与している可能性があると考えられる。

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

#### 3-5 参考文献

- [1] H.Y. Kim, S. Hashimoto, J. Il Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki: Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Ti-Nb Alloys, *Mater. Trans.* 45 (2004) 2443–2448.
- [2] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki: Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys, *Acta Mater.* 54 (2006) 2419–2429.
- [3] Y. Nii, T. Arima, H.Y. Kim, S. Miyazaki: Effect of randomness on ferroelastic transitions: Disorder-induced hysteresis loop rounding in Ti-Nb-O martensitic alloy, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 214104.
- [4] M. Tahara, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki: Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added  $\beta$ -Ti alloys, *Acta Mater.* 59 (2011) 6208–6218.
- [5] J. Il Kim, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki: Shape Memory Behavior of Ti-22Nb-(0.5-2.0)O(at%) Biomedical Alloys, *Mater. Trans.* 46 (2005) 852–857.
- [6] M. Tahara, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki: Role of interstitial atoms in the microstructure and non-linear elastic deformation behavior of Ti–Nb alloy, *J. Alloys Compd.* 577 (2013) S404–S407.
- [7] M. Tahara, T. Kanaya, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki: Heating-induced martensitic transformation and time-dependent shape memory behavior of Ti–Nb–O alloy, *Acta Mater.* 80 (2014) 317–326.
- [8] H.Y. Kim: Martensitic Transformation of Ti-base Alloys, *Mater. Japan.* 53 (2014) 11–17.
- [9] J.G. Niu, W.T. Geng: Oxygen-induced lattice distortion in  $\beta$ -Ti 3 Nb and its suppression effect on  $\beta$  to  $\alpha$  transformation, *Acta Mater.* 81 (2014) 194–203.
- [10] H.Y. Kim, L. Wei, S. Kobayashi, M. Tahara, S. Miyazaki: Nanodomain structure and its effect on abnormal thermal expansion behavior of a Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O alloy, *Acta Mater.* 61 (2013) 4874–4886.
- [11] L.S. Wei, H.Y. Kim, S. Miyazaki: Effects of oxygen concentration and phase stability on nano-domain structure and thermal expansion behavior of Ti–Nb–Zr–Ta–O alloys, *Acta Mater.* 100 (2015) 313–322.
- [12] M. Enomoto: The O-Ti-V system (oxygen-titanium-vanadium), *J. Phase Equilibria.* 17 (1996) 539–545.
- [13] J.L. Murray: The Mo–Ti (Molybdenum-Titanium) system, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 2 (1981) 185–192.
- [14] M. Ikeda, S. Komatsu, Y. Nakamura: Effects of Sn and Zr Additions on Phase Constitution and Aging Behavior of Ti-50 mass% Ta Alloys Quenched from  $\beta$ ;

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

- Single Phase Region, *Mater. Trans.* 45 (2004) 1106–1112.
- [15] Y. Zhang, H. Liu, Z. Jin: Thermodynamic assessment of the Nb-Ti system, *Calphad.* 25 (2001) 305–317.
- [16] D.L. Moffat, U.R. Kattner: The stable and metastable Ti-Nb phase diagrams, *Metall. Trans. A.* 19 (1988) 2389–2397.
- [17] H.L. Wang, S.A.A. Shah, Y.L. Hao, F. Prima, T. Li, J.M. Cairney, Y.D. Wang, Y. Wang, E.G. Obbard, S.J. Li, R. Yang: Stabilizing the body centered cubic crystal in titanium alloys by a nano-scale concentration modulation, *J. Alloys Compd.* 700 (2017) 155–158.
- [18] Y.L. Hao, H.L. Wang, T. Li, J.M. Cairney, A.V. Ceguerra, Y.D. Wang, Y. Wang, D. Wang, E.G. Obbard, S.J. Li, R. Yang: Superelasticity and Tunable Thermal Expansion across a Wide Temperature Range, *J. Mater. Sci. Technol.* 32 (2016) 705–709.
- [19] H.L. Wang, Y.L. Hao, S.Y. He, T. Li, J.M. Cairney, Y.D. Wang, Y. Wang, E.G. Obbard, F. Prima, K. Du, S.J. Li, R. Yang: Elastically confined martensitic transformation at the nano-scale in a multifunctional titanium alloy, *Acta Mater.* 135 (2017) 330–339.
- [20] Y.M. Zhu, M.Z. Bian, J.F. Nie: Tilt boundaries and associated solute segregation in a Mg-Gd alloy, *Acta Mater.* 127 (2017) 505–518.
- [21] W. Fuming, H.M. Flower: Phase separation reactions in Ti-50V alloys, *Mater. Sci. Technol.* 5 (1989) 1172–1177.
- [22] V.V. Molokanov, P.B. Budberg, D.B. Chyernov: Oxygen influence on phase equilibria in binary systems of titanium with vanadium, niobium and tantalum, *Fazovye Ravnovesiya Met. Splav.* (1981) 135–138.
- [23] Y. Wang, A.G. Khachaturyan: Three-dimensional field model and computer modeling of martensitic transformations, *Acta Mater.* 45 (1997) 759–773.
- [24] A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H.R. Schober, G. Vogl: Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals. II. bcc zirconium, a model case of dynamical precursors of martensitic transitions, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 10948–10962.
- [25] 日本金属学会: 金属データブック, 改訂3版, 丸善, 東京, 1993.
- [26] M. Dechamps, A. Dubertret, L. P: Étude des transformations structurales de quelques alliages du système titane-zirconium-oxygène, *Comptes Rendus Hebd. Des Séances l'Académie Des Sci. C.* 273 (1971) 1725–1728.
- [27] 高木知弘, 山中晃徳: フェーズフィールド法 数値シミュレーションによる材料組織設計, 養賢堂, 2012.
- [28] S.G. Kim, W.T. Kim, T. Suzuki: Phase-field model for binary alloys, *Phys. Rev. E.* 60 (1999) 7186–7197.
- [29] 小山敏幸: 材料設計計算工学 計算組織学編 フェーズフィールド法による組織

### 第3章 Ti-Nb-O合金のナノ組織形成に関するフェーズフィールド解析

形成解析, 内田老鶴圃, 2011.

- [30] J.W. Cahn, J.E. Hilliard: Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258–267.
- [31] K.C.H. Kumar, P. Wollants, L. Delaey: Thermodynamic calculation of Nb-Ti-V phase diagram, *Calphad.* 18 (1994) 71–79.
- [32] A.T. Dinsdale: SGTE data for pure elements, *Calphad.* 15 (1991) 317–425.
- [33] R.J. Pérez, A.R. Massih: Thermodynamic evaluation of the Nb–O–Zr system, *J. Nucl. Mater.* 360 (2007) 242–254.
- [34] A. Massih, R. Pérez: Thermodynamic evaluation of the Nb–O system, *Quantum Technol. AB.* 2 (2006) PM 05-002.
- [35] B.-J. Lee, N. Saunders: Thermodynamic evaluation of the Ti-Al-O ternary system, *Zeitschrift Für Met.* 88 (1997) 152–161.
- [36] R. Salloom, D. Reith, R. Banerjee, S.G. Srinivasan: First principles calculations on the effect of interstitial oxygen on phase stability and  $\beta$ - $\alpha''$  martensitic transformation in Ti–Nb alloys, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 11473–11487.

## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-1 緒言

3章では Ti-Nb-O 合金について、先行研究[1]の溶体化熱処理温度 (1073 K) で  $\beta$  相の相分離が生じることを想定し、1073 K での  $\beta$  相スピノーダル分解 (SD) と 300 K でのマルテンサイト変態 (MT) をフェーズフィールド法に基づいて解析した。その結果、Ti-23Nb-4O (at.%)合金において SD 組織を反映したナノスケールの  $\alpha''$ 相が形成し、Ti-Nb-O 合金のナノドメイン形成に  $\beta$  相 SD が関与している可能性が示された。しかし、Ti-23Nb-4O (at.%)合金は先行研究[1]でナノドメインの形成が確認されている合金よりも添加 O 量が多く、TEM 観察によってナノドメインの形成が確認されている Ti-23Nb-1O (at.%)合金では  $\beta$  相 SD が生じなかった。M. Tahara らは 1173 K で溶体化熱処理した Ti-Nb-O 合金においても、ナノドメイン形成に由来した特徴的な力学応答が生じる事を報告しており[1]、Ti-Nb-O 合金の  $\beta$  相 SD が溶体化熱処理以外のプロセスで生じている可能性がある。

本章では実時間スケールで  $\beta$  相 SD に関するフェーズフィールドシミュレーションを実施し、Ti 合金への侵入型元素の添加が誘起する  $\beta$  相 SD について解析を行う。

### 4-2 計算方法

計算には 2-3 節で述べた PF モデルを用い、各温度での  $\beta$  相相分離を計算した。 $\beta$  相相分離シミュレーションでは全自由エネルギーには化学的エネルギーと勾配エネルギーを考慮した。計算にあたり、化学的エネルギーのみを考慮した場合に、理想溶体モデルで記述される单相に関して、Cahn-Hilliard 方程式が Fick の法則と一致するように、拡散モビリティ  $M_{\text{Nb}}, M_{\text{O}}$  を拡散係数  $D_{\text{Nb}}, D_{\text{O}}$  を用いて以下の式で評価した。

$$M_{\text{Nb}} = D_{\text{Nb}} z_{\text{Nb}} z_{\text{Ti}}, \quad (4-2-1)$$

## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

$$M_O = D_O z_O y_{Va}, \quad (4-2-2)$$

$$D_{Nb} = D_{Nb1}^0 \exp\left(-\frac{Q_{Nb1}}{RT}\right) + D_{Nb2}^0 \exp\left(-\frac{Q_{Nb2}}{RT}\right), \quad (4-2-3)$$

$$D_O = D_O^0 \exp\left(-\frac{Q_O}{RT}\right) \quad (4-2-4)$$

ここで、 $D_{Nb1}^0, D_{Nb2}^0, D_O^0$  は拡散係数の頻度項、 $Q_{Nb1}, Q_{Nb2}, Q_O$  は拡散の活性化エネルギーである。

計算は2次元(2D)ならびに1次元(1D)で行い、微分方程式の数値計算には陽的オイラー法による有限差分法を用いた。境界条件には周期的境界条件を設定し、すべての物理量を以下の基準単位を用いて無次元化した。エネルギーの基準は  $RT$ 、長さの基準には差分格子の差分長さ  $l_0$ 、時間の基準は  $(M_{Nb} RT / l_0^2)^{-1}$  とした。

$\beta$  相のエネルギー  $G^\beta$  の計算には Table 4-2-1 の熱力学パラメータを用いた。また、拡散係数に関するパラメータを Table 4-2-2 に示す。記載のないパラメータについては Table 3-2-2 の値を用いた。

## 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

Table 4-2-1 Gibbs energy parameters of  $\beta$  phase of the Ti-Nb-O system. The functions are shown in Table 3-2-1.

$\beta$  phase: (Nb, Ti)(O, Va)<sub>3</sub>

$${}^\circ G_{\text{Nb:O}}^\beta = \text{GNB2O5} - \text{GNB1O2} + 2.5 \times 10^5 \quad [2,3]$$

$${}^\circ G_{\text{Nb:Va}}^\beta = \text{GHSERNB} \quad [4,5]$$

$${}^\circ G_{\text{Ti:O}}^\beta = -4 \times 10^5 + \text{GHSERTI} + 3 \cdot \text{GHSEROO} \quad [6]$$

$${}^\circ G_{\text{Ti:Va}}^\beta = \text{GBCCTI} \quad [4]$$

$${}^{(0)} L_{\text{Nb,Ti:Va}}^\beta = 13045.3 \quad [7]$$

$${}^{(0)} L_{\text{Nb:O,Va}}^\beta = -6.70149 \times 10^5 + 76.4T \quad [2,3]$$

$${}^{(1)} L_{\text{Nb:O,Va}}^\beta = -3.54266 \times 10^5 \quad [2,3]$$

$${}^{(0)} L_{\text{Ti:O,Va}}^\beta = -1.207249 \times 10^6 + 274.32025T \quad [6]$$

Table 4-2-2 Diffusion coefficients in Ti-Nb-O system.

Frequency factor ( $\text{J m}^{-1}$ ) [8]

$$D_{\text{Nb1}}^0 = 5 \times 10^{-7}, \quad D_{\text{Nb2}}^0 = 2 \times 10^{-3},$$

$$D_{\text{O}}^0 = 2 \times 10^{-6}$$

Activation energy ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) [8]

$$Q_{\text{Nb1}} = 165, \quad Q_{\text{Nb2}} = 306, \quad Q_{\text{O}} = 115$$



## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-3 Ti-Nb-O 合金の $\beta$ 相相分離に要する時間スケール

#### 4-3-1 はじめに

M. Tahara らは冷間圧延後に 1073 K で溶体化熱処理し、水冷した Ti-Nb-O 合金に対する TEM 観察によって、ナノドメインの形成を確認している[1]。溶体化熱処理温度以外での  $\beta$  相相分離を考えると、水冷過程で  $\beta$  相 SD が進行する可能性が考えられる。しかし、水冷に伴う温度変化は速く、短時間の内に温度が低下するため、一般的に水冷中には原子拡散は生じず、冷却前の濃度場が室温においても保持されるとみなされている。本節では、冷却中に  $\beta$  相 SD が生じる可能性について検討するために、等温  $\beta$  相相分離に要する時間スケールを調査した。解析には 2-3 節ならびに 4-2 節で示したフェーズフィールドモデルを用い、拡散モビリティと拡散係数を関連付けることで、 $\beta$  相相分離に要する時間を定量的に評価した。

#### 4-3-2 計算方法

3 章と同じく Ti-23Nb- $c$ O (at.%) 合金 ( $c=1, 2, 3, 4, 5$ ) を対象として、700~1073 K での等温  $\beta$  相相分離シミュレーションを行った。また、比較のため、Ti-40Nb (at.%)合金についても 700 K ならびに 600 K にて等温  $\beta$  相相分離シミュレーションを実施した。本節では 3 章と同じく Ti-23Nb- $c$ O (at.%) 合金を  $c$ O 合金と称する。計算条件を Table 4-3-1 に示す。状態図計算ならびに平衡計算には状態図計算ソフト Pandat を用いた。

Table 4-3-1 Simulation condition in section 4-3.

For 2D simulation	
Calculation area (nm <sup>2</sup> )	10×10
Computational grids	64×64
Unit time step, $\Delta t'$	$2 \times 10^{-2}$
For 1D simulation	
Calculation area (nm)	30
Computational grids	100
Unit time step, $\Delta t'$	$1 \times 10^{-2}$

## 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-3-3 結果と考察

#### 4-3-3-1 $\beta$ 相のスピノーダル分解

Ti-Nb 二元系合金の平衡状態図と  $\beta$  相のみを考慮した場合の計算状態図を Fig. 4-3-1 (a)に示す。Fig. 4-3-1 (a)には Ms 点[9]と  $T_0$  線も示した。 $T_0$  線は  $G^\beta = G^\alpha$  が成立する温度として計算した。Ti-Nb 二元系合金の平衡状態図は  $\beta$  相と  $\alpha$  相ならびにその二相共存領域で構成された。一方で、 $\beta$  相のみを考慮した場合は  $\beta$  相の二相分離領域が 800 K 程度の温度域まで存在した。Ti-Nb-O 三元系合金について、 $\beta$  相のみを考慮した場合の 1073 K における等温切断状態図 (Ti-rich 領域) を Fig. 4-3-1 (b)に示す。Fig. 4-3-1 (b)にはスピノーダル線 (赤線) と  $\beta$  相相分離のタイライン (緑線) も示した。スピノーダル線は以下の関係式を満たす組成として計算した。

$$\left( \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial z_{\text{Nb}} \partial z_{\text{O}}} \right)^2 - \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial z_{\text{Nb}}^2} \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial z_{\text{O}}^2} = 0 \quad (4-3-1)$$

三元系合金では 1073 K においても  $\beta_1 + \beta_2$  二相共存領域ならびに SD 領域が広範な組成域において広がった。Eq. (2-3-19)に記したように、本研究では 3 種類の O の八面体侵入サイトを区別せず、O の侵入によるひずみを等方的なものとしてみなした。そのため、 $\beta$  相相分離シミュレーションでは弾性ひずみエネルギーを考慮しても相分離組織の形態に大きな影響を与えなかったため、相分離シミュレーションでは弾性ひずみエネルギーを考慮せず計算を行った。局所的な O の侵入サイトを考慮すると、O の侵入によって特定の方位に大きなひずみ場が形成する可能性があるため、局所的な弾性ひずみエネルギーを考慮した場合、相分離領域は Fig. 4-3-1 (b)の  $\beta_1 + \beta_2$  二相共存領域の内側に位置すると考えられる。Ti-Nb-O 三元系合金と Ti-Nb 二元系合金を比較すると、Ti-Nb-O 三元系合金では Ti-Nb 二元系合金において  $\beta$  相相分離が生じる臨界温度よりも、300 K 程度高い温度域において  $\beta$  相相分離領域が存在しており、O 添加によって Ti-Nb 合金の  $\beta$  相相分離が強く誘起されることが分かる。

Ti-40at.%Nb 合金に対する、700 K ならびに 600 K での  $\beta$  相相分離 1D シミュレーション結果を Fig. 4-3-2 に示す。いずれの温度においても、 $\beta$  相が Nb-rich 相と Nb-lean 相にナノスケールで相分離した。600 K では 700 K よりも微細な相分離組織が形成した。SD

## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

に要した時間に注目すると、700 K ではSDの進行に約  $2 \times 10^3$  s の時間を要した。一方で、600 K では約  $5 \times 10^4$  s の時間を要し、温度の低下に伴って相分離に要する時間が長くなった。

cO 合金 ( $c=1, 2, 3, 4, 5$ ) について、1073 K での  $\beta$  相相分離シミュレーション (2D) の結果を Fig. 4-3-3 に示す。2~5O 合金では、3-3 節で示したように、 $\beta$  相が  $\beta_1$  相 ((Ti)(O, Va)<sub>3</sub>) と  $\beta_2$  相 ((Ti, Nb)(Va)<sub>3</sub>) に相分離し、ナノスケールの  $\beta_1+\beta_2$  組織が形成した。2~5O 合金のスピノーダル分解は 1.5 ms 程度の時間で進行しており、Ti-40at.%Nb 合金の相分離計算結果と比較すると、SD 進行が非常に速く、極短時間で SD 組織が形成した。Ti-Nb-O 合金の相分離に要する時間は、Ti-40at.%Nb 合金の  $10^{-6}$ ~ $10^{-5}$  倍であり、O 添加が Ti-Nb 合金の SD の時間スケールに大きな影響を与えることが示された。

第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の  $\beta$  相相分離

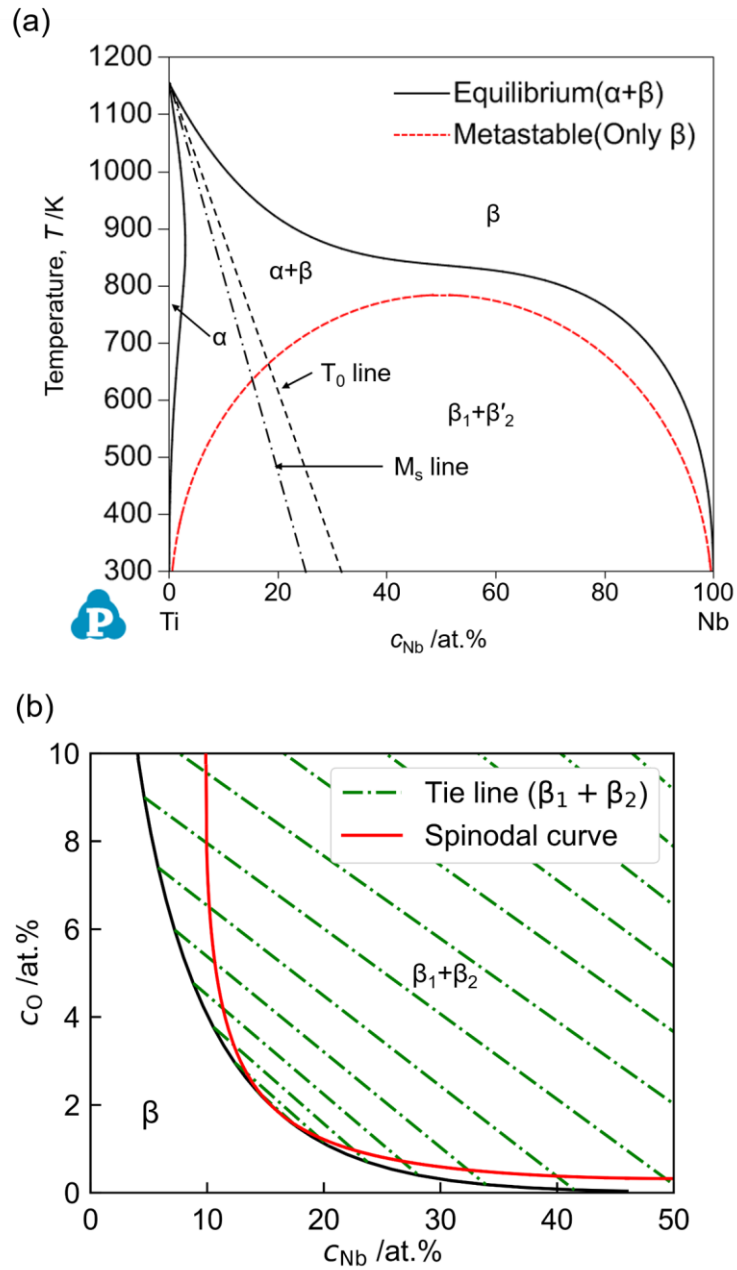


Fig. 4-3-1 (a) Equilibrium phase diagram and metastable phase diagram considering only the  $\beta$  phase in Ti-Nb binary system. The black broken and dash-dot lines in (a) represent the  $T_0$  and  $M_s$  lines[9], respectively. (b) Metastable phase diagram for the Ti-rich region in the Ti-Nb-O ternary system at 1073 K considering only the  $\beta$  phase.

#### 第4章 侵入型元素の添加が誘起するTi合金の $\beta$ 相相分離

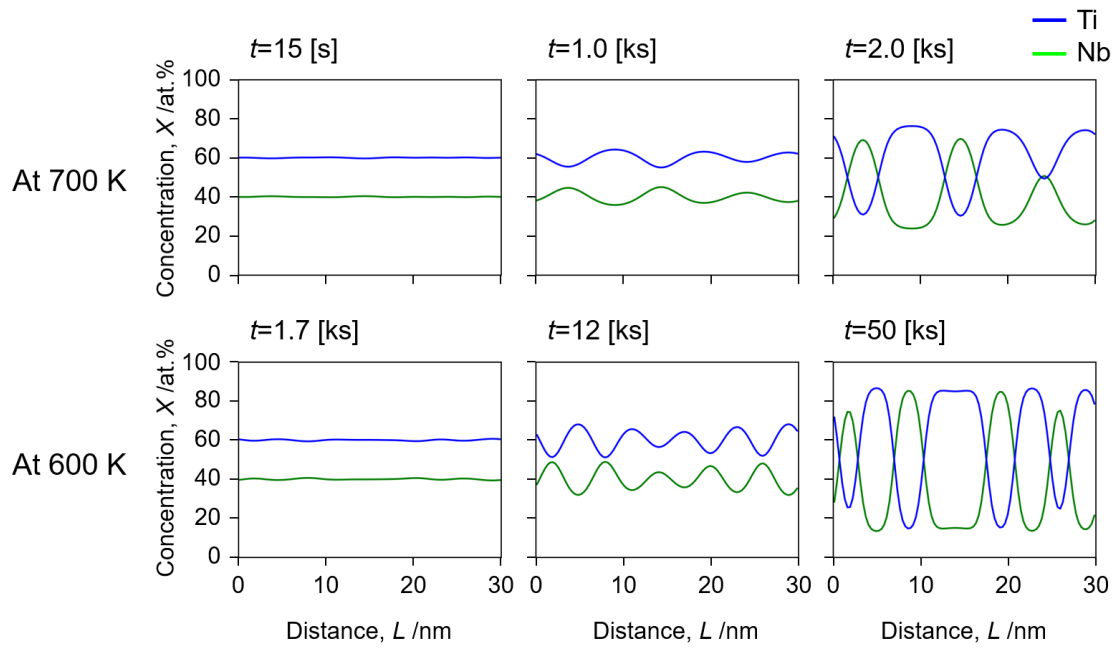


Fig. 4-3-2 One dimensional phase field simulations of the spinodal decomposition of the  $\beta$  phase in Ti-40at.%Nb alloy at 600 K and 700 K.

#### 第4章 侵入型元素の添加が誘起するTi合金の $\beta$ 相相分離

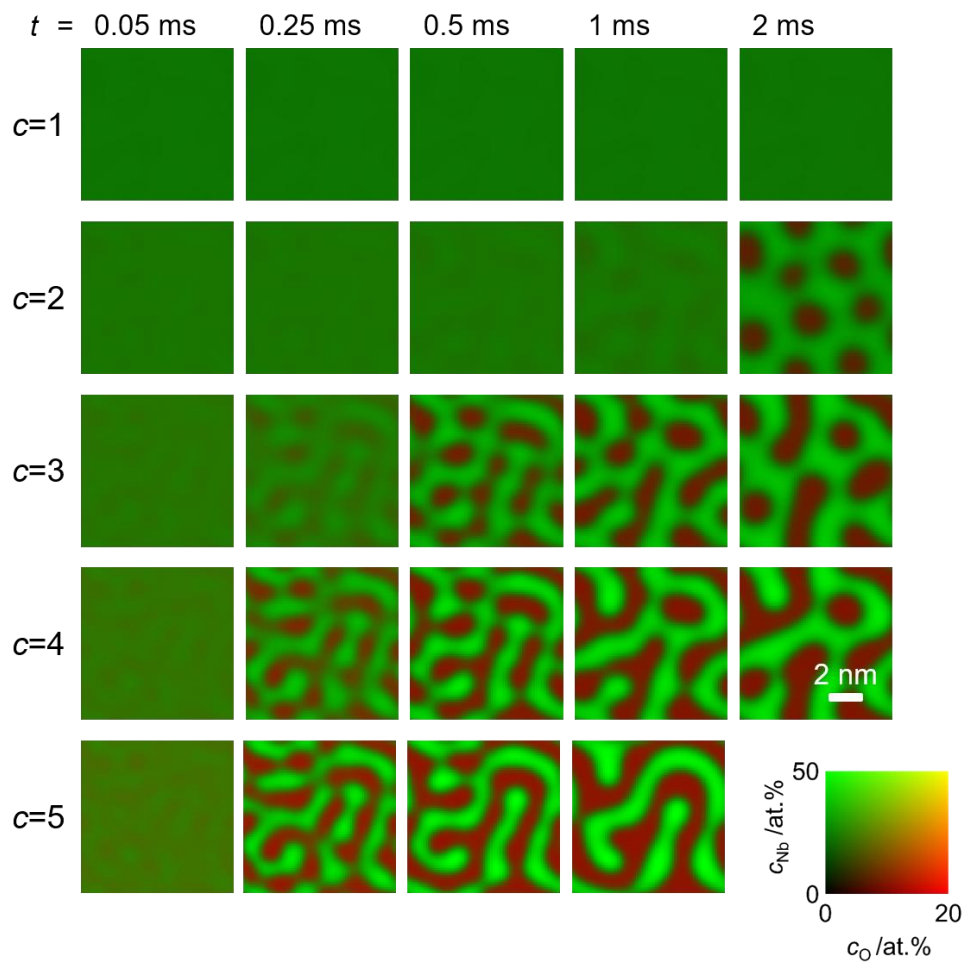


Fig. 4-3-3 Two dimensional phase field simulations of the spinodal decomposition of the  $\beta$  phase in Ti-23Nb- $c$ O (at.%) alloys ( $c=1, 2, 3, 4$  and  $5$ ) at 1073 K.

## 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-3-3-2 Ti-Nb-O 合金の高速 $\beta$ 相相分離の起源

4-3-3-1 にて Ti-Nb-O 三元系合金では Ti-Nb 二元系合金と比べて、非常に短時間で  $\beta$  相 SD が進行することを示した。ここでは、Ti-Nb-O 三元系合金において高速な  $\beta$  相 SD が生じる起源を解析する。

Ti-40at.%Nb 二元系合金ならびに  $c$ O 合金 ( $c=1, 2, 3, 4, 5$ ) の  $\beta$  相相分離の駆動力  $\Delta G_{\text{decomp}}$  を Fig. 4-3-4 に示す。ここで、 $\Delta G_{\text{decomp}}$  は  $\beta$  相相分離後のエネルギーと相分離前の均一固溶体のエネルギーの差として定義した。 $\Delta G_{\text{decomp}}$  は温度の低下に伴い単調に増加した。Ti-40at.%Nb 二元系合金では約 750 K 以上の温度域では  $\beta$  相相分離が生じず  $\Delta G_{\text{decomp}}$  が 0 となった。 $\Delta G_{\text{decomp}}$  はわずかに数 at.% の O の添加によって大きく増加し、 $c$ O 合金 ( $c=1, 2, 3, 4, 5$ ) は 1000 K において、Ti-40at.%Nb 二元系合金の 700 K における  $\Delta G_{\text{decomp}}$  と同等以上の駆動力を示した。 $\beta$  相相分離の駆動力は添加 O 量の増加に伴い増加しており、Fig. 4-3-3 において添加 O 量の増加に伴い  $\beta$  相の相分離傾向が強くなったことに対応した。

相分離シミュレーションに用いた拡散係数の温度依存性を Fig. 4-3-5 (a) に示す。O の拡散は Nb よりも早く、相分離は Nb の拡散に律速されると考えられる。Nb に関する平均拡散距離  $l_{\text{diff}}$  を Fig. 4-3-5 (b) に示す。 $l_{\text{diff}}$  はランダムウォークを仮定した場合に成立する以下の関係式を用いて計算した。

$$l_{\text{diff}} = \sqrt{2D_{\text{Nb}}t}. \quad (4-3-2)$$

1000~900 K では 1 s 未満の時間で  $l_{\text{diff}}$  が 10 nm 程度であり、800 K でも 5 s 程度で  $l_{\text{diff}}$  が 10 nm となる。Fig. 4-3-3 で形成した Ti-Nb-O 合金の  $\beta$  相 SD の相分離波長は数 nm 程度であり、1000~900 K では 1 s 未満の時間で十分に  $\beta_1+\beta_2$  相分離に必要な拡散距離が担保されると考えられる。これらの結果から、Ti-Nb-O 合金では、O 添加によって高速な拡散が可能な高温での  $\beta$  相相分離が誘起され、数秒未満の極短時間の間に SD が生じると考えられる。

#### 第4章 侵入型元素の添加が誘起するTi合金の $\beta$ 相相分離

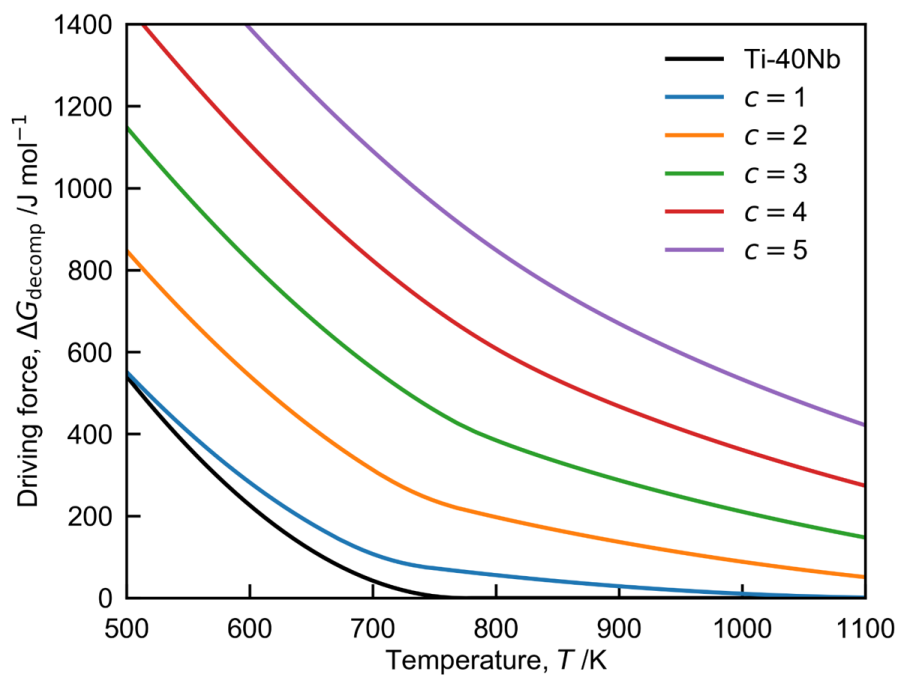


Fig. 4-3-4 Driving force of  $\beta$  phase decomposition in Ti-40at.% alloy and Ti-23Nb- $c$ O (at.%) alloys ( $c=1, 2, 3, 4$  and  $5$ ).



#### 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

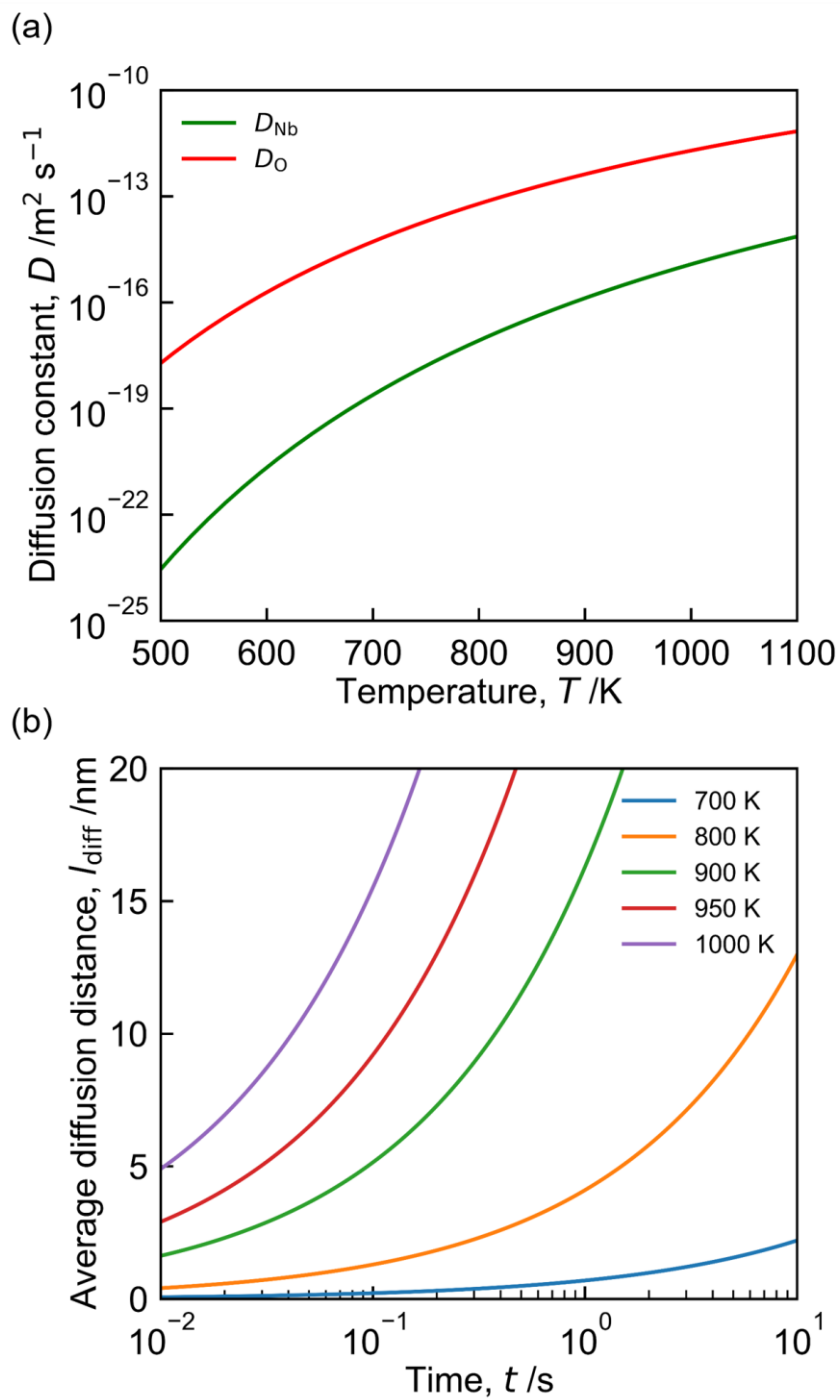


Fig. 4-3-5 (a) Diffusion constants of Nb and O and (b) average diffusion distance of Nb in  $\beta$ -Ti alloy.

## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-3-3-3 等温相分離図

Fig. 4-3-4 ならびに Fig. 4-3-5 において、温度の低下に伴い、 $\Delta G_{\text{decomp}}$  は増加し  $D_{\text{Nb}}$  は減少した。温度低下に伴う拡散係数の低下と駆動力の増加は、一般的な相変態にて確認される傾向である。このような変態では等温変態曲線 (TTT 曲線) が C 字の形状を示し、特定の温度にて変態が早く進行することが知られている。そこで、Ti-Nb-O 合金の  $\beta$  相相分離速度についても温度依存性を調査した。cO 合金 ( $c=1, 2, 3, 4$ ) に対する 900 K での  $\beta$  相相分離シミュレーション結果を Fig. 4-3-6 に示す。900 K では  $\Delta G_{\text{decomp}}$  の増加を反映して、1O 合金においても相分離が生じ、 $\beta_1+\beta_2$  組織が形成した。1073 K での相分離シミュレーション結果と比較すると、900 K では SD の進行が遅くなり、10~90 ms 程度の時間を要した。

SD の進行に要する時間を評価するために、以下の式で相分離率  $d_{\text{spt}}$  を定義した。

$$d_{\text{spt}} = \frac{\int |z_{\text{Nb}} - \bar{z}_{\text{Nb}}| \, d\mathbf{r}}{\int d\mathbf{r} \left( |z_{\text{Nb}}^{\text{eq},\beta_1} - \bar{z}_{\text{Nb}}| V^{\text{eq},\beta_1} + |z_{\text{Nb}}^{\text{eq},\beta_2} - \bar{z}_{\text{Nb}}| V^{\text{eq},\beta_2} \right)} \quad (4-3-3)$$

ここで、 $\bar{z}_{\text{Nb}}$  は  $z_{\text{Nb}}$  の空間平均、 $z_{\text{Nb}}^{\text{eq},\beta_i}$  ならびに  $V^{\text{eq},\beta_i}$  は  $\beta_i$  相の平衡組成ならびに平衡相分率である。 $d_{\text{spt}}=0$  は均一固溶状態の  $\beta$  相に対応しており、 $d_{\text{spt}}=1$  は  $\beta \rightarrow \beta_1+\beta_2$  相分離が完了することに対応している。Fig. 4-3-6 の計算結果に対して  $d_{\text{spt}}$  を求めた結果を Fig. 4-3-7 に示す。 $d_{\text{spt}}$  は SD の進行に伴い単調に増加しており、SD の進行度を評価する指標となった。

本研究では、 $d_{\text{spt}}=0.1$  となる時間を相分離に要する時間としてみなした。cO 合金 ( $c=1, 2, 3, 4, 5$ ) に関する相分離に要する時間の温度依存性を Fig. 4-3-8 に示す。Fig. 4-3-8 には 1073 K から 100, 500, 10000 K  $\text{s}^{-1}$  の速度で冷却したときの連続冷却曲線も示した。Fig. 4-3-8 は TTT 曲線に対応しており、本研究では等温相分離曲線と称する。Fig. 4-3-8 では、温度の低下に伴い相分離に要する時間が単調に増加しており、一般的な TTT 曲線で見られるノーズは生じなかった。cO 合金 ( $c=1, 2, 3, 4, 5$ ) のいずれにおいても、冷却速度 100, 500 K  $\text{s}^{-1}$  の連続冷却曲線は等温相分離曲線を通過した。100~500 K  $\text{s}^{-1}$  の冷却速度は水冷に対応しており、Ti-Nb-O 合金では水冷時に  $\beta$  相の相分離が生じる可能性が示唆される。

#### 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

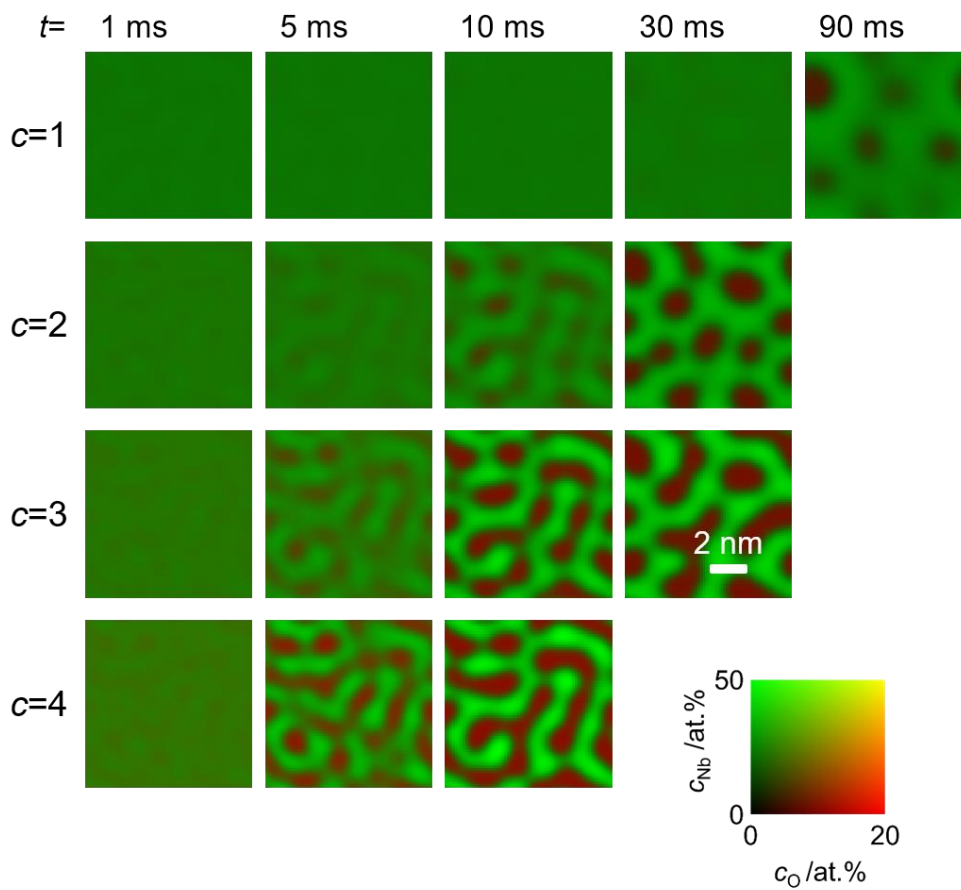


Fig. 4-3-6 Two dimensional phase field simulations of the spinodal decomposition of the  $\beta$  phase in Ti-23Nb- $c$ O (at.%) alloys ( $c=1, 2, 3, 4$  and  $5$ ) at 900 K.

#### 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

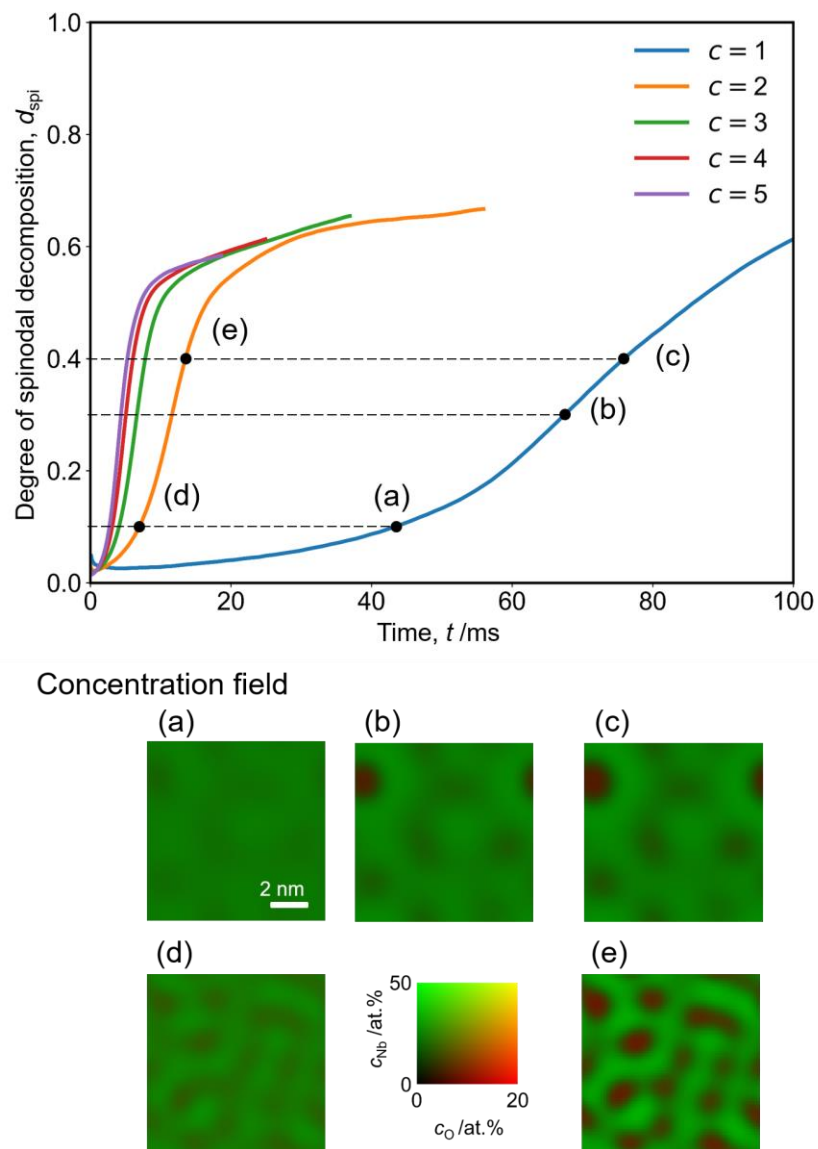


Fig. 4-3-7 Temporal changes in the degree of spinodal decomposition,  $d_{spi}$ , in the Ti-23Nb- $c$ O (at.%) alloys ( $c=1, 2, 3, 4$  and  $5$ ) at 900K and corresponding concentration fields.

第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の  $\beta$  相相分離

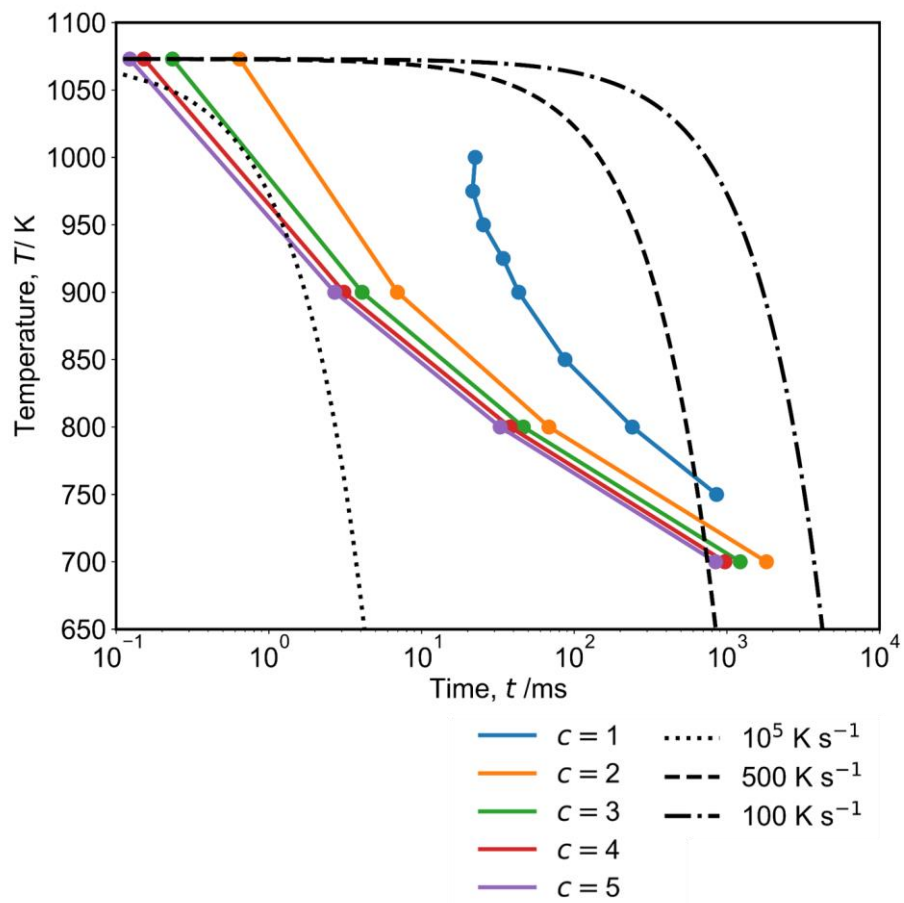


Fig. 4-3-8 Isothermal phase decomposition diagram in Ti-23Nb- $c$ O (at.%) alloys ( $c=1, 2, 3, 4$  and 5). The dotted, broken and dash-dot lines represent the continuous cooling curves from 1073 K.

## 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-3-4 小結

本研究では拡散係数を考慮したフェーズフィールドシミュレーションによって Ti-Nb-O 合金の  $\beta$  相相分離に要する時間を評価した。得られた結果を以下に示す。

- Ti-40at.%Nb 合金では 600~700 K において SD の進行に  $2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  s 程度の時間を要した。一方で、Ti-23Nb-cO (at.%)合金 ( $c=1, 2, 3, 4, 5$ ) では、非常に高速な SD が生じ、900~1073 K において 1~60 ms の間に SD が進行した。
- Ti-Nb 合金への O の添加は  $\beta$  相相分離の駆動力を増加させ、高温での  $\beta$  相 SD が誘起する。高温では拡散が速いため、極短時間の間に SD が進行した。
- SD に要する時間を評価するために相分離率を定義し、等温相分離曲線を作成した。水冷に対応する冷却速度 100~500 K の連続冷却曲線は、1O 合金の等温相分離曲線を通じた。Ti-Nb-O 合金では  $\beta$  相 SD が溶体化熱処理後の水冷過程においても生じる可能性があることが示された。

## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-4 連続冷却中に生じる Ti-Nb-O 合金の $\beta$ 相相分離

#### 4-4-1 はじめに

4-3 節では Ti-Nb-O 合金の  $\beta$  相相分離に関して等温相分離曲線を評価し、水冷中においても SD が進行する可能性を示した。本節では、連続冷却中の  $\beta$  相相分離をフェーズフィールド法によってシミュレーションし、冷却中の  $\beta$  相相分離挙動を解析した。

#### 4-4-2 計算方法

計算には 4-3 節と同様のモデルを用いた。Ti-23Nb-1O (at.%)合金を対象として、温度を Fig. 4-4-1 のように段階的に変化させ冷却過程での  $\beta$  相 SD を計算した。計算はすべて 1D で行った。計算条件を Table 4-4-1 に示す。

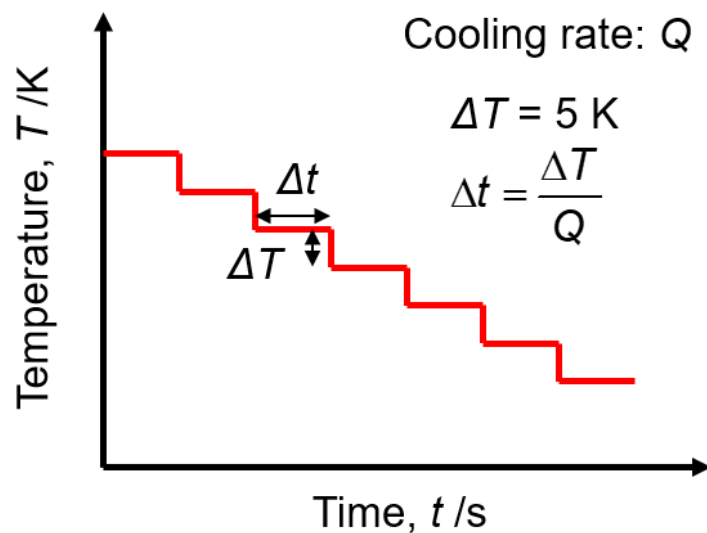


Fig. 4-4-1 Schematic representation of the simulation condition of continuous cooling.

## 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

Table 4-4-1 Simulation condition in section 4-4.

---

For 1D simulation	
Calculation area (nm)	100
Computational grids	640
Unit time step, $\Delta t'$	$2 \times 10^{-2}$

---



## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-4-3 結果と考察

#### 4-4-3-1 連続冷却中の相分離

400 K s<sup>-1</sup> の冷却速度で冷却中に生じた濃度変化を Fig. 4-4-2 に示す。SD による濃度変動が 1100~1000 K の温度域で生じ、800 K までの冷却過程で SD が進行した。800 K 以下の温度域では濃度プロファイルの変化は小さく、800 K での濃度プロファイルが室温まで保たれた。

Ti-23Nb-cO (at.%) 合金の縦断面状態図を Fig. 4-4-3 に示す。800 K 以上の温度域において  $\beta_1+\beta_2$  二相領域が存在したが、Ti-23Nb-(0.2~3)O (at.%)合金では 650~800 K の温度域において  $\beta$  相の三相相分離領域が存在した。本研究では低温域で新たに生じる  $\beta$  相を  $\beta_2'$  相と称する。Ti-23Nb-1O (at.%) 合金について、各温度での  $\beta_1$  相、 $\beta_2$  相、 $\beta_2'$  相の平衡組成と体積分率を Fig. 4-4-4 に示す。3 章で述べたように主な構成元素に注目すると、 $\beta_1$  相と  $\beta_2$  相はそれぞれ(Ti)(O, Va)<sub>3</sub>、(Ti, Nb)(Va)<sub>3</sub>と表現することができ、最も多く含まれている元素は Ti であった。一方で、低温で形成する  $\beta_2'$  相には Nb が最も多く含まれており、Nb を主体とした相であった。Ti-Nb 二元系合金では、準安定状態図上に Ti-rich 相と Nb-rich 相への  $\beta$  相相分離領域が存在することが報告されている[10]。Fig. 4-4-4 において、低温で生じた  $\beta_1$  相と  $\beta_2'$  相への相分離は Ti-rich 相と Nb-rich 相への相分離であり、 $\beta \rightarrow \beta_1+\beta_2'$  相分離は Ti-Nb 二元系合金の相分離に由来したものであると考えられる。前述のとおり、 $\beta_2$  相は含有する O 量が少なく、疑似的に Ti-Nb 二元系と見做すことができる。Fig. 4-3-1 に示したように、Ti-Nb 二元系合金では 800 K 以下の温度域で  $\beta$  相の相分離が生じる。Fig. 4-4-3 にて  $\beta_2'$  相は 700~800 K 以下の温度域で形成しており、Ti-Nb 二元系合金で相分離が生じる温度とよく対応している。一方で、高温で生じる  $\beta_1$  相と  $\beta_2$  相への相分離は、Ti-Nb 二元系合金の相分離とは構成相の組成が大きく異なった。熱力学モデルの観点から考えると、Ti-Nb 二元系合金では Ti-Nb 間の相互作用パラメータによって相分離生じる。一方で、(Nb, Ti)(O, Va)<sub>3</sub> のようなモデルの場合、相互作用パラメータだけでなく、エンドメンバー  $G_{X,Y}^{\beta}$  (X=Nb, Ti, Y=O, Va) の差も相分離に寄与することが知られている[11]。Ti-Nb-O 合金の  $\beta_1+\beta_2$  相分離では O の周りに Ti が多く集まっていることから、 $\beta_1+\beta_2$  相分離は Ti と O の親和性の高さに由来したものであると考えられる。

連続冷却中の相分離と  $\beta \rightarrow \beta_1+\beta_2$  相分離ならびに  $\beta \rightarrow \beta_1+\beta_2'$  相分離の関係を調査するた

#### 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

めに、 $400 \text{ K s}^{-1}$  の冷却速度で冷却したときに生じる相分離と、各温度での相分離の平衡状態の関係を調査した。各温度での  $\beta$  相相分離のタイラインとシミュレーションによって得られた濃度分布を Fig. 4-4-5 に示す。1000 K ではタイラインに沿って相分離が進行した。700 K では相分離の平衡状態は  $\beta_1+\beta_2+\beta_2'$  の三相共存となり、600 K 以下の温度域では  $\beta_1+\beta_2'$  が平衡状態となるため、タイラインが大きく回転したが、濃度分布は 800 K からほとんど変化しておらず、 $400 \text{ K s}^{-1}$  での冷却では、低温で生じる  $\beta \rightarrow \beta_1+\beta_2'$  相分離の影響をほとんど受けなかった。

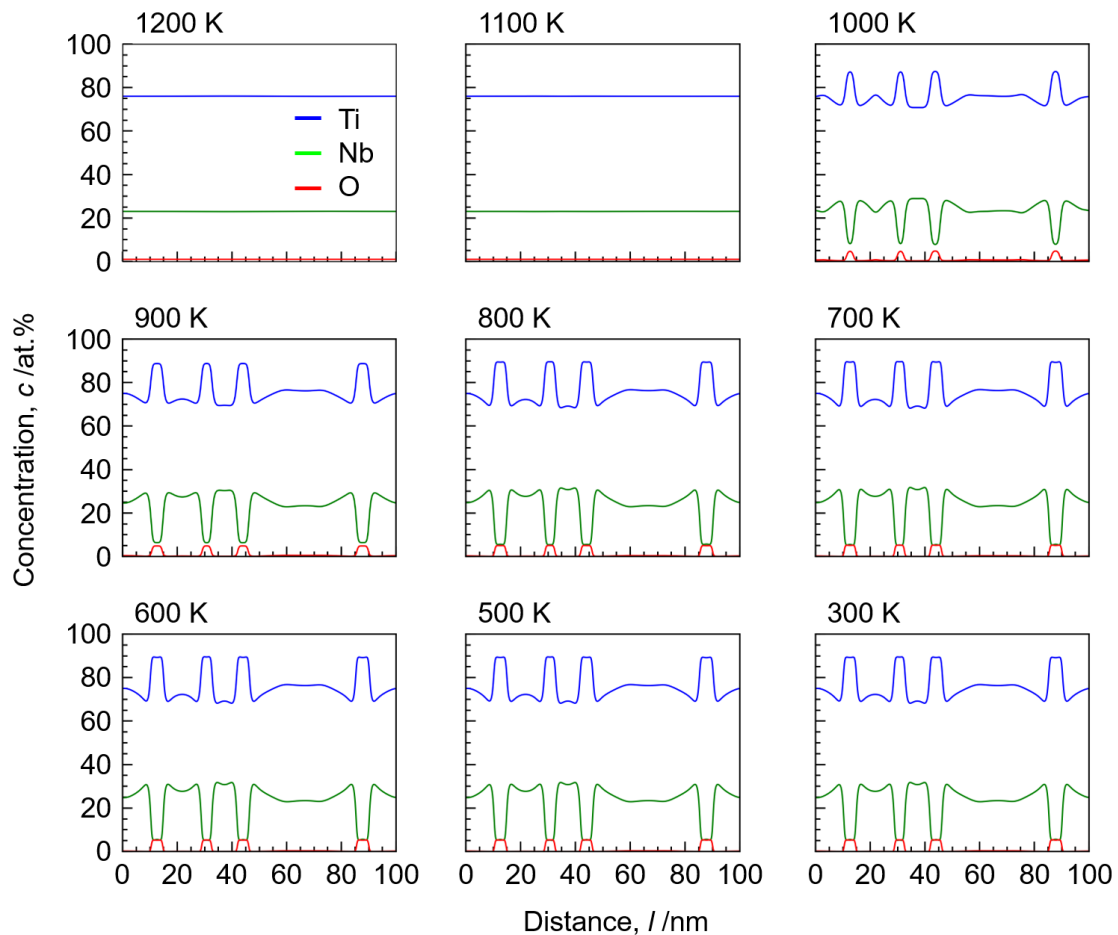


Fig. 4-4-2 Concentration profile under the continuous cooling condition with the cooling rate of  $400 \text{ K s}^{-1}$  in Ti-23Nb-1O (at.%) alloy.

第4章 侵入型元素の添加が誘起するTi合金の $\beta$ 相相分離

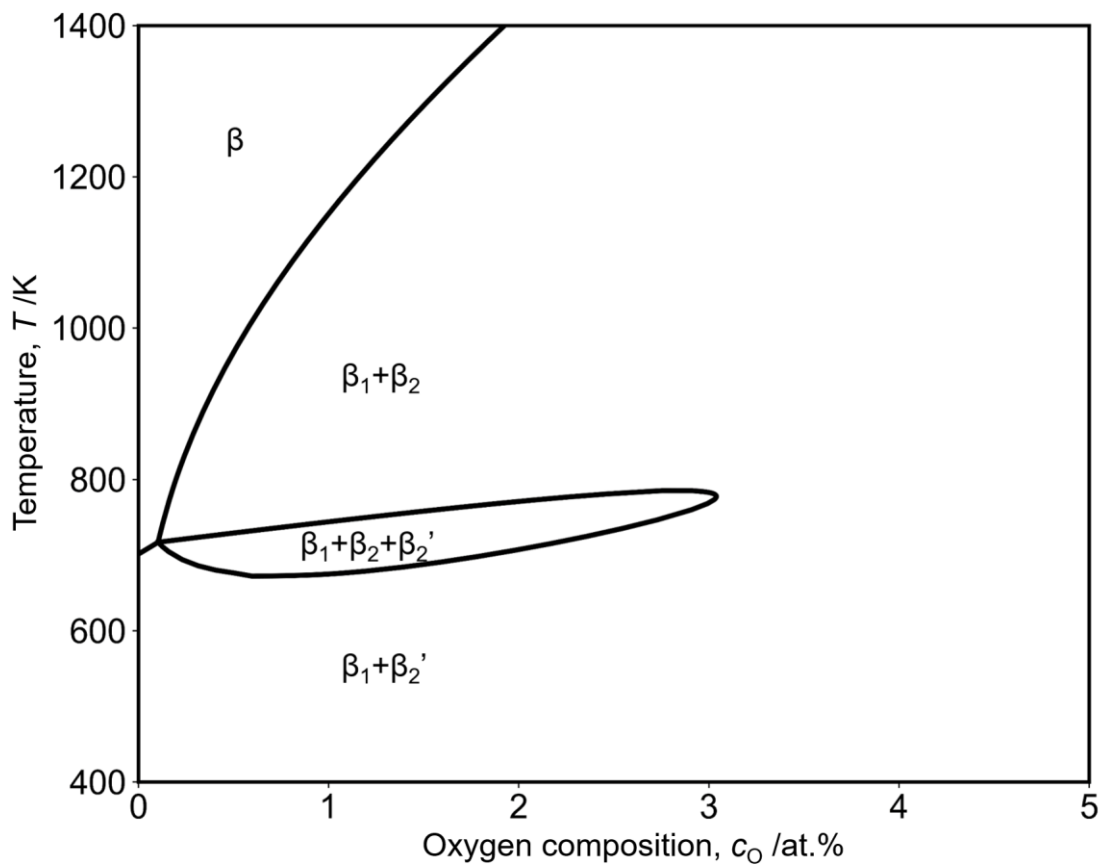


Fig. 4-4-3 Calculated partial longitudinal section of the metastable phase diagram in Ti-23Nb-(0~5)O (at.%) alloy considering only the  $\beta$  phase.

第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の  $\beta$  相相分離

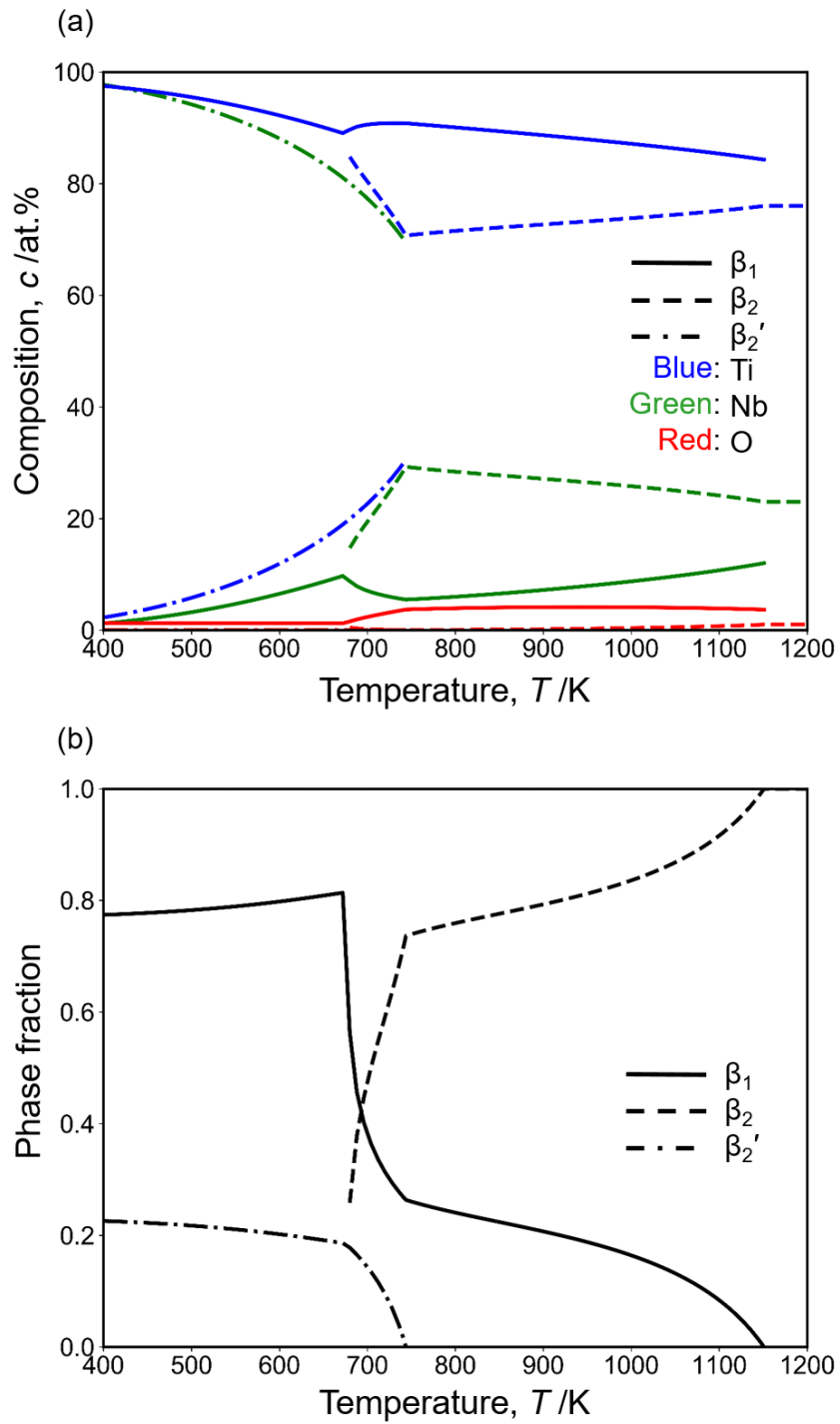


Fig. 4-4-4 Temperature dependence of (a) composition and (b) phase fraction of three  $\beta$  phases in Ti-23Nb-1O alloy.

第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の  $\beta$  相相分離

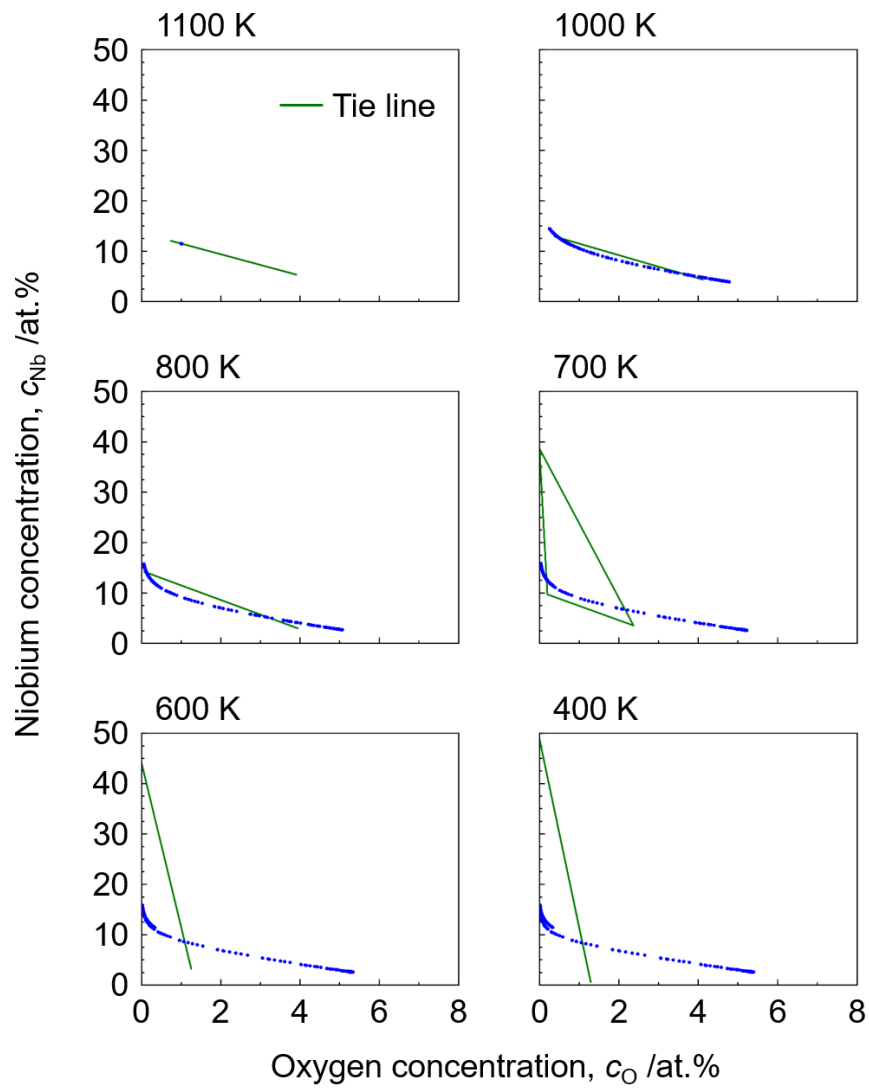


Fig. 4-4-5 Concentration distribution and tie line of  $\beta$  phase decomposition under the continuous cooling condition with the rate of  $400 \text{ K s}^{-1}$  in Ti-23Nb-1O (at.%) alloy.

## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-4-3-2 冷却速度の影響

冷却速度 300, 200, 100  $\text{K s}^{-1}$  での  $\beta$  相相分離シミュレーション結果を Fig. 4-4-6 に示す。100  $\text{K s}^{-1}$  の冷却速度では 1050 K において大きな濃度変調が生じており、900 K までの冷却過程で SD が進行した。それ以下の温度では濃度場の変化は小さく、300 K においても類似の濃度プロファイルが保持された。冷却速度の増加に伴い 1050 K での濃度変調は不明瞭になった。100  $\text{K s}^{-1}$  での冷却においても  $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$  相分離の影響は見られなかった。

冷却速度を増加させたときのシミュレーション結果を Fig. 4-4-7 に示す。1000  $\text{K s}^{-1}$  での冷却においても SD は進行しており、濃度変調が生じた。3000  $\text{K s}^{-1}$  では全体的な相分離は進行せず、局所的に組成変動が大きな領域が形成した。4000  $\text{K s}^{-1}$  では若干の濃度変調は存在するものの、明瞭な組成変動は見られなかった。これらの結果から、Ti-23Nb-1O (at.%) 合金の  $\beta$  相相分離を抑制するためには、3000~4000  $\text{K s}^{-1}$  の冷却速度が必要であると考えられる。このような速度で冷却した場合、相分離組織を反映したナノドメイン形成が生じず、Ti-Nb-O 合金も Ti-Nb 二元系合金と同様の力学特性を示すことが予測される。

冷却速度の異なる条件で形成する濃度変調に注目すると、冷却速度が速くなると相分離波長が短くなる傾向が存在した。SD では優先分解波長が温度の低下に伴い減少する [12]。冷却速度が遅い条件では、高温域で SD の進行に必要な時間を確保することができるため、大きな優先分解波長での濃度揺らぎを土台にしてその後の相分離が進行すると考えられる。一方で、冷却速度が速い場合では、優先分解波長が大きな領域での濃度変調の度合いが相対的に小さくなり、優先分解波長が小さな温度域の影響を受けやすくなるため組織が細かくなったと考えられる。

## 第4章 侵入型元素の添加が誘起するTi合金の $\beta$ 相相分離

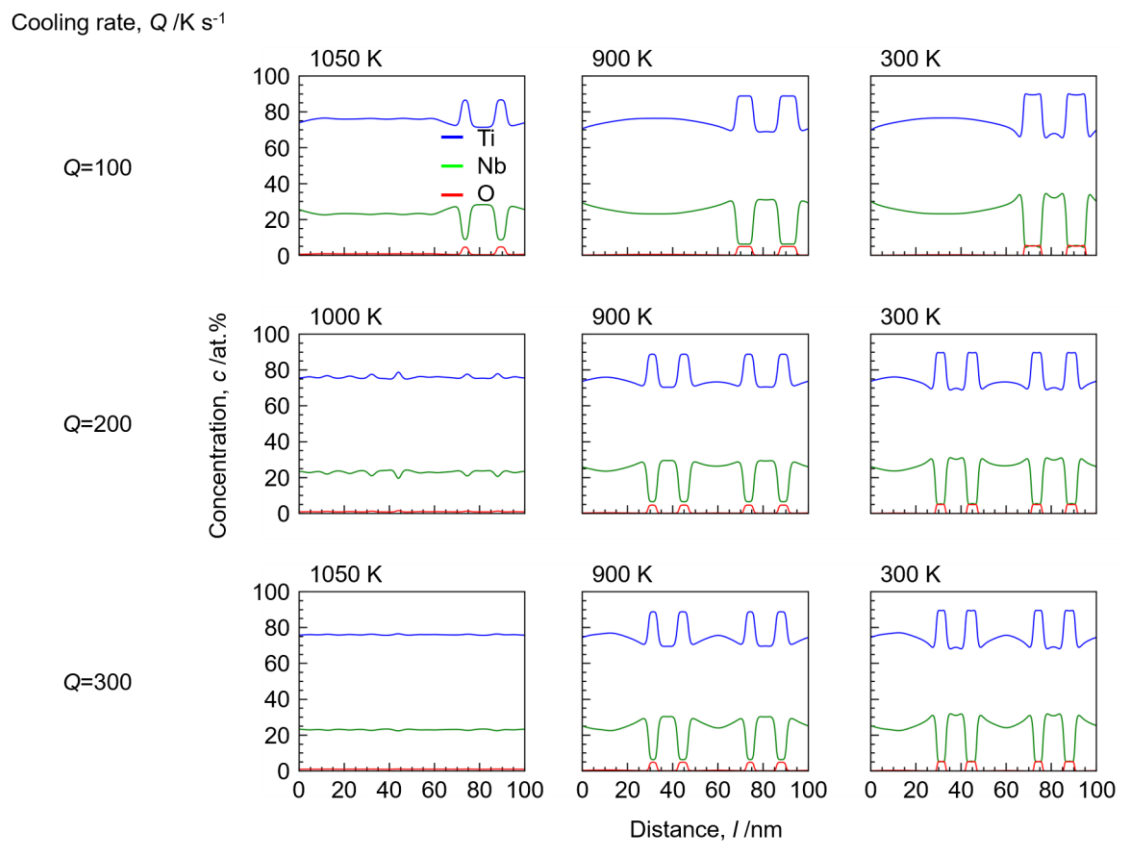


Fig. 4-4-6 Concentration profile under the continuous cooling condition with the cooling rate of 100, 200 and 300  $K s^{-1}$  in Ti-23Nb-1O (at.%) alloy.

## 第4章 侵入型元素の添加が誘起するTi合金のβ相相分離

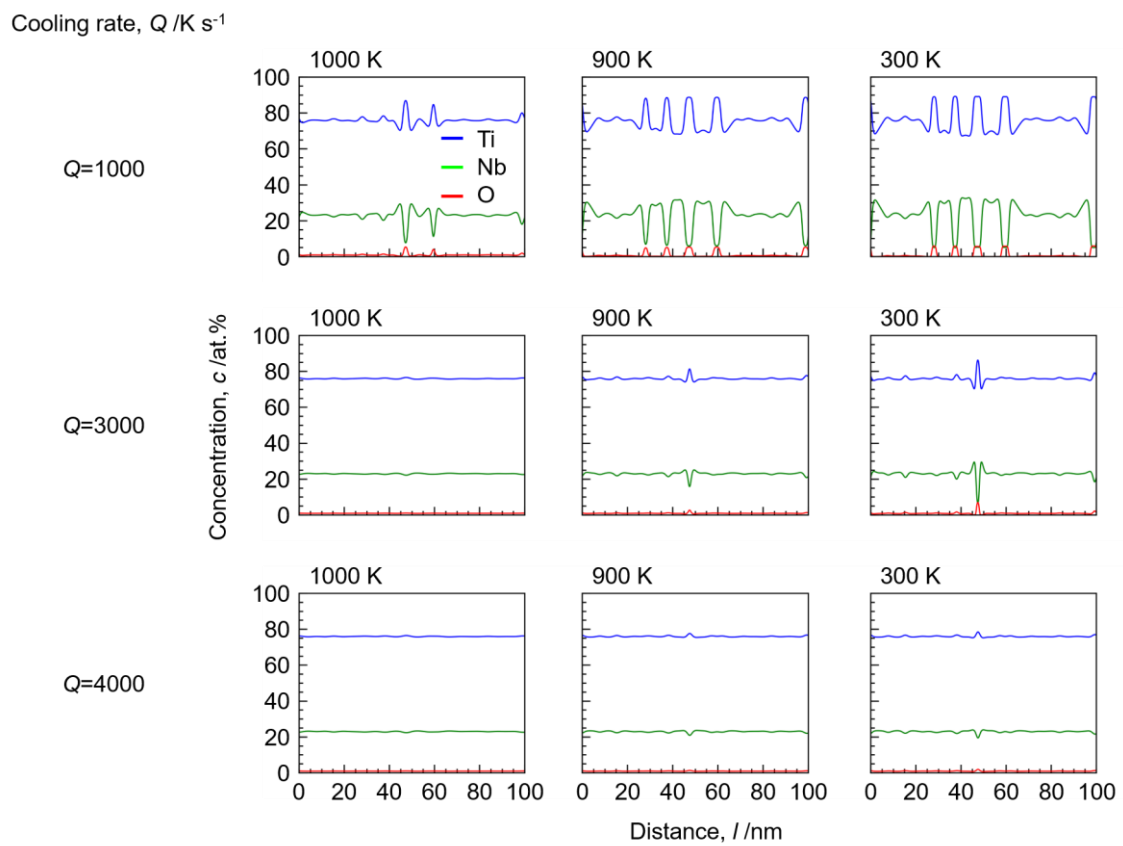


Fig. 4-4-7 Concentration profile under the continuous cooling condition with the cooling rate of 1000, 3000 and 400  $K s^{-1}$  in Ti-23Nb-1O (at.%) alloy.



## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-4-3-3 マルテンサイト変態の駆動力

連続冷却中に生じる相分離と等温保持に伴う相分離を比較するために行った、1000 K での  $\beta$  相相分離シミュレーション結果を Fig. 4-4-8 に示す。 $\beta$  相は SD によって  $\beta_1$  相と  $\beta_2$  相に分離した。この結果と連続冷却中に形成する相分離を比較すると、連続冷却中に生じる相分離は不完全で、様々な組成が空間的に分布していることが分かる。

3-3-3 項にて示したように、MT の駆動力  $\Delta G_{MT}$  は局所的な Nb 濃度によって大きく変化するため、連続冷却によって形成した不均一な濃度場が MT に影響を与える可能性がある。連続冷却中の  $\beta$  相相分離シミュレーションによって形成した濃度プロファイルに対して、 $\Delta G_{MT}$  を解析した。300 K での局所的な  $\Delta G_{MT}$  を Fig. 4-4-9 に示す。図中の一点鎖線は均一固溶体における  $\Delta G_{MT}$  である。等温保持時の  $\beta$  相相分離と同様に、連続冷却中の  $\beta$  相相分離によって、 $\Delta G_{MT}$  に局所的な不均一が生じた。前述のとおり、連続冷却中の SD では  $\beta_1$  と  $\beta_2$  への分離が不十分で、様々な Nb 濃度を有した領域が空間中に分散する。 $\beta_1$  相と  $\beta_2$  相に完全に二相分離した場合、 $\Delta G_{MT}$  はある二つの値を示すため、このような濃度場での MT を考えると、二段階の変態挙動が生じることが考えられる。3-3-2 項にて、等温保持にした Ti-23Nb-4O (at.%) 合金は二段階の大きなひずみ増加を示した。先行研究[13]において、Ti-Nb-O 合金では応力の増加に伴い、連続的に可逆ひずみが増加することが確認されているが、等温 SD によって形成した SD 組織での MT からこのような応答を説明することは難しい。一方で、連続冷却によって形成した SD 組織では Nb 濃度の不均一な分布を反映して、様々な  $\Delta G_{MT}$  の値を有した領域が空間中に分布している。このような濃度場での MT を考えると、外力の増加に伴って、対応する  $\Delta G_{MT}$  を有する部分が MT すると考えられ、先行研究[13]で確認されている Ti-Nb-O 合金の力学応答を説明することができる。

Fig. 4-4-9 では、 $\Delta G_{MT} < 0$  となっている領域は極めて少なくなっており、化学的なエネルギーの観点からは外力の負荷前に大部分の領域が MT することが示唆される。本研究では、 $\alpha''$  相のエネルギーとして  $\alpha$  相のエネルギーを代用しており、 $\alpha''$  相が非平衡相である事を考えると、 $\Delta G_{MT}$  を過剰に見積もっていると考えられる。実際の  $\Delta G_{MT}$  は Fig. 4-4-9 の値よりも小さく、高い駆動力を示している領域における優先的な MT によってナノドメインが形成し、それ以外の領域では外力の負荷によって MT が進行すると考えられる。

第4章 侵入型元素の添加が誘起するTi合金の $\beta$ 相相分離

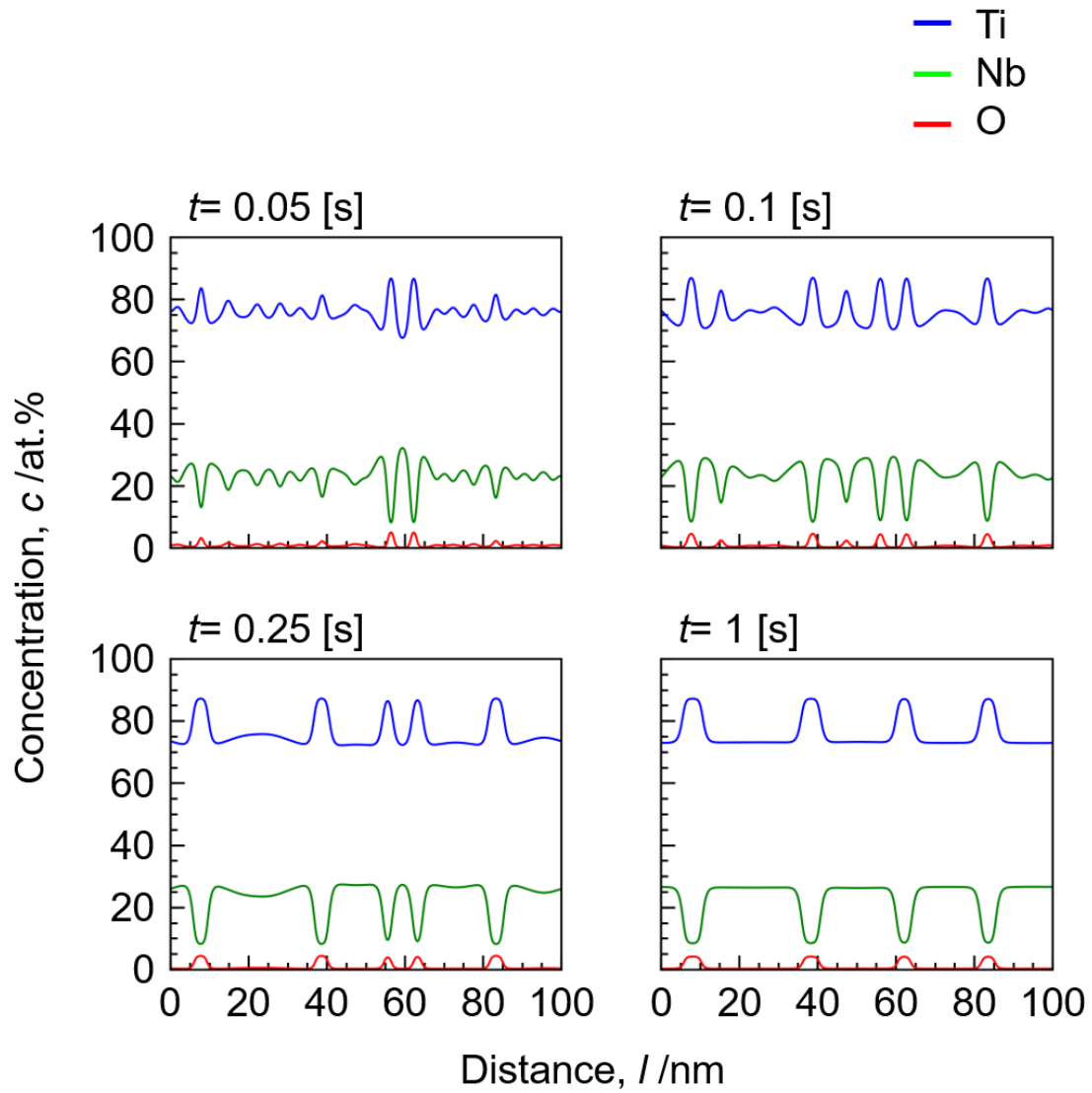


Fig. 4-4-8 Concentration profile at 1000 K in Ti-23Nb-1O (at.%) alloy.

第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の  $\beta$  相相分離

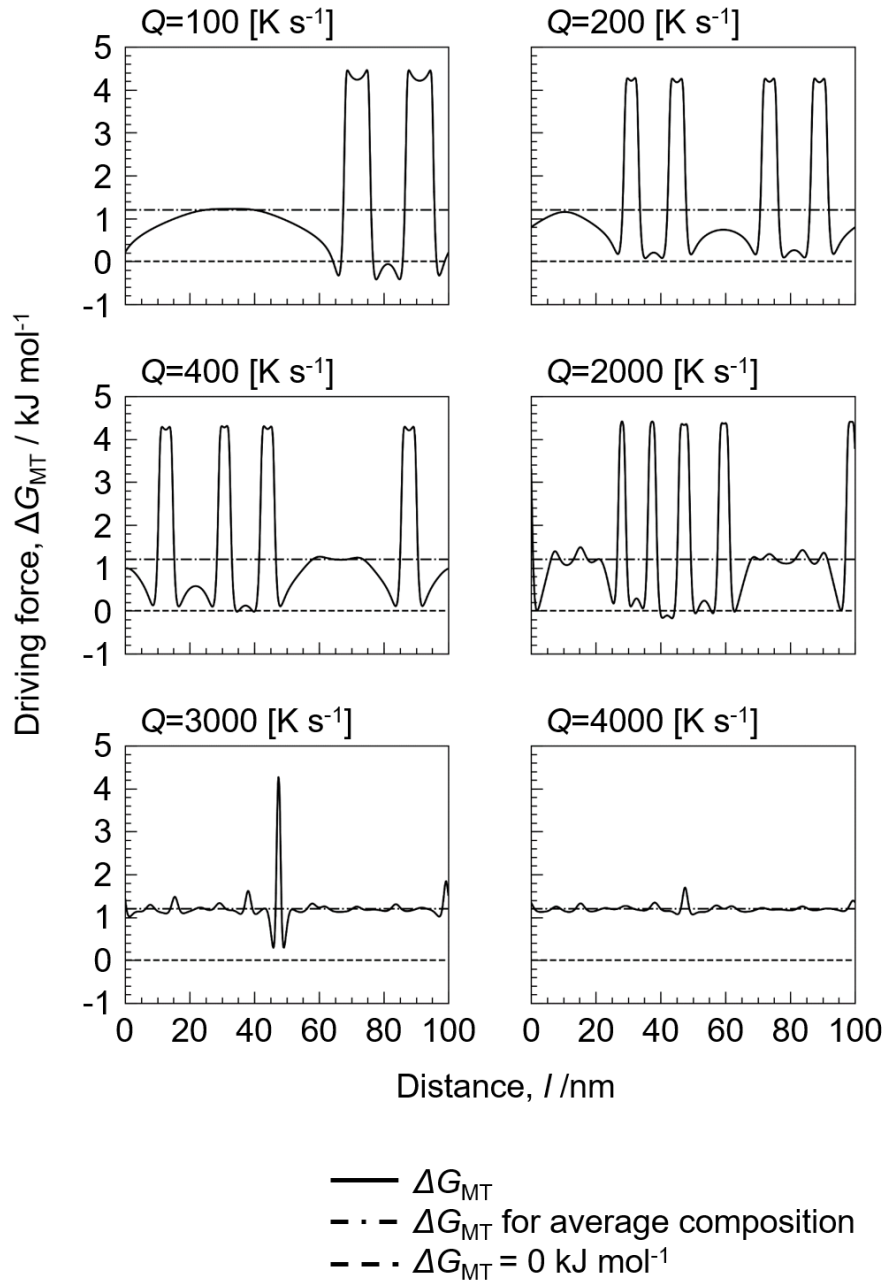


Fig. 4-4-9 Driving force of MT at 300 K in Ti-23Nb-1O (at.%) alloy undergone the continuous cooling.

## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-4-4 小結

本研究では連続冷却中の  $\beta$  相の相分離に注目し、PF シミュレーションを行った。得られた結果を以下にまとめる。

- Ti-23Nb-1O (at.%) 合金では  $400 \text{ K s}^{-1}$  の速度での冷却でも  $\beta$  相 SD が生じ、相分離組織が形成した。 $1000 \text{ K s}^{-1}$  での冷却においても濃度変調が生じ、Ti-23Nb-1O (at.%) 合金において SD の進行を抑制しながら冷却を行うためには  $3000\text{--}4000 \text{ K s}^{-1}$  の冷却速度が必要であることが示された。一般的に水冷過程では濃度場の変化が生じないと考えられているが、Ti-Nb-O 合金では水冷中に  $\beta$  相 SD が生じ、ナノスケールの濃度変調が生じることが示された。
- Ti-Nb-O 合金では、 $800 \text{ K}$  以上の高温で生じる  $\beta$  相相分離 ( $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$ ) と  $650 \text{ K}$  以下の低温で生じる  $\beta$  相相分離 ( $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2'$ ) で、構成相の組成が大きく変化した。 $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$  相分離は O と Ti の親和性に由来した相分離であり、 $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2'$  相分離は Ti-Nb 間の相分離傾向に由来した相分離であると考えられる。連続冷却中の SD は  $800 \text{ K}$  以上の温度域で進行しており、 $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2'$  相分離の影響は見られなかった。
- 連続冷却中に形成する相分離組織は、冷却速度の増加に伴い微細化した。等温保持によって形成する相分離組織と比較すると、連続冷却中では相分離の進行が不十分であり、濃度場の不均一性が高かった。このような不均一な濃度場が、Ti-Nb-O 合金の特異なマルテンサイト変態ならびに力学応答に寄与すると考えられる。

## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-5 侵入型元素の添加による $\beta$ -Ti 合金の相分離

#### 4-5-1 はじめに

4-3 節、4-4 節では Ti-Nb 合金への O 添加によって  $\beta$  相の相分離が誘起され、SD 組織が形成することを示した。O と同じく  $\alpha$  相安定化元素として知られる N (窒素) についても、侵入型元素として Ti 合金に固溶することが知られており、Ti 合金への N 添加の影響が調査されている[14-17]。また、O 添加が誘起する Ti-Nb 合金の相分離は O と Ti の高い親和性に由来するものであると考えられ、他の  $\beta$  型 Ti 合金でも同様に O 添加によって  $\beta$  相相分離が誘起されることが予想される。本節では、PF シミュレーションならびに熱力学計算によって、侵入型元素の添加した  $\beta$  型 Ti 合金における  $\beta$  相相分離を解析した。

#### 4-5-2 計算方法

まず、Ti-Nb-O 合金について、添加 O 量の影響を調査するために、Ti-23Nb-0.6O (at.%) 合金と Ti-23Nb-0.8O (at.%)合金を対象として、連続冷却中の  $\beta$  相相分離を計算した。計算には 4-4 節のモデルを用いた。続いて、Ti-23Nb-1N (at.%)合金に対して、連続冷却中の  $\beta$  相相分離シミュレーションを実施した。Ti-Nb-N 合金の計算には、4-4 節のモデルを O から N に変更した計算モデルを用いた。計算に用いた熱力学パラメータを Table 4-5-1 に示す。 $\beta$  相相分離駆動力の解析には状態図計算ソフト Pandat を用いた。

最後に、熱力学データベース TCTI2 を用いて、Ti-V-O 合金、Ti-Mo-O 合金、Ti-Mo-O 合金の  $\beta$  相相分離駆動力を解析した。計算には状態図計算ソフト Thermo-Calc を用いた。

## 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

Table 4-5-1 Gibbs energy parameters of the Ti-Nb-N system.

Parameter of function (J mol <sup>-1</sup> )	Reference
Functions	
$\text{GHSENN} = -3750.675 - 9.45425T - 12.7819T \ln T$ $-0.00176686T^2 + 2.681 \times 10^{-9}T^3 - 32374T^{-1}$ (298.15 ≤ T ≤ 950)	[4]
$\text{GHSENN} = -7358.85 + 17.2003T - 16.3699T \ln T$ $-6.5107 \times 10^{-4}T^2 + 3.0097 \times 10^{-8}T^3 + 563070T^{-1}$ (950 ≤ T ≤ 3350)	[4]
Other function are shown in Table 3-2-1	
$\beta$ phase: (Nb, Ti)(N, Va) <sub>3</sub>	
${}^\circ G_{\text{Nb:N}}^\beta = -207283 + 110.085T + \text{GHSENNB} + 3\text{GHSENN}$	[18]
${}^\circ G_{\text{Ti:N}}^\beta = 1134240 + 376.343T + \text{GHSENTI} + 3\text{GHSENN}$	[19]
${}^{(0)}L_{\text{Nb,Ti:Va}}^\beta = 13045.3$	[7]
${}^{(0)}L_{\text{Nb:N,Va}}^\beta = -357277 + 129.474T$	[18]
${}^{(0)}L_{\text{Ti:N,Va}}^\beta = -2466068$	[19]
Other parameter are shown in Table 3-2-1	

Table 4-5-2 Diffusion coefficients in Ti-Nb-N system.

Frequency factor (J m <sup>-1</sup> ) [8,20]	$D_{\text{Nb}1}^0 = 5 \times 10^{-7}$ , $D_{\text{Nb}2}^0 = 2 \times 10^{-3}$ ,
	$D_{\text{N}}^0 = 3.5 \times 10^{-6}$
Activation energy (kJ mol <sup>-1</sup> ) [8,20]	$Q_{\text{Nb}1} = 165$ , $Q_{\text{Nb}2} = 306$ , $Q_{\text{N}} = 141.5$

## 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-5-3 結果と考察

#### 4-5-3-1 添加 O 量の影響

Ti-23Nb-0.8O (at.%)合金の連続冷却中の  $\beta$  相相分離シミュレーション結果を Fig. 4-5-1 に示す。Ti-23Nb-0.8O (at.%)合金では  $50\sim 100\text{ K s}^{-1}$  の速度での冷却では  $\beta$  相 SD が生じたが、 $300\text{ K s}^{-1}$  以上の速度では  $\beta$  相 SD が生じなかった。 $100\text{ K s}^{-1}$  の冷却で形成した組織を Ti-23Nb-1O (at.%)合金のものと比較すると、添加 O 量の低下によって形成する相分離組織が細かくなった。添加 O 量の低下に伴った組織の微細化は、相分離の駆動力と平均拡散距離の観点から説明できる。Fig. 4-3-4 に示したように、添加 O 量の低下に伴い相分離の駆動力が減少するため、O 量が低下すると相分離が始まる温度が低くなる。温度が下がると拡散定数が減少し平均拡散距離が短くなるため、優先分解波長の大きな冷却初期における相分離の進行が抑えられ、O 量の低下に伴って相分離組織が微細化したと考えられる。Ti-23Nb-1O (at.%)合金で見られた、冷却速度の増加に伴った組織の微細化は Ti-23Nb-0.8O (at.%)合金においても確認できた。

Ti-23Nb-0.6O (at.%)合金の連続冷却中の  $\beta$  相相分離シミュレーション結果を Fig. 4-5-2 に示す。Ti-23Nb-0.6O (at.%)合金では  $50\text{ K s}^{-1}$  での冷却でも  $\beta$  相 SD が生じなかった。これらの結果から、わずか  $0.1\text{ at.}\%$  のオーダーの添加 O 量の差が組織形成に大きな影響を与えることが示された。Ti 合金において O は不可避な不純物であり、添加 O 量のコントロールが難しく、合金の公称組成に対して実際の O 組成は  $0.2\text{at.}\%$  程度高くなること[21]。  $\beta$  相相分離に与える影響を考えると、 $0.2\text{at.}\%$  O の差は誤差と見做すことは難しく、Ti-Nb-O 合金の特性をコントロールするために、O 量の制御技術の発達が求められる。

## 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

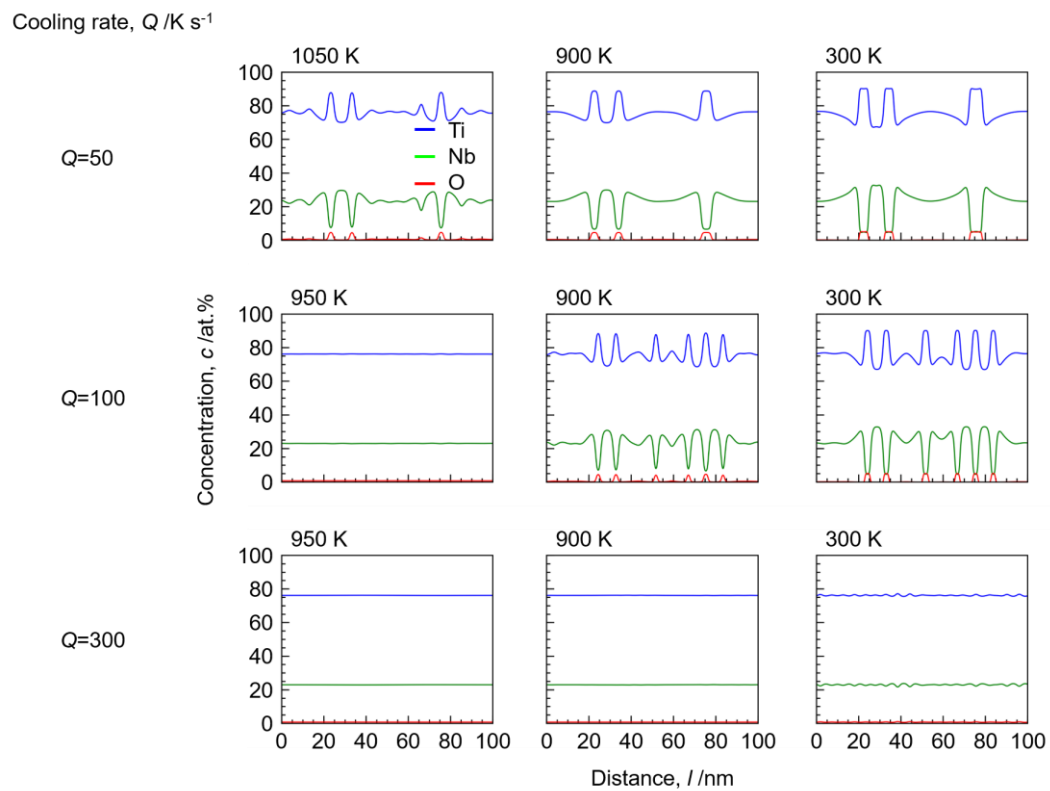


Fig. 4-5-1 Concentration profile under the continuous cooling condition with the cooling rate of 50, 100 and 200  $K s^{-1}$  in Ti-23Nb-0.8O (at.%) alloy.



#### 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

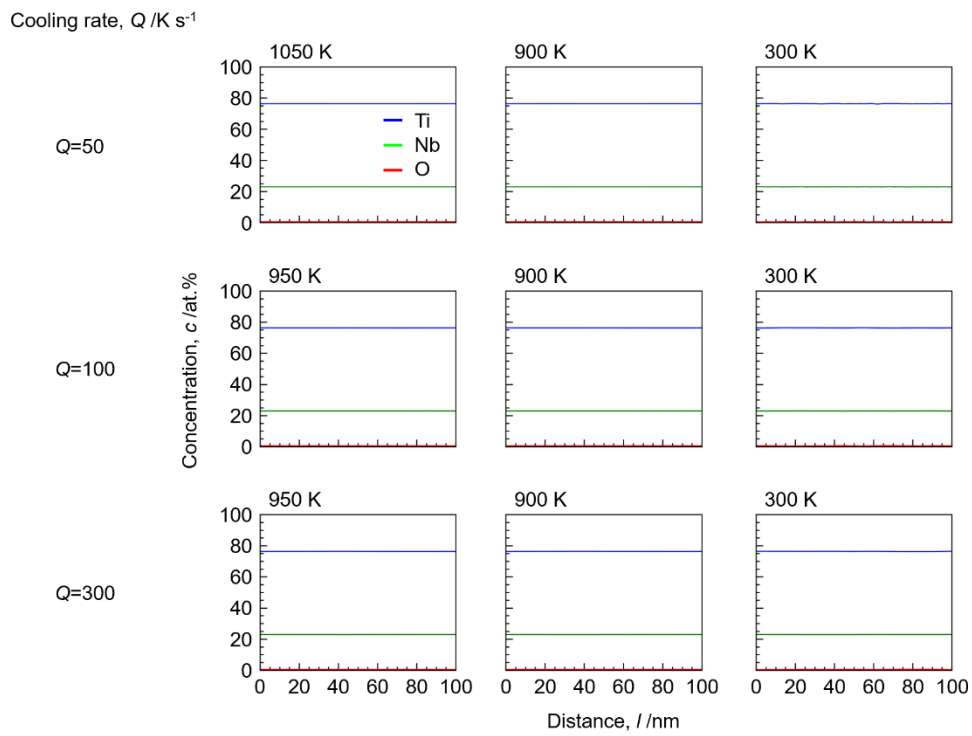


Fig. 4-5-2 Concentration profile under the continuous cooling condition with the cooling rate of 50, 100 and 200 K s<sup>-1</sup> in Ti-23Nb-0.6O (at.%) alloy.

## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-5-3-2 Ti-Nb-N 合金の相分離

Ti-23Nb-1N (at.%)合金の連続冷却中の  $\beta$  相相分離シミュレーション結果を Fig. 4-5-3 に示す。Ti-Nb-N 合金においても Ti-Nb-O 合金と同様に水冷に対応する速度での連続冷却中に  $\beta$  相 SD が生じた。400 K s<sup>-1</sup>での冷却で形成した組織を Ti-23Nb-1O (at.%)合金のものと比較すると、Ti-23Nb-1N (at.%)合金では Ti-23Nb-1O (at.%)合金よりも微細な組織が形成した。また、Ti-23Nb-1O (at.%)合金では  $\beta$  相 SD の進行が不完全で、不均一な組織が形成したのに対して、Ti-23Nb-1N (at.%)合金では等温保持時の SD 組織と同様に、2つの組成へ分離した組織が形成した。Ti-23Nb-1O (at.%)合金で相分離組織の形成が確認できなかった 4000 K s<sup>-1</sup>の冷却においても、Ti-23Nb-1N (at.%)合金では相分離が生じた。Ti-Nb-N 合金でも Ti-Nb-O 合金と同様に、冷却速度の増加に伴って組織が微細化した。

Ti-23Nb-cN (at.%)合金 (c=0.5, 0.6, 1) の連続冷却中の  $\beta$  相相分離シミュレーション結果を Fig. 4-5-4 に示す。Ti-23Nb-0.6N (at.%)合金は 500 K s<sup>-1</sup>の冷却によって  $\beta$  相 SD を生じたが、Ti-23Nb-0.5N (at.%)合金では相分離が生じなかった。この結果から、Ti-Nb-N 合金においても 0.1at.%オーダーの N 添加量が相分離挙動に大きく影響すると考えられる。また、Ti-Nb-N 合金でも Ti-Nb-O 合金と同様に添加 N 量が少なくなると、相分離組織が微細化した。

Ti-23Nb-1N (at.%)合金と Ti-23Nb-1O (at.%)合金の  $\beta$  相相分離の駆動力  $\Delta G_{\text{decomp}}$  を Fig. 4-5-5 に示す。Ti-23Nb-1N (at.%)合金は Ti-23Nb-1O (at.%)合金よりも  $\Delta G_{\text{decomp}}$  が大きく、N の添加は O の添加よりも  $\beta$  相相分離を誘起する効果が大きいことが示された。Ti-Nb-O 合金で相分離が生じなかった条件（高速な冷却過程）で、Ti-Nb-N 合金で相分離が生じたのはこのためであると考えられる。

#### 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

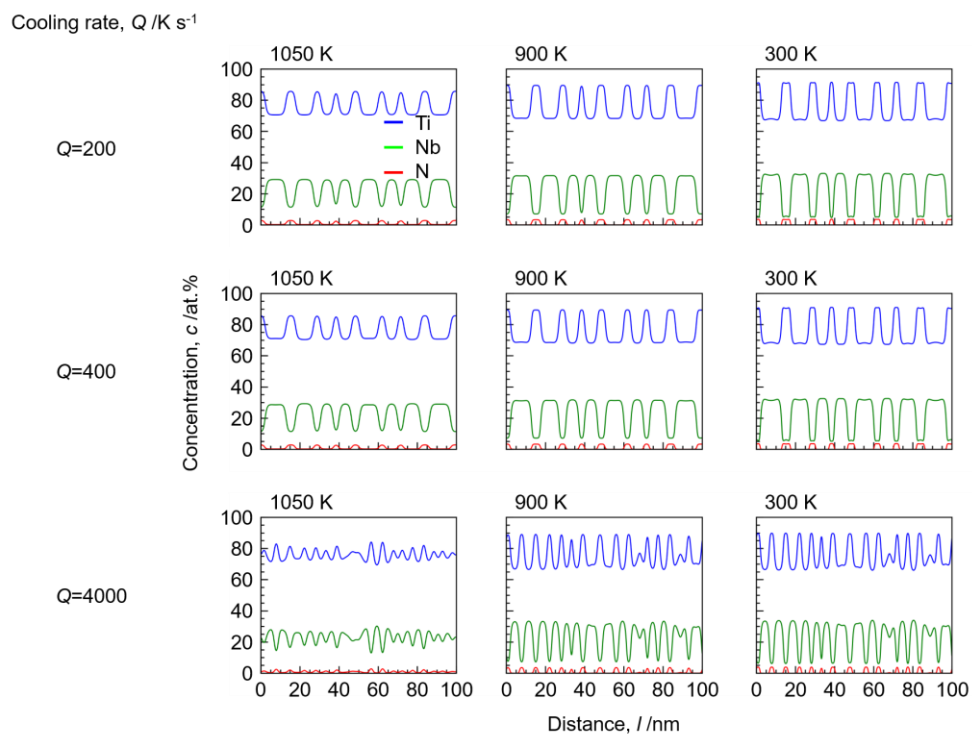


Fig. 4-5-3 Concentration profile under the continuous cooling condition with the cooling rate of 200, 300 and 400 K s<sup>-1</sup> in Ti-23Nb-1N (at.%) alloy.

#### 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

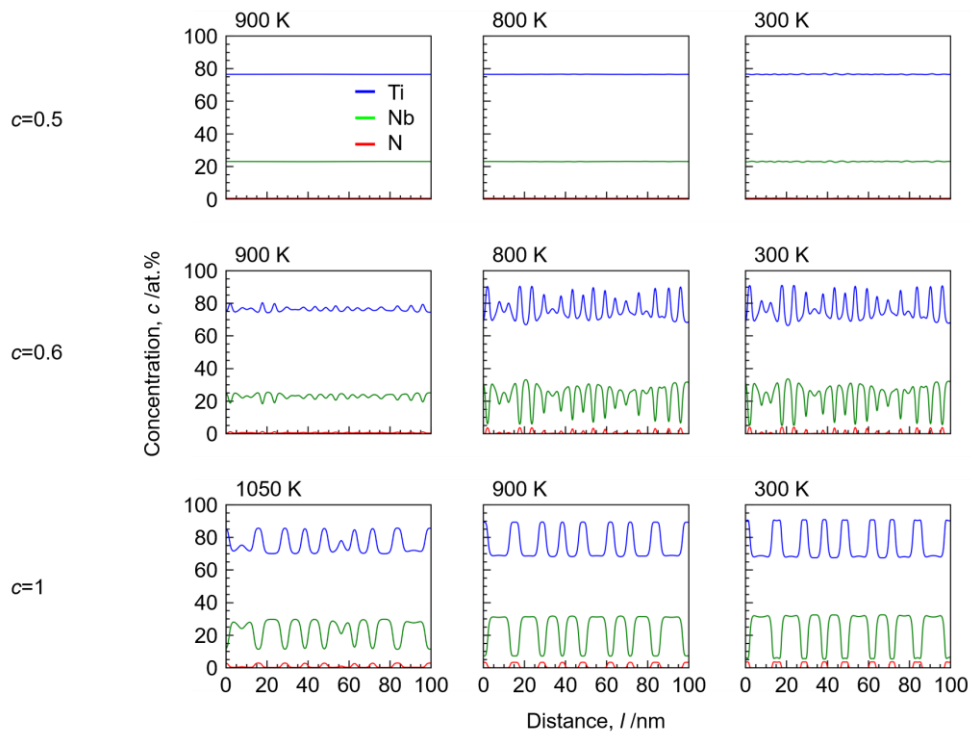


Fig. 4-5-4 Concentration profile under the continuous cooling condition with the cooling rate of  $500 \text{ K s}^{-1}$  in Ti-23Nb- $c$ N (at.%) alloy ( $c=0.6, 0.8$  and  $1$ ).

第4章 侵入型元素の添加が誘起するTi合金の $\beta$ 相相分離

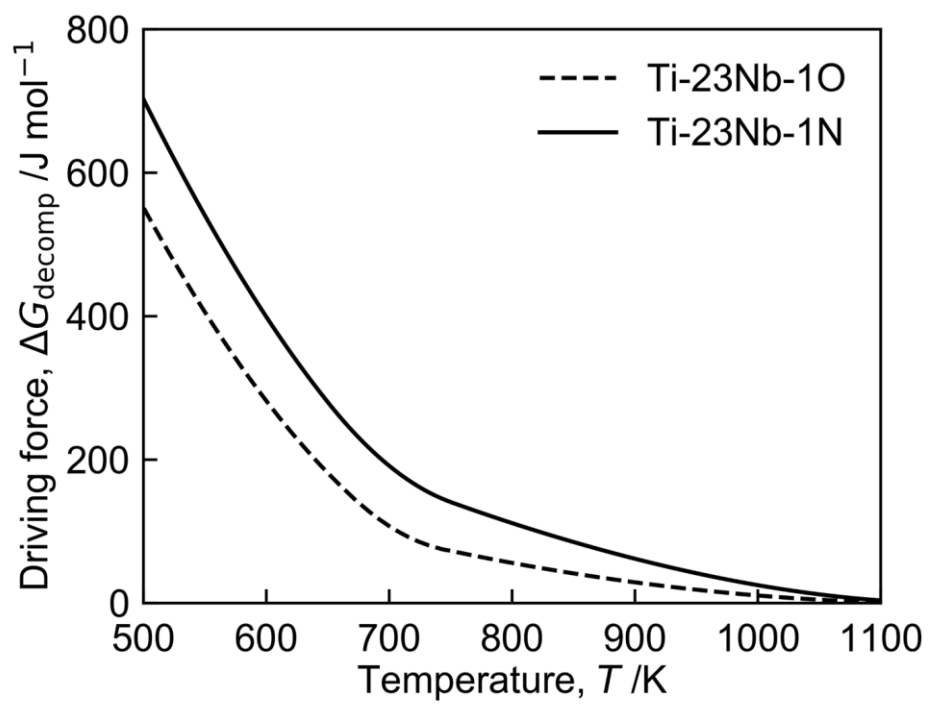


Fig. 4-5-5 Driving force of  $\beta$  phase decomposition in Ti-23Nb-1O and Ti-23Nb-1N (at.%) alloys.

## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-5-3-3 O 添加による $\beta$ -Ti 合金の相分離

Ti-25X-1O (at.%)合金ならびに Ti-25X (at.%)合金 (X=Nb, V, Mo, Cr) 合金の  $\beta$  相相分離の駆動力を Fig. 4-5-6 に示す。いずれの合金についても O の添加によって  $\beta$  相相分離が誘起された。この結果から、O の添加は Ti-Nb 合金だけでなく、一般的な  $\beta$ -Ti 合金において相分離を誘起する効果があることが示唆される。

各  $\beta$  相安定化元素が  $\beta$  相の安定化に寄与する度合いは原子ごとに異なり、各元素の  $\beta$  相安定化に対する寄与は以下の Mo 等量によって評価されている[22]。

$$1\text{mass\%Mo} = 0.67\text{mass\%V} + 0.44\text{mass\%W} + 0.28\text{mass\%Nb} + 0.22\text{mass\%Ta} + 2.9\text{mass\%Fe} + 1.6\text{mass\%Cr} - 1.0\text{mass\%Al} \quad (4-5-1)$$

Mo 等量は Ti 合金の合金設計において、各  $\beta$  相安定化元素の添加量を決定するための指針として用いられている。Mo 等量の観点から Ti-23Nb (at.%)合金と等価な Ti-14.5V、Ti-5.4Mo、Ti-5.9 Cr (at.%)合金について 1at.%O を添加したときの  $\beta$  相相分離の駆動力を Fig. 4-5-7 に示す。Ti-Mo 合金については 5.4at.%しか Mo が含まれていないにも関わらず、 $\beta$  相相分離の傾向が見られた。一方で、Ti-14.5at.%V 合金と Ti-5.9at.%Cr 合金では 1at.%O を添加しても、500 K 以上の温度域では  $\beta$  相相分離を生じなかった。O の添加は  $\beta$  型 Ti 合金の相分離を誘起する傾向があるが、相分離の生じやすさや  $\beta$  相の安定性は元素種ごとに異なる。3 章の解析に基づくと、Ti-Nb-O 合金における特異な組織形成ならびに力学応答は、 $\beta$  相 SD と MT の両者を反映したものであった。そのため、O 添加が各  $\beta$ -Ti 合金の組織形成ならびに特性発現に与える影響は、合金系毎に異なる可能性があり、今後さらなる解析が必要である。

#### 第4章 侵入型元素の添加が誘起するTi合金の $\beta$ 相相分離

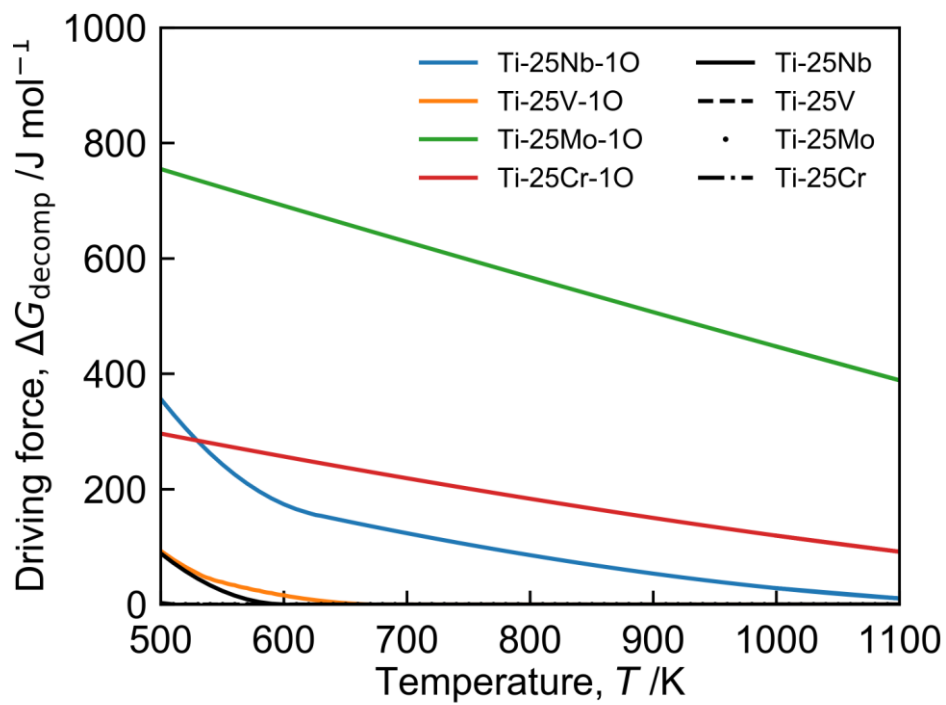


Fig. 4-5-6 Driving force of  $\beta$  phase decomposition in Ti-25X-1O (at.%) alloys and Ti-25X (at.%) alloys ( $X=\text{Nb, V, Mo and Cr}$ ).

#### 第4章 侵入型元素の添加が誘起するTi合金の $\beta$ 相相分離

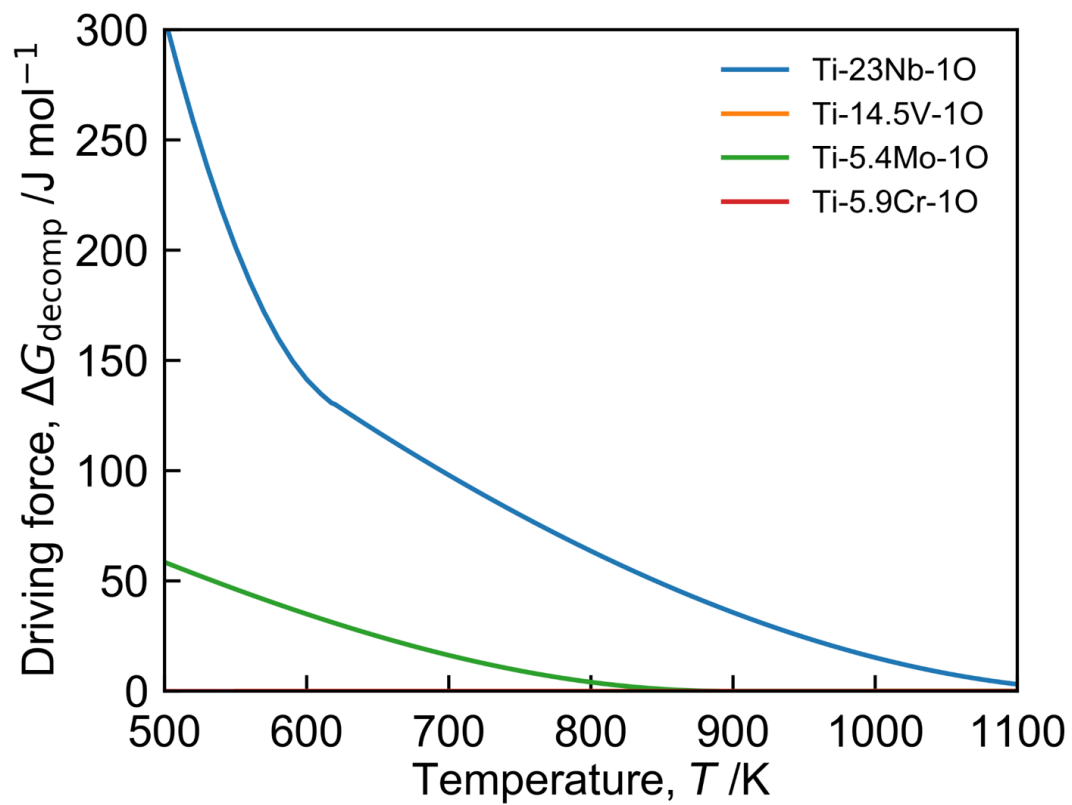


Fig. 4-5-7 Driving force of  $\beta$  phase decomposition in Ti-23Nb-1O, Ti-14.5V-1O, Ti-5.4Mo-1O and Ti-5.9Cr-1O (at.%) alloys.



## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-5-4 小結

本節では、侵入型元素の添加と Ti 合金の  $\beta$  相相分離の関係について PF シミュレーションならびに熱力学計算によって解析した。得られた結果を以下にまとめる。

- Ti-23Nb-0.8O(at.%)合金では  $300 \text{ K s}^{-1}$  以上の冷却速度では相分離が生じず、Ti-23Nb-0.6O(at.%)合金では  $50 \text{ K s}^{-1}$  での冷却でも相分離が生じなかった。Ti-Nb-O合金では 0.1at.%オーダーの添加 O 量の差が相分離挙動に大きく影響することが示唆される。
- Ti-Nb 合金への N の添加は、O の添加よりも  $\beta$  相の相分離を誘起する効果が大きく、Ti-Nb-O 合金で相分離が生じない条件においても、Ti-Nb-N 合金では相分離が生じた。
- Ti-Nb 合金と同様に Ti-V 合金、Ti-Mo 合金、Ti-Cr 合金においても O 添加によって  $\beta$  相相分離の駆動力が増加した。一連の解析から、O や N などの侵入型元素の添加は Ti-Nb 合金に限らず、 $\beta$  型 Ti の相分離を誘起する効果があると考えられる。

## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-6 まとめ

本研究では拡散係数を考慮した  $\beta$  相相分離に関するフェーズフィールドシミュレーションによって、 $\beta$  相相分離挙動を詳細に解析した。得られた結果を以下に示す。

- Ti-Nb 合金への O の添加は  $\beta$  相相分離の駆動力を増加させ、高温での  $\beta$  相 SD を誘起する。高温では拡散が速いため、極短時間の間に SD が進行した。
- Ti-Nb-O 合金の  $\beta$  相相分離は非常に速く、Ti-23Nb-1O (at.%) 合金では  $400 \text{ K s}^{-1}$  の速度での冷却でも  $\beta$  相 SD が生じた。Ti-Nb-O 合金では、一般的に濃度場の変化が生じないと考えられている水冷中において、 $\beta$  相 SD が生じることが示された。
- Ti-Nb-O 合金では、高温と低温で  $\beta$  相相分離のタイラインが大きく変化した。高温で生じる相分離 ( $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$ ) は O と Ti の親和性に由来した相分離であり、低温で生じる相分離 ( $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2'$ ) は Ti-Nb 間の相分離傾向に由来した相分離であると考えられる。 $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2'$  相分離は  $100 \text{ K s}^{-1}$  以上速度での冷却中に生じる SD に寄与せず、 $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$  相分離による濃度変調構造が形成した。
- 連続冷却によって形成する SD 組織は、 $\beta_1$  と  $\beta_2$  への分離が不十分であり、等温 SD 組織と比較して、不均一な濃度場を呈した。Nb 濃度が連続的に変化する不均一な濃度場では、外力の増加に伴って徐々に  $\alpha''$  相が成長すると考えられ、水冷中に形成する不均一性の高い微細な濃度変調が、Ti-Nb-O 合金の力学応答に影響している可能性がある。
- Ti-Nb-O 合金の特異なマルテンサイト変態ならびに力学応答を制御するためには、水冷などの冷却過程を含めた熱処理プロセスの検討が必要であると考えられる。
- 一連の Ti-Nb 合金への O 添加による  $\beta$  相 SD の誘起は、Ti-Nb-O 合金に特有の現象ではなく、O や N などの侵入型元素の添加は一般的な  $\beta$  型 Ti 合金において、 $\beta$  相相分離を誘起する効果があることが示された。

## 第4章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

### 4-7 参考文献

- [1] M. Tahara, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki: Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added  $\beta$ -Ti alloys, *Acta Mater.* 59 (2011) 6208–6218.
- [2] R.J. Pérez, A.R. Massih: Thermodynamic evaluation of the Nb–O–Zr system, *J. Nucl. Mater.* 360 (2007) 242–254.
- [3] A. Massih, R. Pérez: Thermodynamic evaluation of the Nb–O system, *Quantum Technol. AB.* 2 (2006) PM 05-002.
- [4] A.T. Dinsdale: SGTE data for pure elements, *Calphad.* 15 (1991) 317–425.
- [5] K.C.H. Kumar, P. Wollants, L. Delaey: Thermodynamic calculation of Nb-Ti-V phase diagram, *Calphad.* 18 (1994) 71–79.
- [6] B.-J. Lee, N. Saunders: Thermodynamic evaluation of the Ti-Al-O ternary system, *Zeitschrift Für Met.* 88 (1997) 152–161.
- [7] Y. Zhang, H. Liu, Z. Jin: Thermodynamic assessment of the Nb-Ti system, *Calphad.* 25 (2001) 305–317.
- [8] 日本金属学会: 金属データブック, 改訂3版, 丸善, 東京, 1993.
- [9] S. Miyazaki, H.Y. Kim, H. Hosoda: Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 438–440 (2006) 18–24.
- [10] D.L. Moffat, U.R. Kattner: The stable and metastable Ti-Nb phase diagrams, *Metall. Trans. A.* 19 (1988) 2389–2397.
- [11] 日本金属学会: ミクロ組織の熱力学, 丸善, 2005.
- [12] 小山敏幸: 材料設計計算工学 計算組織学編 フェーズフィールド法による組織形成解析, 内田老鶴圃, 2011.
- [13] J. Il Kim, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki: Shape Memory Behavior of Ti-22Nb-(0.5-2.0)O(at%) Biomedical Alloys, *Mater. Trans.* 46 (2005) 852–857.
- [14] M. Tahara, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki: Shape Memory Effect and Cyclic Deformation Behavior of Ti–Nb–N Alloys, *Funct. Mater. Lett.* 02 (2009) 79–82.
- [15] A. Ramarolahy, P. Castany, F. Prima, P. Laheurte, I. Péron, T. Gloriant: Microstructure and mechanical behavior of superelastic Ti–24Nb–0.5O and Ti–24Nb–0.5N biomedical alloys, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 9 (2012) 83–90.
- [16] M. Tahara, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki: Effect of Nitrogen Addition on Superelasticity of Ti-Zr-Nb Alloys, *J. Japan Inst. Met.* 72 (2008) 955–959.
- [17] M. Tahara, T. Inamura, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki: Martensitic transformation and superelastic properties of titanium alloys containing interstitial elements, *J. Japan Inst. Light Met.* 62 (2012) 257–262.

#### 第 4 章 侵入型元素の添加が誘起する Ti 合金の $\beta$ 相相分離

- [18] W. Huang: Thermodynamic assessment of the Nb-N system, *Metall. Mater. Trans. A.* 27 (1996) 3591–3600.
- [19] H. Ohtani, M. Hillert: A thermodynamic assessment of the Ti-N system, *Calphad.* 14 (1990) 289–306.
- [20] H. Bakker, H. Mehrer: Diffusion in solid metals and alloys, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [21] S. Kawano, S. Kobayashi, S. Okano: Effect of Oxygen Addition on the Formation of  $\alpha''$  Martensite and Athermal  $\omega$  in Ti–Nb Alloys, *Mater. Trans.* 60 (2019) 1842–1849.
- [22] T. Kitashima, Y. Yamabe-Mitarai: Development and Material Properties of Titanium Alloys for Aeroengine and Airframe Applications, *Mater. Japan.* 55 (2016) 370–376.

# 第5章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

## 5-1 緒言

1-3 節で述べたように、Mg (マグネシウム) 合金は低密度で比強度に優れるため、軽量構造材料としての活用が期待されているが、強い底面集合組織の形成によって圧延材の 2 次加工性が低いことが課題となっている[1]。特定元素の添加によって集合組織が弱化され成形性が改善することが報告されており、Y (イットリウム)、Ga (ガリウム)、Ce (セリウム) などの RE (希土類元素) 元素や Ca の添加が注目されている[2-7]。特に、Mg-Zn (亜鉛) 合金に RE を添加した合金では、集合組織の極が ND (板厚方向) から TD (板幅方向) に傾斜した TD-split texture が形成し、底面集合組織が弱化することが知られている[8-11]。RE を Ca に代替した Mg-Zn-Ca 合金においても同様に TD-split texture が形成し、高い室温エリクセン値 (8 mm 以上) が発現する[12-15]。希土類元素は地殻存在率が低く、特定地域に偏在するため、汎用元素で構成され Mg-Zn-RE 合金と同様の集合組織変化を示す Mg-Zn-Ca 合金が注目されている[16,17]。

Mg-Zn-Ca 合金の集合組織形成メカニズムについては、双晶形成を起源とする報告[18,19]や粒界への Ca と Zn の共偏析を要因とする報告[16,20]がある。粒界偏析に基づくメカニズムについては、粒界偏析によって粒界エネルギーが変質することで特定方位の粒成長が抑制されると考えられている。粒界偏析による底面集合組織の弱化に関する報告は Mg-RE (Mg-Y[21]、Mg-Gd[22,23]) 合金においてもなされており、Mg 合金の粒界偏析と集合組織弱化の関係に注目が集まりつつある。

2-4 節で紹介したように、偏析を計算するモデルとしては粒界相モデル (Hillert の平行接線則) [24,25]や LM (Langmuir and McLean) 方程式[26]が知られている。Mg 合金においてもこれらのモデルを用いた計算がいくつか報告されている。T. Umebayashi らは、Hillert の平行接線則を LPSO (長周期積層構造) 型 Mg 合金である Mg-Zn-Y 合金の積層欠陥における偏析に適用し、積層欠陥への偏析が LPSO 相の形成に関与していることを指摘している[27]。また、J.D. Robson らは偏析エネルギーを原子半径差に由来した弾性ひずみエネルギーに基づいて評価し、LM 方程式に基づく 2 元系 Mg 合金の粒界偏析計算を行っている[28]。そして、その結果として、原子半径の差が大きい Mg-RE 合金では RE の粒界偏析が強く生じることを報告している。

## 第5章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

本研究では Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析と集合組織の関係に注目し、多相多元系における粒界偏析計算が可能である粒界相モデルを用いて、三元系合金の粒界偏析挙動を相平衡を考慮しながら解析した。また、比較のため、Mg-Ca 合金、Mg-Al-Ca 合金、Mg-Zn-Sr 合金についても偏析計算を行い、各種合金の粒界偏析量と集合組織強度、室温エリクセン値の相関を調査した。

### 5-2 計算方法

粒界偏析計算には2-4-2項で説明した計算モデルを用いた。計算フローの模式図を Fig. 5-2-1 に示す。各相のエネルギーは CALPHAD 法[29] (2-2 節) に基づき与えた。粒界相のエネルギー  $G^{gb}$  に関する熱力学パラメータは明らかとなっていないので、ランダム粒界を想定し  $G^{gb}$  を液相のエネルギー  $G^l$  にて代用した。各相のエネルギーの計算には熱力学データベース TCMG4 を用い、粒界相以外の相での平衡計算ならびに  $\partial G^{gb} / \partial \mathbf{c}^{gb}$ 、 $\partial G^{hcp} / \partial \mathbf{c}^{hcp}$  の計算は状態図計算ソフトウェア Thermo-Calc を用いた。Eq. (2-4-12) を解析的に解くことは困難であるため、以下の評価関数  $J^e$  を定義しネルダーミード法[30]により  $J^e = 0$  を満たす  $\mathbf{c}^{gb}$  を探索した。

$$J^e(\mathbf{c}^{gb}) = \left| \frac{\partial G^{gb}}{\partial \mathbf{c}^{gb}} - \frac{\partial G^{hcp}}{\partial \mathbf{c}^{hcp}} \right|^2. \quad (5-2-1)$$

粒界相モデルでは、粒界相の相分率  $f^{gb}$  を任意に設定することができる。 $f^{gb}$  に関して Y. Zhou らは幾何学的な関係から以下の関係式を導いている[31]。

$$f^{gb} = 3.165 \frac{\Delta}{d} \left( 1 - \frac{1.055\Delta}{d} \right)^2. \quad (5-2-2)$$

ここで、 $d$  は結晶粒径、 $\Delta$  は平均界面厚さであり、 $\Delta \approx 1 \text{ nm}$  程度の値が用いられている。Mg 合金の粒径はおおむね  $10 \sim \mu\text{m}$  であり、Eq. (5-2-2) から  $f^{gb}$  を試算すると  $f^{gb} < 0.03\%$  となる。このように実際の Mg 合金における  $f^{gb}$  は非常に小さく、粒界偏析計算の結果に有意な影響を与えないため、本研究では簡単のため  $f^{gb} = 0$  として計算を行った。

## 第 5 章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

また、比較のため、粒界相以外の相が平衡状態にある状態と、粒界相以外の相が hcp 相のみ (すべての溶質原子が hcp 相に固溶) の状態の 2 条件にて粒界偏析計算を実施した。

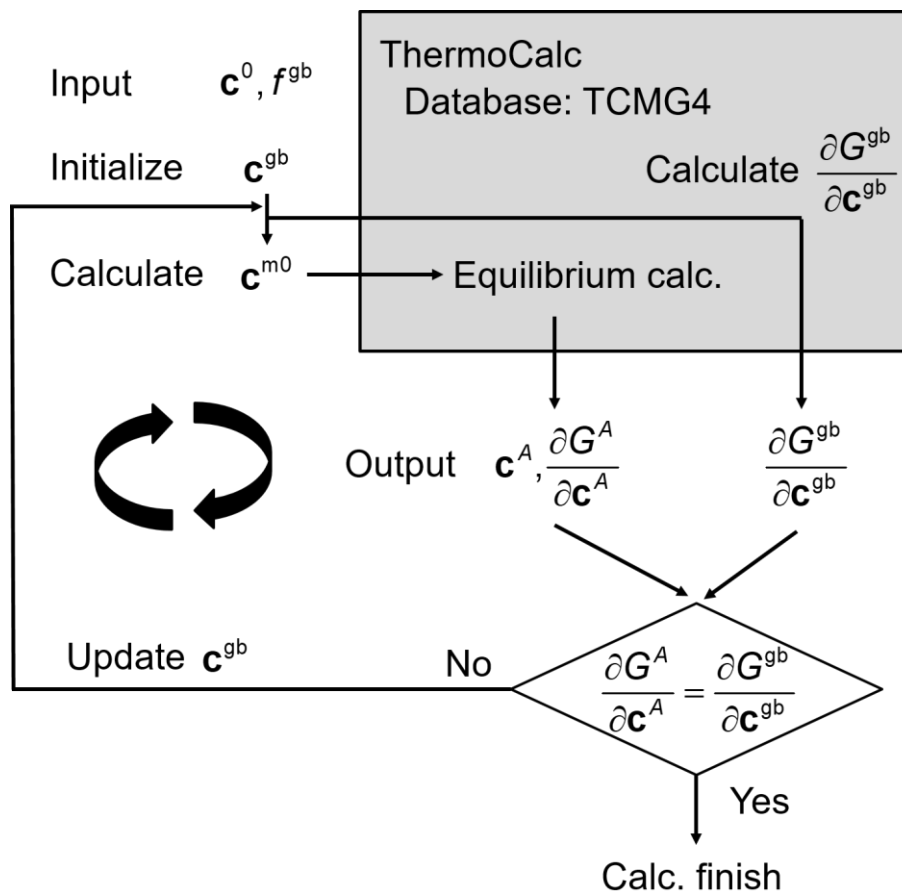


Fig. 5-2-1 Schematic illustration of calculation flow of segregation in grain boundary.

## 第5章 Mg-Zn-Ca合金の粒界偏析計算

### 5-3 結果と考察

#### 5-3-1 Mg-Ca合金の粒界偏析

Mg-Ca 二元系合金の粒界偏析計算結果を Fig. 5-3-1 に示す。合金 Ca 組成は 0.01~0.3mass%とし、各温度での粒界偏析量を計算した。図中の実線は粒界相以外の相の平衡を考慮した場合の計算結果、破線は hcp 相のみを考慮した場合の計算結果である。高温側では平衡相が hcp 相単相となるため、両者の計算結果は一致した。hcp 相単相を仮定した場合は、温度の増加に伴い単調に偏析 Ca 量が低下した。また、合金 Ca 量が増加すると偏析 Ca 量が増加する傾向が存在したが、増加は線形ではなく合金 Ca 量が多くなるにつれ添加量の増加に伴った偏析量の増分は小さくなった。

一方、化合物の形成を考慮した場合は、低温側で合金の Ca 組成によらず偏析 Ca 量は一定となった。Mg-Ca 二元系合金では低温側で C14 化合物である  $\text{Mg}_2\text{Ca}$ [32]が形成し、平衡相が hcp 相と  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  の 2 相となる。二元系合金ではギブスの相律により、2 相共存領域における hcp 相の Ca 組成は合金 Ca 組成によらずに一定となるため、偏析 Ca 量も添加 Ca 量に依存しなかった。二相共存領域 (hcp +  $\text{Mg}_2\text{Ca}$ ) では温度の増加に伴い偏析 Ca 量が増加したが、これは、温度の上昇に伴い  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  の相分率が減少し、hcp 相への固溶 Ca 量が増加したためである。

Mg-Ca 二元系合金における Ca の偏析は高分解能 TEM (透過型電子顕微) を用いた観察で実験的にも確認されている[20]。また、先行研究[7]において、Mg-Ca 合金では Ca の固溶限以下の組成範囲では添加 Ca 量の増加に伴い集合組織強度が弱化することが報告されており、Mg 合金の集合組織形成に Ca 偏析が関与していることが推察される。後の 5-3-5 項において、計算によって求めた偏析量と、先行研究で報告されている集合組織強度、エリクセン値の相関を確認する。



第5章 Mg-Zn-Ca合金の粒界偏析計算

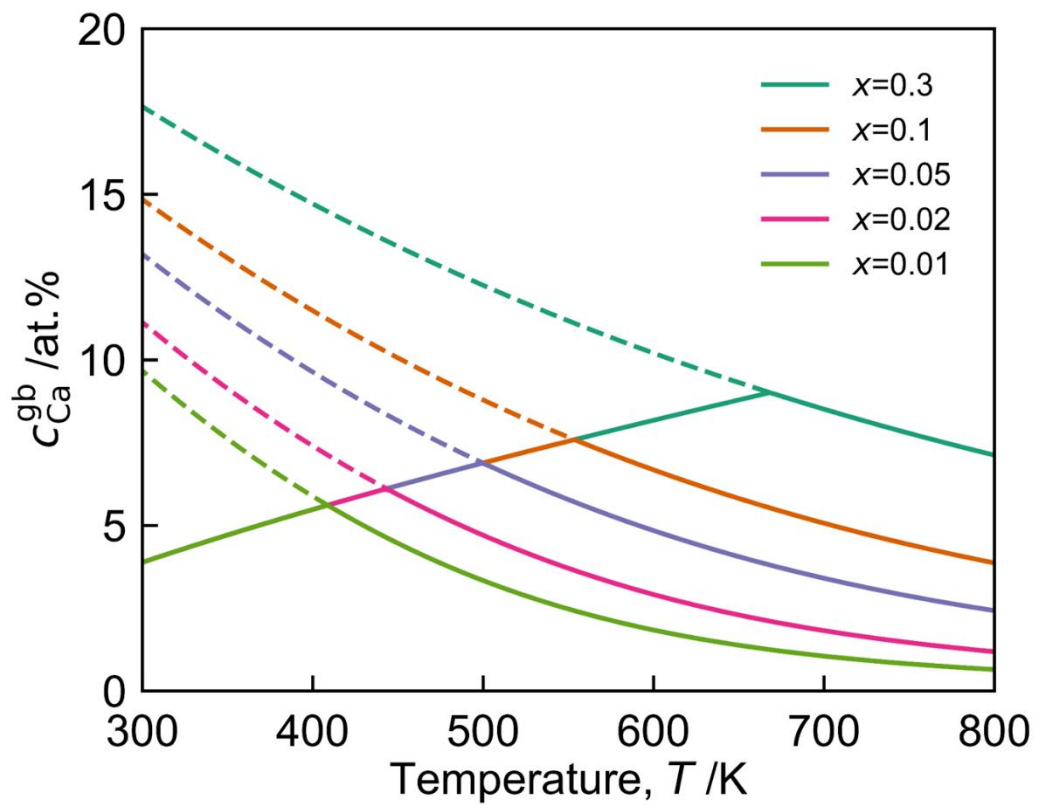


Fig. 5-3-1 Calculated grain boundary segregation of Ca in Mg- $x$ Ca(mass%) alloys ( $x=0.01, 0.02, 0.05, 0.1$  and  $0.3$ ) on the assumptions that phase equilibrium is reached (solid lines) and all solute elements are dissolved in hcp phase (dashed lines).

## 第5章 Mg-Zn-Ca合金の粒界偏析計算

### 5-3-2 ZnならびにAlの添加がCa偏析に与える影響

Mg-3Zn-0.1Ca (mass%)合金 (Mg-1.1Zn-0.06Ca (at.%)合金) の偏析計算を行い、Znの添加がCa偏析に与える影響を調査した。比較のため、Mg-3Al-0.1Ca (mass%)合金 (Mg-2.7Al-0.06Ca (at.%)合金) ならびに Mg-0.1Ca (mass%)合金 (Mg-0.06Ca (at.%)合金) についても粒界偏析計算を行った。得られた結果を Fig. 5-3-2(a)に示す。図中の実線は、粒界相以外の相の平衡を考慮した場合の計算結果であり、破線は hcp 相のみを考慮した場合の計算結果である。hcp 相のみを考慮した解析では、Mg-Al-Ca合金と Mg-Zn-Ca合金のCa偏析量が Mg-Ca合金よりも多かった。また、Mg-Al-Ca合金と Mg-Zn-Ca合金のCa偏析量を比較すると、Mg-Al-Ca合金の方が多かった。以上の結果から、AlならびにZnの hcp 相への固溶はCa偏析量を増加させる効果があり、同重量ではその効果はZnよりもAlの方が大きいと考えられる。

一方、化合物の形成を考慮した場合に注目すると、Mg-Al-Ca合金のCa偏析量は著しく低減し、Mg-Ca合金ならびに Mg-Zn-Ca合金のCa偏析量よりも小さい値を示した。Mg-Ca合金では、5-3-1項でも述べたように平衡相が昇温に伴い、二相共存 (hcp + Mg<sub>2</sub>Ca) から hcp 相単相へと変化する。一方、Mg-Al-Ca合金では、三相共存 (hcp + Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> + Al<sub>2</sub>Ca) から二相共存 (hcp + (Al, Mg)<sub>2</sub>Ca) へ変化する[33]、Mg-Zn-Ca合金では、三相共存 (hcp + Ca<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub> + MgZn) から二相共存 (hcp + Ca<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>) へ変化する[34,35]。Fig. 5-3-2(b)に平衡計算によって得られた各合金の hcp 相のCa組成を示す。Mg-Al-Ca合金では、C14相 (Al<sub>2</sub>Ca) と C36相 ((Al, Mg)<sub>2</sub>Ca) の形成によってCaが消費され、hcp相に固溶するCa量が減少した。化合物の形成を考慮した偏析計算において Mg-Al-Ca合金のCa粒界偏析量が減少したのは、hcp相中の固溶Ca量を反映したものであると考えられる。Mg-Zn-Ca合金においても化合物の形成によって hcp 相に固溶するCa量は減少したが、その減少量は Mg-Al-Ca合金と比較して小さく、623 K前後の温度域 (一般的なMg合金の熱処理温度) では、hcp相の固溶Ca量は Mg-Ca合金と同程度であった。一方で、Mg-Al-Ca合金の hcp 相中の固溶Ca量は Mg-Ca合金の1%以下であった。

Y. Chino[13]らは Mg-Zn-Ca合金で形成される TD-split texture が Mg-Al-Ca合金では形成されず、相対的に高い集合組織強度を示すことを報告している。Mg-Al-Ca合金において底面集合組織の形成が相対的に抑制されない理由の一つとして、Mg-Al-Ca合金のCa偏析量が Mg-Zn-Ca合金のものよりも著しく低く、集合組織弱化への寄与が小さいことが考えられる。

第 5 章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

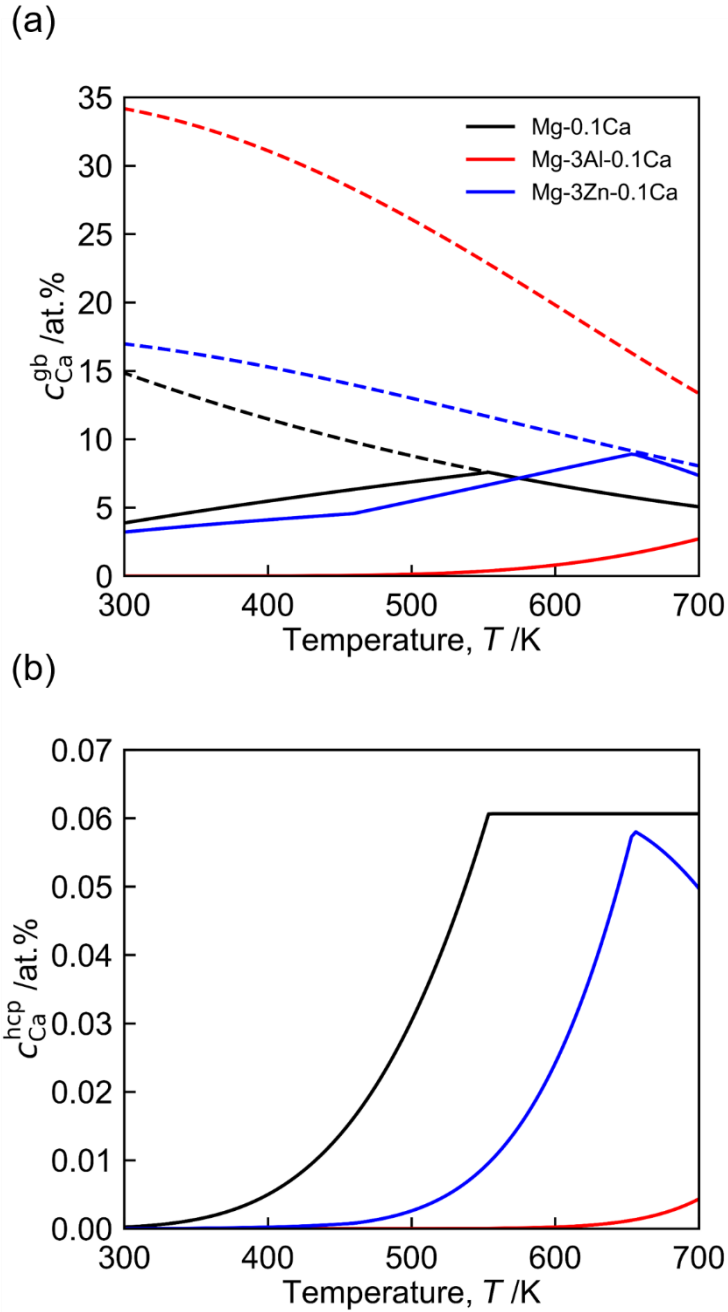


Fig. 5-3-2 Calculated grain boundary segregation of Ca in Mg-0.1Ca, Mg-3Al-0.1Ca and Mg-3Zn-0.1Ca (mass%) alloys on the assumptions that phase equilibrium is reached (solid lines) and all solute elements are dissolved in hcp phase (dashed lines). (a) Composition of Ca in grain boundary and (b) composition of Ca in hcp phase in phase equilibrium.

## 第5章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

### 5-3-3 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析

粒界偏析と集合組織形成の関係が指摘[16,20]されている Mg-Zn-Ca 合金について、粒界偏析と合金組成の関係を解析した。623 K での粒界偏析計算によって得られた粒界偏析量と合金組成の関係を Fig. 5-3-3 に示す (図中の破線は相境界を示している)。なお、以降の計算では化合物の形成を考慮し、粒界相以外の相が平衡状態にある条件で粒界偏析を計算した。平衡相に注目すると、液相 (L 相) を含む領域を除いて hcp 相単相領域、hcp 相と  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  の二相共存領域、hcp 相と  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  の二相共存領域、hcp 相と  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  と  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  の三相共存領域に分かれており、平衡相ごとに異なる偏析挙動が確認できた。

hcp 相単相領域では、Ca 偏析量は Ca 添加量の増加に伴い増加し、同様に Zn 偏析量は Zn 添加量の増加に伴い増加した。一方で、Zn 添加量が Ca 偏析量に、また、Ca 添加量が Zn 偏析量に及ぼす影響に注目すると、Zn 添加によって Ca 偏析量が増加し、Ca 添加によって Zn 偏析量が増加した。この結果は、一方の元素の添加が他方の元素の偏析を促進することを意味しており、共偏析が生じることを示唆している。

続いて、化合物形成領域の偏析挙動に注目すると、hcp 相と  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  の二相共存領域では、Zn 添加量の増加によって Ca と Zn の偏析量が増加したが、Ca 添加量は偏析量にほとんど寄与しなかった。この傾向は前述 (5-3-1 項) の Mg-Ca 二元系合金において二相共存領域 (hcp +  $\text{Mg}_2\text{Ca}$ ) では、hcp 相の固溶 Ca 量が合金 Ca 組成によらずに決まることに対応しており、Mg-Zn-Ca 合金においても hcp 相の固溶 Ca 量は合金 Ca にほとんど依存せず決まることを反映している。hcp 相と  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  の二相共存領域では Ca 偏析量は Ca 添加量の増加に伴い増加し、同様に Zn 偏析量は Zn 添加量の増加に伴い増加した。一方で、Zn 添加量の増加により Ca 偏析量は減少し、Ca 添加量の増加により Zn 偏析量も減少するという、hcp 単相領域と逆の傾向を示した。また、hcp 相単相領域において Ca あるいは Zn の添加が他方の偏析を促進する効果は少量添加時に限定的に確認できたが、hcp 相と  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  の二相共存領域で Ca あるいは Zn 添加量の増加が他方の偏析を抑制する効果は広い組成範囲にて生じた。最後に、三相共存領域 (hcp +  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  +  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ ) ではギブスの相律により hcp 相の組成が合金平均組成によらず一定であるため、偏析量も合金組成によらず一定となった。また、Ca 偏析量に注目すると、三相共存領域 (hcp +  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  +  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ ) にて最も偏析量が多くなった。

第 5 章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

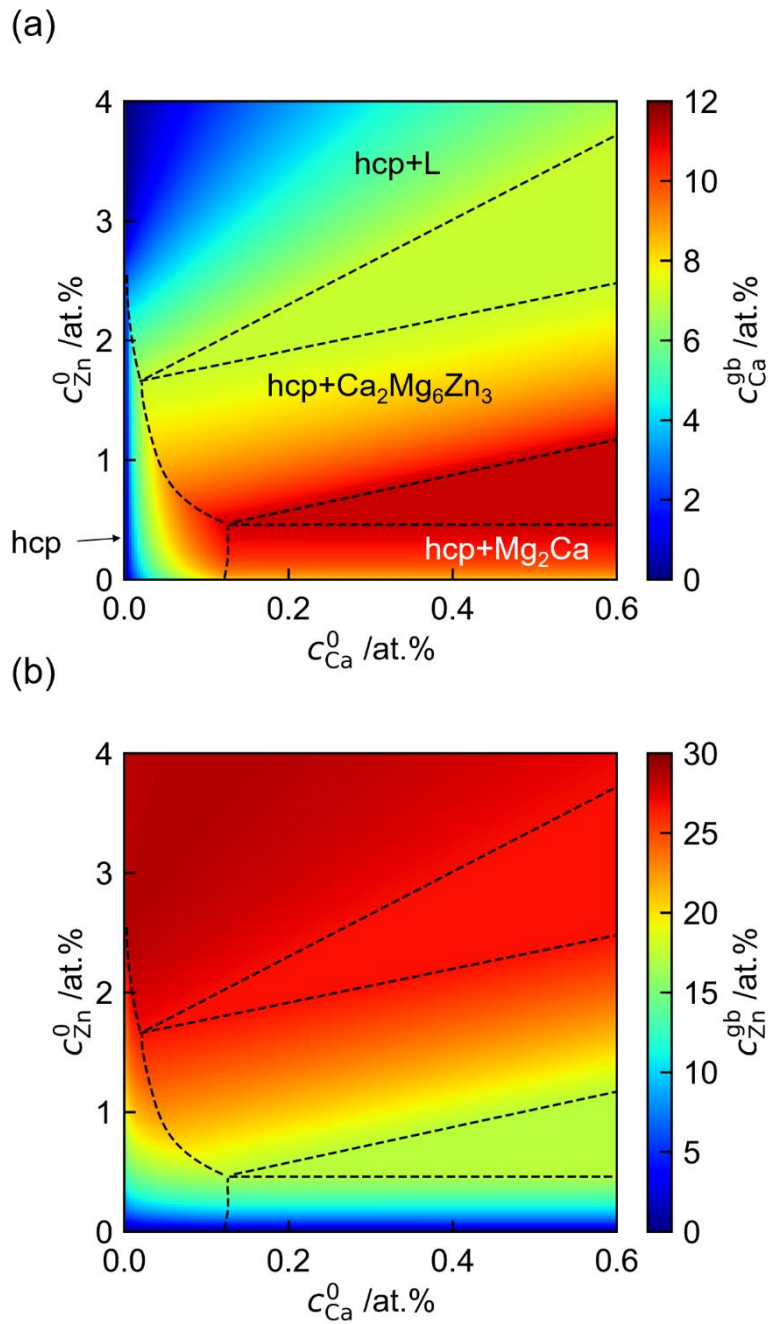


Fig. 5-3-3 Calculated grain boundary segregation in Mg-Zn-Ca alloys, (a) composition of Ca and (b) composition of Zn in grain boundary.

## 第5章 Mg-Zn-Ca合金の粒界偏析計算

### 5-3-4 アルカリ土類金属を添加した Mg-Zn合金の粒界偏析

Caと同じアルカリ土類金属であるSr（ストロンチウム）あるいはBa（バリウム）をMg-Zn合金に添加すると、Caには及ばないものの底面集合組織が弱化的ことが報告されている[36]。そこで、Mg-Zn-Sr合金の偏析挙動を計算し、Mg-Zn-Ca合金と比較した。623 KでのMg-Zn-Sr合金の粒界偏析計算の結果をFig. 5-3-4に示す。Mg-Zn-Ca合金で確認された $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ のような三元系化合物はMg-Zn-Sr合金では形成せず、hcp相と $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ の二相共存領域が広範な組成に広がった。また、Mg-Zn-Sr合金ではhcp単相領域が非常に狭く、hcp相へのSrの固溶量はわずかであった。Sr偏析量についても、Mg-Zn-Ca合金のCa偏析量と比較して非常に小さく、このことがSr添加による底面集合組織の弱化的効果が、Ca合金と比べて弱い理由の一つであると考えられる。

第 5 章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

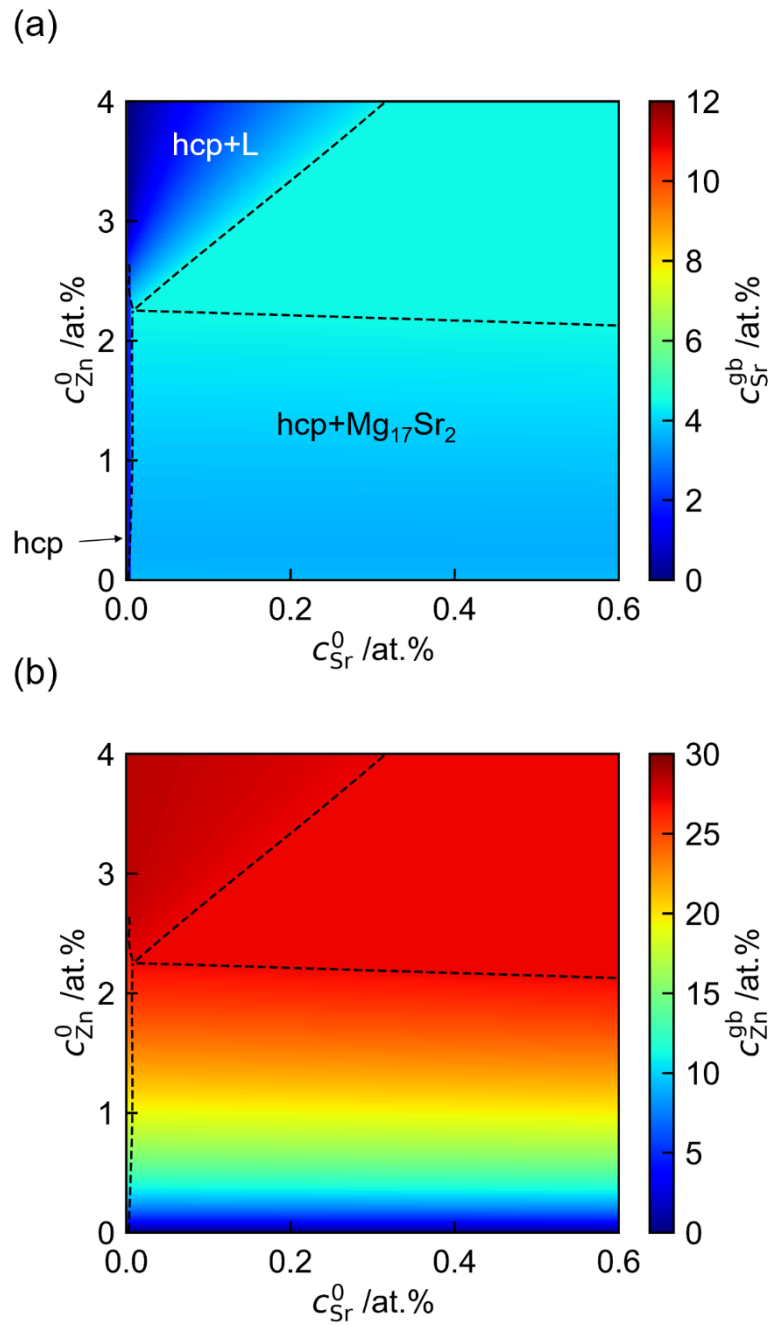


Fig. 5-3-4 Calculated grain boundary segregation in Mg-Zn-Sr alloys, (a) composition of Sr and (b) composition of Zn in grain boundary.

## 第5章 Mg-Zn-Ca合金の粒界偏析計算

### 5-3-5 粒界偏析量と集合組織強度、成形性の相関

本項では、本研究で得られた粒界偏析量と、先行研究によって報告されている集合組織強度、室温エリクセン値の関係について検討する。Mg-xCa (mass%)合金 ( $x=0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.3$ ) [7,15]、Mg-3Zn-0.1Ca (mass%)合金[14]、Mg-3Al-0.1Ca (mass%)合金[14]、Mg-1.4Zn-0.2Sr (mass%)合金[36]について、圧延温度でのCa偏析量(計算値)、Sr偏析量(計算値)と室温エリクセン値(文献値)、最大集合組織強度(文献値)の関係をFig. 5-3-5にまとめて示す。

Mg-Ca二元系合金のデータに注目すると、偏析Ca量の増加に伴って最大集合組織強度は低下した。Mg-Zn-Ca系合金では高分解のTEMによってZnとCaの粒界への共偏析が確認されており、粒界偏析によって特定方位を有した粒の成長が抑制されることで集合組織の弱化が生じる事が指摘されている[16,20,37]。Fig. 5-3-5 (b)の最大集合組織強度とCa偏析量の関係から、Mg-Ca二元系合金においても集合組織の弱化にCaの粒界偏析が寄与していることが示唆される。

Mg-Zn-Ca合金ならびにMg-Al-Ca合金に注目すると、これらの合金についてもCa偏析量と最大集合組織強度について、Mg-Ca合金と同様の傾向が確認できた。このことから、Mg-Zn-Ca合金ならびにMg-Al-Ca合金においてもCaの粒界偏析が集合組織の弱化に有意義な寄与を及ぼしていると考えられる。また、Mg-Zn-Sr合金のSr偏析量と最大集合組織強度の関係は、他の合金のCa偏析量と最大集合組織強度と同様であった。この結果はCaの偏析と同様に、Srの偏析も底面集合組織の弱化に対して同程度の効果があることを示唆していると言える。

一方、成形性に関しては、集合組織、結晶粒径、化合物の分散など様々な組織因子が影響するため、CaならびにSr偏析量とエリクセン値の対応は明瞭ではないものの、偏析量の増加に伴い成形性が向上する傾向が見受けられた。

前述のとおり、粒界偏析と集合組織形成の関係が指摘されているMg-Zn-Ca合金に対して、より詳細に先行研究[13-15,36,38-40]で作製されたMg-Zn-Ca合金の集合組織強度ならびに室温エリクセン値と粒界偏析の相関を調査した。圧延温度でのCa偏析量と最大集合組織強度の関係をFig. 5-3-6 (a)に示す。Ca偏析量と最大集合組織強度の間に明確な負の相関が確認できた。Fig. 5-3-6 (b, c)には、焼鈍温度でのCa偏析量ならびに圧延温度でのZn偏析量と最大集合組織強度の関係を示す。圧延温度でのCa偏析量と最大集合組織強度の間に存在した負の相関は、焼鈍温度でのCa偏析量ならびに圧延温度で



## 第5章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

の Zn の偏析量に対しては確認できなかった。以上の結果は、圧延時の試料加熱時に生じた Ca 偏析が Mg-Zn-Ca 合金の底面集合組織の弱化に寄与していることを示唆しているといえる。さらに、圧延温度での Ca 偏析量と室温エリクセン値の関係を Fig. 5-3-6 (d) に示す。前述のとおりエリクセン値には複数の材料因子が寄与するため、粒界偏析量と成形性の間に明瞭な相関は確認できなかった。

Mg-Zn-Ca 合金の各種パラメータとエリクセン値、最大集合組織強度との間の相関係数をヒートマップとして Fig. 5-3-7 に示す。最大集合組織強度と圧延温度での Ca 偏析量との相関係数は-0.85 であり、強い負の相関を示した。最大集合組織強度と Zn 偏析量との相関係数はいずれも絶対値が 0.5 を下回っており、Zn 偏析量と最大集合組織強度の間にはほとんど相関がみられなかった。圧延温度や焼鈍温度、合金組成など、従来実験データの整理に用いられてきたパラメータと最大集合組織強度との相関係数と比較しても、圧延温度での Ca 偏析量と最大集合組織強度との相関係数の絶対値は大きい。Mg-Ca 系合金についても圧延温度での Ca 偏析量と最大集合組織強度の間に相関があったことを考慮すると、圧延温度での Ca 偏析量は、Mg-Zn-Ca 合金をはじめとした Mg-Ca 系合金の最大集合組織強度を記述するための優れたパラメータであると考えられる。

一方、エリクセン値については最も絶対値が大きい相関係数が-0.54 であり、いずれのパラメータとの間にも明瞭な相関は見られなかった。また、一般的にエリクセン値と底面集合組織の間には負の相関があることが指摘されているが[41]、Fig. 5-3-7 ではエリクセン値との間に相関を見出すことはできなかった。この理由としては、非底面すべりの活性化[6]や結晶粒径[42]など、今回検討していないパラメータが成形性に影響したことが考えられる。

本研究では、ランダム粒界を想定し粒界偏析を粒界相モデルによって計算した。実際には、合金中にはさまざまな構造を有した粒界が形成し、粒界ごとに偏析挙動が異なると考えられる。粒界相モデルでは粒界相のエネルギーを決定する必要があるため、各粒界の粒界構造を反映した熱力学パラメータは明らかとなっていないため、現状では粒界相モデル適用範囲は特定の構造を持つ境界に限定される。粒界構造を考慮した粒界偏析の解析には、分子動力学法 (MD) や第一原理計算など他の計算手法が有効である。Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析に関しては、今後、実験的な測定と合わせてこれらの計算手法による解析が有益であると考えられる。

今回の研究により、Ca 偏析量が最大集合組織の弱化に強く影響することが見出され

## 第 5 章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

たため、Ca 偏析量を最大化するための条件について検討した。0~4at.%Zn、0~0.7at.%Ca の組成範囲で最大 Ca 偏析量を計算した結果を Fig 5-3-8 に示す。653 K 以下の温度域では、Fig. 5-3-3 で見られたように三相共存領域 (hcp + Mg<sub>2</sub>Ca + Ca<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>) にて Ca 偏析量が最大となり、温度の増加に伴い Ca 偏析量が増加した。hcp + Ca<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub> → L + Mg<sub>2</sub>Ca の不変系反応点の直下である 653 K における、三相共存領域での hcp 相の Zn と Ca 固容量は約 0.6at.%Zn、0.16at.%Ca (1.5mass%Zn、0.3mass%Ca) であり、この組成と Mg<sub>2</sub>Ca ならびに Ca<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub> の三相三角形内の組成にて Ca 偏析量は最大となる。なお、Y. Chino らは上記に近い Mg-3Zn-0.4Ca (mass%)合金を 653 K で圧延し、低い最大集合組織強度 (2.5) と良好なエリクセン値 (8.8 mm) を報告している[39]。

## 第5章 Mg-Zn-Ca合金の粒界偏析計算

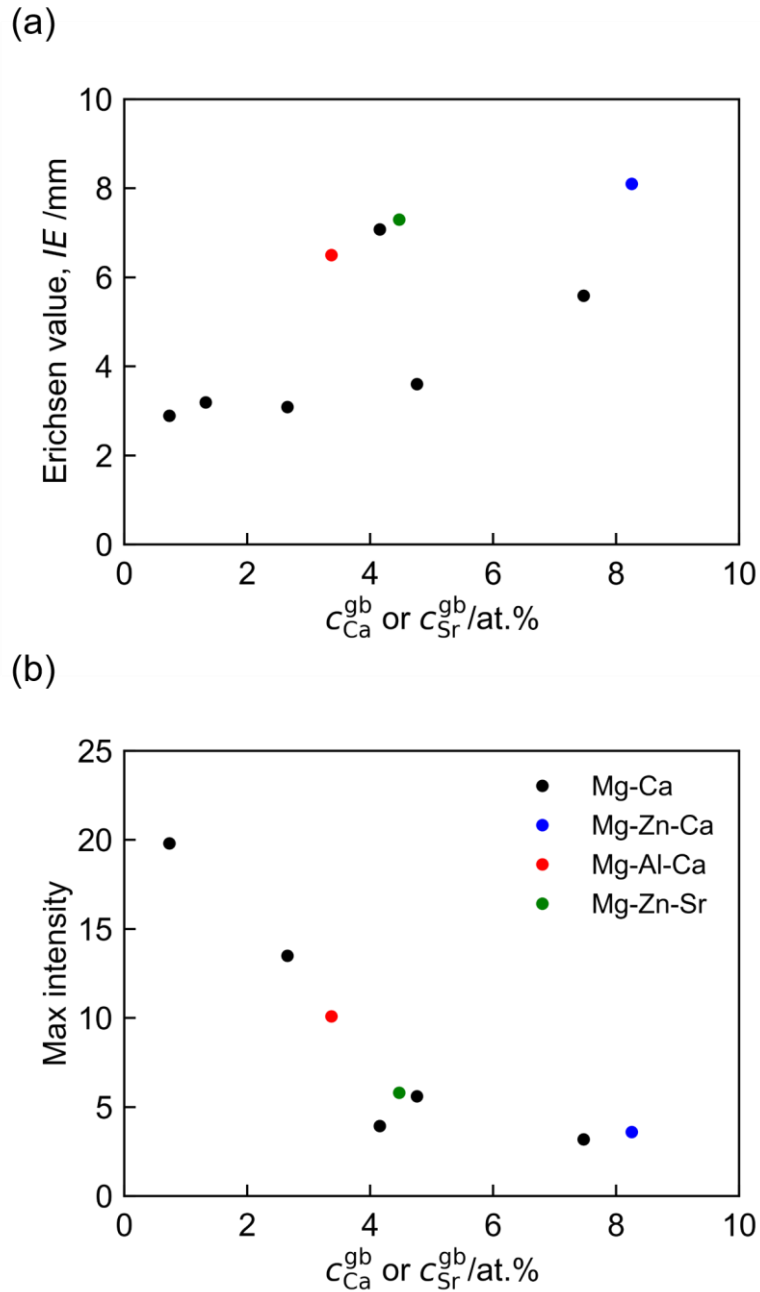


Fig. 5-3-5 Relationships between calculated grain boundary segregation of Ca and (a) Erichsen value and (b) max intensity of (0002) pole figure in Mg-Ca, Mg-Zn-Ca, Mg-Al-Ca and Mg-Zn-Sr alloys.

## 第 5 章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

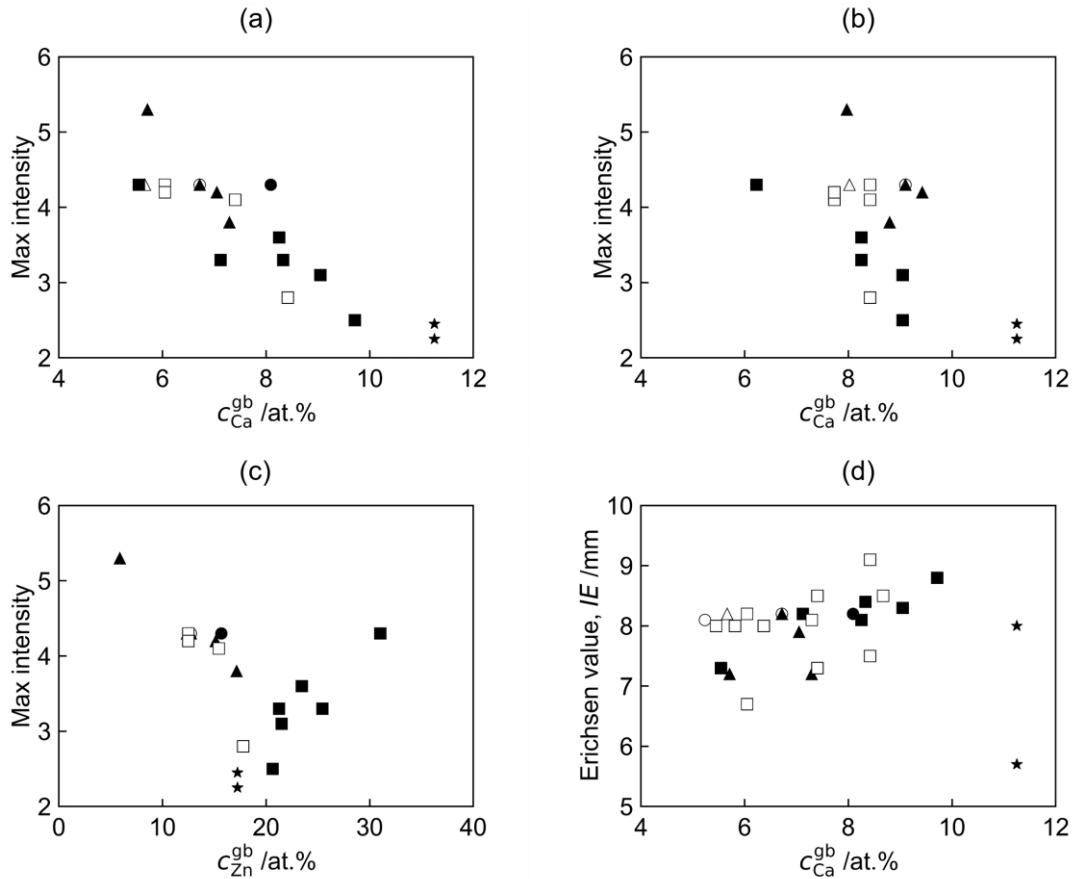


Fig. 5-3-6 Relationships between calculated grain boundary segregation and Erichsen value and max intensity of (0002) pole figure in Mg-Zn-Ca alloys. (a) Ca composition in grain boundary at rolling temperature vs. max intensity, (b) Ca composition in grain boundary at annealing temperature vs. max intensity, (c) Zn composition in grain boundary at rolling temperature vs. max intensity and (d) Ca composition in grain boundary at rolling temperature vs. Erichsen value. ●: [13], ○: [14], ▲: [15], △: [36], ■: [39], □: [38] and ★: [40].

## 第 5 章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

Max intensity	1.00	-0.08
Erichsen value	-0.08	1.00
Rolling temperature, $T_r$	0.58	-0.01
Annealing temperature, $T_a$	-0.18	0.40
$c_{Ca}^0$	-0.64	-0.54
$c_{Ca}^{gb}$ at $T_r$	-0.88	-0.04
$c_{Ca}^{gb}$ at $T_a$	-0.58	-0.07
$c_{Zn}^0$	-0.17	0.03
$c_{Zn}^{gb}$ at $T_r$	-0.46	0.09
$c_{Zn}^{gb}$ at $T_a$	-0.22	-0.04
	Max intensity	Erichsen value

Fig. 5-3-7 Correlation coefficients about max intensity of (0002) pole figure and Erichsen value in Mg-Zn-Ca alloys.

第5章 Mg-Zn-Ca合金の粒界偏析計算

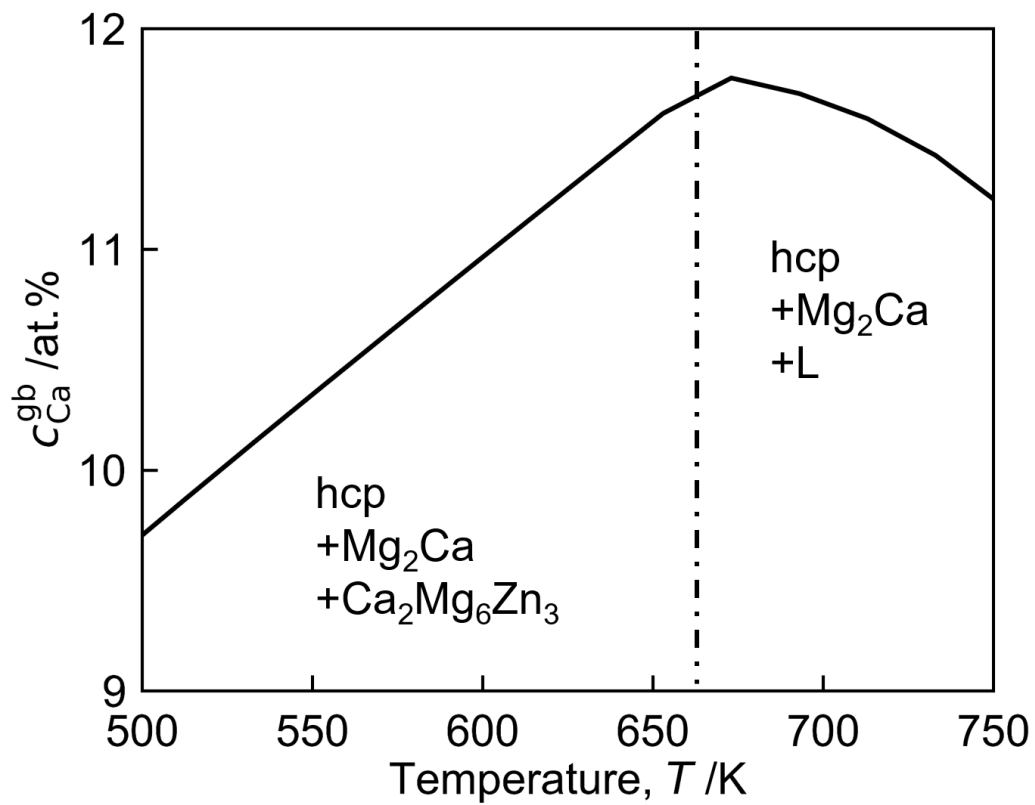


Fig. 5-3-8 Maximum value of calculated grain boundary segregation of Ca as a function of temperature in Mg-(0-4at.%)Zn-(0-0.7at.%)Ca alloys.

## 第5章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

### 5-4 結言

本研究では粒界相モデルを用いて Mg-Ca 合金、Mg-Al-Ca 合金、Mg-Zn-Ca 合金ならびに Mg-Zn-Sr 合金の粒界偏析挙動を解析した。得られた結果を以下に示す。

- Mg-Ca 合金における Al ならびに Zn の hcp 相への固溶は Ca の偏析量を増加させる効果があった。しかし、化合物の形成を考慮すると、Al の添加によって Ca との化合物が形成し、hcp 相中の Ca 固溶量を著しく低減するため、Al の添加は Ca 偏析量を減少させる効果を示した。一方で、Zn については  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  の形成によって hcp 相中の固溶 Ca 量が減少するものの、減少量が少なく特定の温度域では Zn 添加による Ca 偏析量の増加が確認できた。
- 計算によって得られた Ca 偏析量と Mg-Ca 系合金の最大集合組織強度の間には明瞭な負の相関が存在した。Mg-Zn-Sr 系合金においても Sr 偏析量と最大集合組織強度の間には、Mg-Ca 系合金における Ca 偏析量と最大集合組織の関係と同様の関係が存在していた。このような結果から、Sr の粒界偏析も Ca の粒界偏析と同様に集合組織の弱화에寄与すると考えられる。しかし、Mg-Zn-Sr 合金では hcp 相への Sr の固溶量が小さく偏析量も小さくなるため、Mg-Zn-Sr 合金における底面集合組織の弱化の効果は相対的に小さいと考えられる。
- 圧延温度における Ca の粒界偏析量と最大集合組織強度の間には強い負の相関が確認できた。この相関係数の絶対値は他のパラメータに関する相関係数と比較して大きく、圧延温度における Ca 偏析量は Mg-Ca 系合金の最大集合組織強度を記述するための新しいパラメータとして期待できる。
- Mg-Zn-Ca 合金では三相共存領域 (hcp +  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  +  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ ) にて高い Ca 偏析量が得られ、三相共存領域では Ca 偏析量は温度の増加に伴い増加した。この結果を踏まえると、三相共存領域付近の組成の合金を、 $\text{hcp} + \text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3 \leftrightarrow \text{Mg}_2\text{Ca} + \text{Liquid}$  の反応点直下の温度で圧延することで高い Ca 偏析量が得られると期待できる。

## 第 5 章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

### 5-5 参考文献

- [1] Y. Chino, X. Huang, K. Suzuki: Development of Room Temperature Formability of Rolled Magnesium Alloy Sheets by Texture Control, *J. Japan Inst. Met.* 81 (2017) 49–54.
- [2] T. Al-Samman, X. Li: Sheet texture modification in magnesium-based alloys by selective rare earth alloying, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 3809–3822.
- [3] N. Stanford, D. Atwell, M.R. Barnett: The effect of Gd on the recrystallisation, texture and deformation behaviour of magnesium-based alloys, *Acta Mater.* 58 (2010) 6773–6783.
- [4] R.K. Mishra, A.K. Gupta, P.R. Rao, A.K. Sachdev, A.M. Kumar, A.A. Luo: Influence of cerium on the texture and ductility of magnesium extrusions, *Scr. Mater.* 59 (2008) 562–565.
- [5] K. Hantzsche, J. Bohlen, J. Wendt, K.U. Kainer, S.B. Yi, D. Letzig: Effect of rare earth additions on microstructure and texture development of magnesium alloy sheets, *Scr. Mater.* 63 (2010) 725–730.
- [6] Y. Chino, M. Kado, M. Mabuchi: Enhancement of tensile ductility and stretch formability of magnesium by addition of 0.2 wt%(0.035 at%)Ce, *Mater. Sci. Eng. A.* 494 (2008) 343–349.
- [7] T. Noguchi, K. Suzuki, X. Huang, N. Saito, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino: Effects of Calcium Concentration on Room Temperature Formability and Damping Properties of Rolled Mg-Ca Alloys, *J. Japan Inst. Met. Mater.* 82 (2018) 249–255.
- [8] Y. Chino, K. Sassa, M. Mabuchi: Texture and Stretch Formability of Mg-1.5 mass%Zn-0.2 mass%Ce Alloy Rolled at Different Rolling Temperatures, *Mater. Trans.* 49 (2008) 2916–2918.
- [9] K. Hantzsche, J. Wendt, K.U. Kainer, J. Bohlen, D. Letzig: Mg sheet: the effect of process parameters and alloy composition on texture and mechanical properties, *JOM.* 61 (2009) 38–42.
- [10] Y. Chino, K. Sassa, M. Mabuchi: Texture and stretch formability of a rolled Mg–Zn alloy containing dilute content of Y, *Mater. Sci. Eng. A.* 513–514 (2009) 394–400.
- [11] J. Bohlen, M.R. Nürnberg, J.W. Senn, D. Letzig, S.R. Agnew: The texture and anisotropy of magnesium–zinc–rare earth alloy sheets, *Acta Mater.* 55 (2007) 2101–2112.
- [12] D.-W. Kim, B.-C. Suh, M.-S. Shim, J.H. Bae, D.H. Kim, N.J. Kim: Texture Evolution in Mg-Zn-Ca Alloy Sheets, *Metall. Mater. Trans. A.* 44 (2013) 2950–2961.
- [13] Y. Chino, X. Huang, K. Suzuki, M. Mabuchi: Enhancement of Stretch Formability at



## 第 5 章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

- Room Temperature by Addition of Ca in Mg-Zn Alloy, *Mater. Trans.* 51 (2010) 818–821.
- [14] Y. Chino, T. Ueda, Y. Otomatsu, K. Sassa, X. Huang, K. Suzuki, M. Mabuchi: Effects of Ca on Tensile Properties and Stretch Formability at Room Temperature in Mg-Zn and Mg-Al Alloys, *Mater. Trans.* 52 (2011) 1477–1482.
- [15] Y. Chino, K. Sassa, X. Huang, K. Suzuki, M. Mabuchi: Effects of Zinc Concentration on the Stretch Formability at Room Temperature of the Rolled Mg-Zn-Ca Alloys, *J. Japan Inst. Met.* 75 (2011) 35–41.
- [16] D. Guan, X. Liu, J. Gao, L. Ma, B.P. Wynne, W.M. Rainforth: Exploring the mechanism of “Rare Earth” texture evolution in a lean Mg–Zn–Ca alloy, *Sci. Rep.* 9 (2019) 7152.
- [17] M. Yuasa, M. Hayashi, M. Mabuchi, Y. Chino: Improved plastic anisotropy of Mg–Zn–Ca alloys exhibiting high-stretch formability: A first-principles study, *Acta Mater.* 65 (2014) 207–214.
- [18] J.-Y. Lee, Y.-S. Yun, B.-C. Suh, N.-J. Kim, W.-T. Kim, D.-H. Kim: Comparison of static recrystallization behavior in hot rolled Mg–3Al–1Zn and Mg–3Zn–0.5Ca sheets, *J. Alloys Compd.* 589 (2014) 240–246.
- [19] H. Nakano, M. Yuasa, Y. Chino, M. Mabuchi: twins in the rolled Mg–Zn–Ca alloy with high formability, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 3024–3031.
- [20] Z.R. Zeng, Y.M. Zhu, S.W. Xu, M.Z. Bian, C.H.J. Davies, N. Birbilis, J.F. Nie: Texture evolution during static recrystallization of cold-rolled magnesium alloys, *Acta Mater.* 105 (2016) 479–494.
- [21] J.P. Hadorn, K. Hantzsche, S. Yi, J. Bohlen, D. Letzig, J.A. Wollmershauser, S.R. Agnew: Role of solute in the texture modification during hot deformation of Mg-rare earth alloys, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 43 (2012) 1347–1362.
- [22] N. Stanford, G. Sha, J.H. Xia, S.P. Ringer, M.R. Barnett: Solute segregation and texture modification in an extruded magnesium alloy containing gadolinium, *Scr. Mater.* 65 (2011) 919–921.
- [23] M. Bugnet, A. Kula, M. Niewczas, G.A. Botton: Segregation and clustering of solutes at grain boundaries in Mg-rare earth solid solutions, *Acta Mater.* 79 (2014) 66–73.
- [24] M. Hillert: Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [25] H.I. Aaronson: Lectures on the theory of phase transformations, 2nd ed, TMS, Warrendale, 1999.
- [26] D. Mclean: Grain boundaries in metals, Clarendon Press, 1957.
- [27] T. Umebayashi, S. Iikubo, H. Ohtani: Thermodynamic Analysis on a Segregation Behavior of Alloying Elements to Stacking Faults in Mg-Y-Zn Based LPSO Structures,

## 第5章 Mg-Zn-Ca合金の粒界偏析計算

- J. Japan Inst. Met. Mater.* 78 (2014) 117–125.
- [28] J.D. Robson: Effect of Rare-Earth Additions on the Texture of Wrought Magnesium Alloys: The Role of Grain Boundary Segregation, *Metall. Mater. Trans. A.* 45 (2014) 3205–3212.
- [29] 阿部太一: 材料設計計算工学 計算熱力学編 CALPHAD法による熱力学計算および解析, 内田老鶴圃, 2011.
- [30] J.A. Nelder, R. Mead: A Simplex Method for Function Minimization, *Comput. J.* 7 (1965) 308–313.
- [31] Y. Zhou, U. Erb, K.T. Aust: The role of interface volume fractions in the nanocrystalline to amorphous transition in fully dense materials, *Philos. Mag.* 87 (2007) 5749–5761.
- [32] Z.T. Li, X.G. Qiao, C. Xu, S. Kamado, M.Y. Zheng, A.A. Luo: Ultrahigh strength Mg-Al-Ca-Mn extrusion alloys with various aluminum contents, *J. Alloys Compd.* 792 (2019) 130–141.
- [33] S.M. Liang, R.S. Chen, J.J. Blandin, M. Suery, E.H. Han: Thermal analysis and solidification pathways of Mg–Al–Ca system alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 480 (2008) 365–372.
- [34] S. Wasiur-Rahman, M. Medraj: Critical assessment and thermodynamic modeling of the binary Mg–Zn, Ca–Zn and ternary Mg–Ca–Zn systems, *Intermetallics.* 17 (2009) 847–864.
- [35] A. JANZ, J. GROBNER, H. CAO, J. ZHU, Y. CHANG, R. SCHMIDFETZER: Thermodynamic modeling of the Mg–Al–Ca system, *Acta Mater.* 57 (2009) 682–694.
- [36] M. Yuasa, N. Miyazawa, M. Hayashi, M. Mabuchi, Y. Chino: Effects of group II elements on the cold stretch formability of Mg–Zn alloys, *Acta Mater.* 83 (2015) 294–303.
- [37] Z.H. Li, T.T. Sasaki, M.Z. Bian, T. Nakata, Y. Yoshida, N. Kawabe, S. Kamado, K. Hono: Role of Zn on the room temperature formability and strength in Mg–Al–Ca–Mn sheet alloys, *J. Alloys Compd.* 847 (2020) 156347.
- [38] Y. Chino, M. Mabuchi: Easily formable magnesium alloy sheet and process for production thereof, WO 2009/147861 A1, 2009.
- [39] 千野靖正, 坂本満, 黄新ショウ, 鈴木一孝, 馬渕守, 森英樹: 常温成形性と強度を改善したマグネシウム合金板材及びその作製方法, 特許5692847, 2015.
- [40] M. Zhou, X. Huang, Y. Morisada, H. Fujii, Y. Chino: Effects of Ca and Sr additions on microstructure, mechanical properties, and ignition temperature of hot-rolled Mg–Zn alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 769 (2020) 138474.
- [41] X. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, M. Mabuchi: Influence of initial texture on rolling and annealing textures of Mg–3Al–1Zn alloy sheets processed by high temperature rolling, *J.*

## 第 5 章 Mg-Zn-Ca 合金の粒界偏析計算

*Alloys Compd.* 537 (2012) 80–86.

- [42] X. Huang, Y. Chino, M. Mabuchi, M. Matsuda: Influences of grain size on mechanical properties and cold formability of Mg–3Al–1Zn alloy sheets with similar weak initial textures, *Mater. Sci. Eng. A.* 611 (2014) 152–161.

## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-1 緒言

Mg 合金の圧延材は底面集合組織を形成し、強い塑性異方性が発現するため二次加工性に乏しい。近年、Mg 圧延材の底面集合組織を弱化し、成形性を改善する試みがなされており、特定元素の添加や機械加工プロセスの最適化によって底面集合組織が改質することが報告されている。具体的には RE（希土類元素）[1-6]や Ca（カルシウム）[7,8]の添加、高温圧延[9-11]、温間圧延[12]、曲げ加工[13-16]、異周速圧延[17]によって集合組織が弱化することが確認されている。

T. Noguchi らは典型的な圧延集合組織（底面集合組織）を有した AZ31B 合金（Mg-3Al-1Zn (mass%)合金）に対して曲げ引張加工を行い、集合組織強度の低下は見られないものの、集合組織の極が RD（圧延方向）に傾斜した RD-split texture が形成することを報告している[18]。また、AZ31B 合金では曲げ引張加工によって室温エリクセン値が 4.7 mm から最大で 7.0 mm まで向上しており、Mg 合金の圧延材の成形性改善に曲げ引張加工が有効であることが示されている。曲げ引張加工材にて確認された集合組織の極傾斜は他の集合組織弱化プロセスにおいても確認されており、RD-split texture あるいは TD-split texture（極が TD 方向に傾斜）の形成が確認されている。

曲げ引張加工は屈曲を有した金型に板材を挟み、引き抜くことによって曲げ加工を施す加工方法であり、焼鈍を含めた加工プロセスの前後で板材の形状が変化しないため、他の集合組織改質プロセスと組み合わせた板材の作製プロセスが設計可能である。しかし、現状では底面集合組織を弱化し RD-split texture や TD-split texture を導入した圧延材に対して、曲げ引張加工を適用した研究は報告されていない。そこで、本研究では、出発材の集合組織が曲げ引張加工による集合組織の改質ならびに成形性に与える影響を調査するために、RD-split texture ならびに TD-split texture を有した Mg 合金の圧延材に対して曲げ引張加工を行い、集合組織と力学特性の変化を調査した。

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-2 実験方法

高温圧延によって RD-split texture を導入した AZ31B 合金と、RE の添加によって TD-split texture を導入した ZEK100 合金 (Mg-1.0Zn-0.2RE-0.2Zr (mass%)合金) の圧延材を出発材として曲げ引張加工を施した。Fig. 6-2-1 に曲げ引張加工に用いた金型の模式図を示す。ダイの曲げ角度は  $45^\circ$ 、パンチの曲率半径は 5 mm とし、室温にて万能引張試験機によって金型にセットした板材を 100 mm/min の速度で引き抜き加工を行った。潤滑剤には機械油を用いた。曲げ引張加工は最大 7 回実施し、加工後に最終焼鈍を行った。複数回加工の加工にあたっては、加工方向を同一とし、各加工の間にパス間焼鈍を行った。曲げ引張加工を施すと塑性変形によって試験片は屈曲するため、パス間焼鈍ならびに最終焼鈍にて、試験片形状が平坦になるように矯正を行いながら焼鈍した。本論文では  $n$  回の曲げ引張加工を施した試料を  $n$  pass 材と称する (なお、出発材については 0 pass 材とする)。

組織観察、機械特性の評価のため、出発材ならびに曲げ引張加工材に対して、(0002)面の集合組織測定、光学顕微鏡による組織観察、SEM-EBSD (走査型電子顕微鏡-電子線後方散乱回折) 法による測定ならびに、室温エリクセン試験、引張試験を実施した。

(0002)面の集合組織測定は X 線回折法 (Schultz の反射法) により、試料の RD-TD 面に対して測定した。曲げ引張加工では加工時に圧縮変形が生じる側 (C-side) と引張変形が生じる側 (T-side) が存在するため、各側面について SiC 研磨紙 (#220) を用いて表面から 0.1 mm 面削しそれぞれ測定を行った。測定面は SiC 研磨紙 (#4000) で表面研磨し測定を行った。

光学顕微鏡観察では、観察対象とする試料表面を鏡面研磨した後に、腐食液でエッチングして観察を行った。なお、腐食液には酢酸 2.5 mL、ピクリン酸 3g、無水エタノール 50 mL、純水 5 mL の混合液を用いた。EBSD 測定では、対象とする試料表面を鏡面研磨した後にアルゴンイオンシャワーにて表面をエッチングし観察した。

室温エリクセン試験はパンチ直径を 20 mm、ストローク速度を 5 mm/min、しわ押さえ力を 10 kN に設定して試験を行った。試験片の表面は SiC 研磨紙 (#4000) で表面研磨し、C-side にパンチを押し当て試験を行った。引張試験については初期ひずみ速度を  $2.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、標点間距離を 10 mm とした。試験片の表面は SiC 研磨紙 (#4000) で研磨し、試験片の長手方向を RD ならびに TD とした 2 種類の試験片に対して試験を行った。また、同寸法の試験片を用いて  $r$  値の測定も行った。 $r$  値の測定にあたっては、板厚方

## 第6章 集合組織を弱化したMg合金に対する曲げ引張加工

向のひずみを正確に求めることが難しいため、体積一定の法則を用いて長手方向と板幅方向のひずみから求めた。

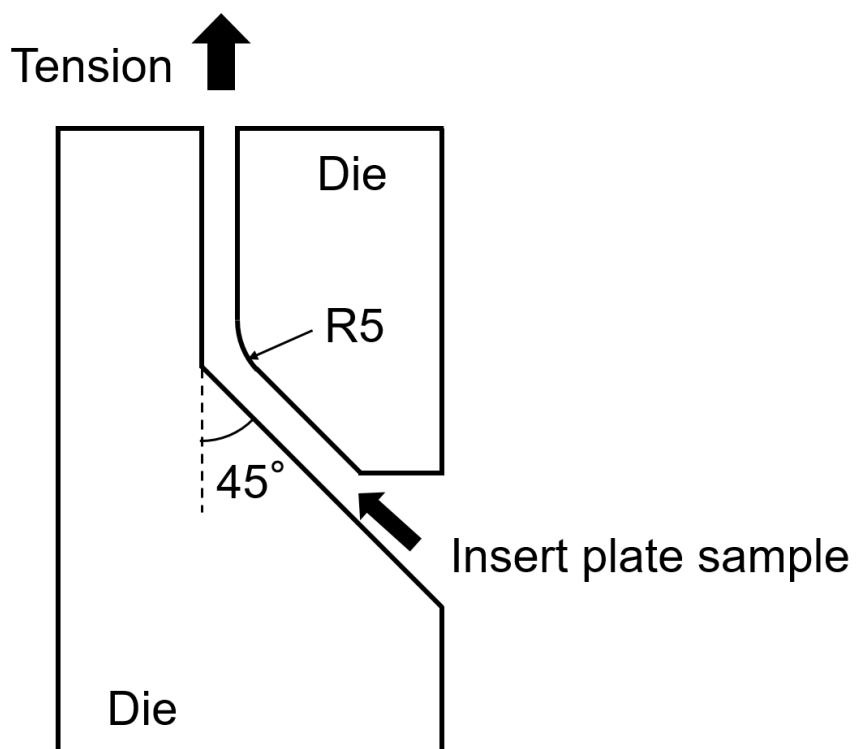


Fig. 6-2-1 Schematic illustration of die for bending-tension deformation.

## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-3 AZ31B 合金高温圧延材の曲げ引張加工

#### 6-3-1 はじめに

X. Huang らは AZ31B 合金を固相線近傍 (798 K) で圧延すると、RD-split texture が形成し、集合組織強度が著しく低下することを報告している[9-11]。また、集合組織の改質により、優れた室温成形性 (エリクセン値 : 8 mm 以上) が得られることも示している。

本研究では、RD-split texture を有した AZ31B 合金の高温圧延材に対して曲げ引張加工を施し、曲げ引張加工による組織と機械特性の変化を調査した。

#### 6-3-2 実験方法

高温圧延によって作製された AZ31B 合金圧延材から試験片 ( $0.5 \times 60 \times 160 \text{ mm}^3$ ) を切出し、先に述べた条件で曲げ引張加工を行い、X 線集合組織測定、光学顕微鏡観察、EBSD 測定、室温エリクセン試験、引張試験を実施した。なお、試験片の長手方向は RD とし、曲げ引張加工を行った。パス間焼鈍温度を決定するために、1pass 材に対して 473 K ~ 573 K で 60 min の最終焼鈍を行ったところ、室温エリクセン値は Fig. 6-3-1 に示されるように変動し、503 K において最も高いエリクセン値が得られた。ゆえに、曲げ引張加工時の最終焼鈍の条件を 503 K-60 min、パス間焼鈍の条件を 503 K-15 min とした。

エリクセン試験に用いる試験片の直径は 50 mm とし、引張試験では平行部寸法を  $0.5 \times 4 \times 12 \text{ mm}^3$  とした。

## 第6章 集合組織を弱化したMg合金に対する曲げ引張加工

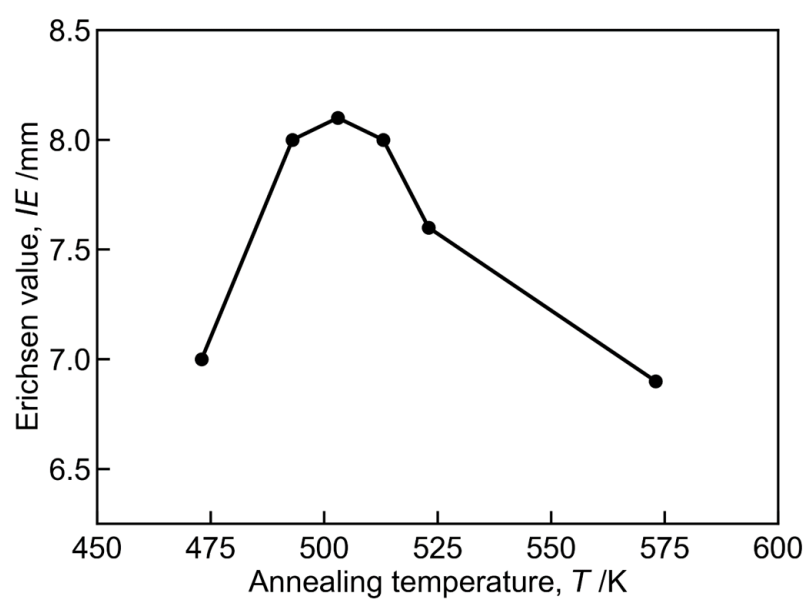


Fig. 6-3-1 Final annealing temperature dependence in Erichsen value of AZ31B alloy sheets with 1pass bending-tension deformations.



## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-3-3 結果と考察

#### 6-3-3-1 集合組織の変化

X線集合組織測定によって得られた出発材ならびに曲げ引張加工材 T-side の底面集合組織を Fig. 6-3-2 に示す。また、C-side の底面集合組織を Fig. 6-3-3 に示す。出発材には先行研究[9]と同様に、高温圧延材に特有の RD-split texture と、弱い底面集合組織強度が確認できた。曲げ引張加工材についても、T-side と C-side のいずれにおいても RD-split texture が確認できた。出発材と曲げ引張加工材を比較すると、曲げ引張加工により RD 方向への極傾斜が強まり、最大集合組織強度が増加した。

曲げ引張加工の加工回数と最大集合組織強度の関係を Fig. 6-3-4(a)に示す。最大集合組織強度は加工回数の増加に伴い徐々に増加する傾向を示し、7pass 材は 0pass 材の約 1.5 倍の最大集合組織強度を示した。T. Noguchi らは最大集合組織強度が 7.7 の板材に対して曲げ引張加工を行い、7pass の加工で最大集合組織が 17.4 まで増加することを報告している[18]。この最大集合組織強度の増分と比較すると、今回の研究における最大集合組織強度の増分は小さく、また、一般的に流通している AZ31 合金板材の最大集合組織強度（10~20 程度）[19]と比較しても、その絶対値は小さい値を示した。

曲げ引張加工の加工回数と RD-split 角度の関係を Fig. 6-3-4(b)に示す。RD-split 角度は RD-split texture の 2 つのピークの ND から RD への傾斜角の平均として定義した。出発材である高温圧延材の RD-split 角度は  $13^{\circ}$  であった。RD-split 角度は 1pass の曲げ引張加工によって大きく増加し、 $25^{\circ}$  弱まで増加した。その後、加工回数の増加に伴い RD-split 角度は徐々に増加し、7pass 材では RD-split 角度が  $25\sim 30^{\circ}$  まで増加した。先行研究では、底面集合組織を有した AZ31B 合金への曲げ引張加工によって、7pass 材で RD-split 角度が  $25\sim 35^{\circ}$  となることを報告している[18]。このことから、底面集合組織を有した AZ31B 合金と集合組織を弱化した AZ31B 合金において、曲げ引張加工によって形成する RD-split texture の split 角度の最大値は同程度であることが分かる。

今回の結果では 1pass の曲げ引張加工によって、RD-split 角度  $10^{\circ}$  強増加した。それに対して、強い底面集合組織を有した AZ31B 合金に対して曲げ引張加工を行った場合の、1pass 加工後の RD-split 角度の増分は約  $2^{\circ}$  であった[18]。T. Noguchi らは曲げ引張加工に伴い RD-split texture が発達する理由として、加工時に活動する底面  $\langle a \rangle$  すべりによる c 軸の傾斜との関係を言及している[18]。今回の材料は初期の集合組織が弱いため、

## 第6章 集合組織を弱化したMg合金に対する曲げ引張加工

多くの底面<a>すべりが活動することができ、それによって1passの加工によって、大きなRD-split角度の変化が生じたと考えられる。以上の結果から、高温圧延によってRD-split textureを導入した圧延材に対して曲げ引張加工を施すことによって、集合組織強度の増加を抑えつつ大きなRD-split角度を有したRD-split textureを形成させることが可能であることが示された。

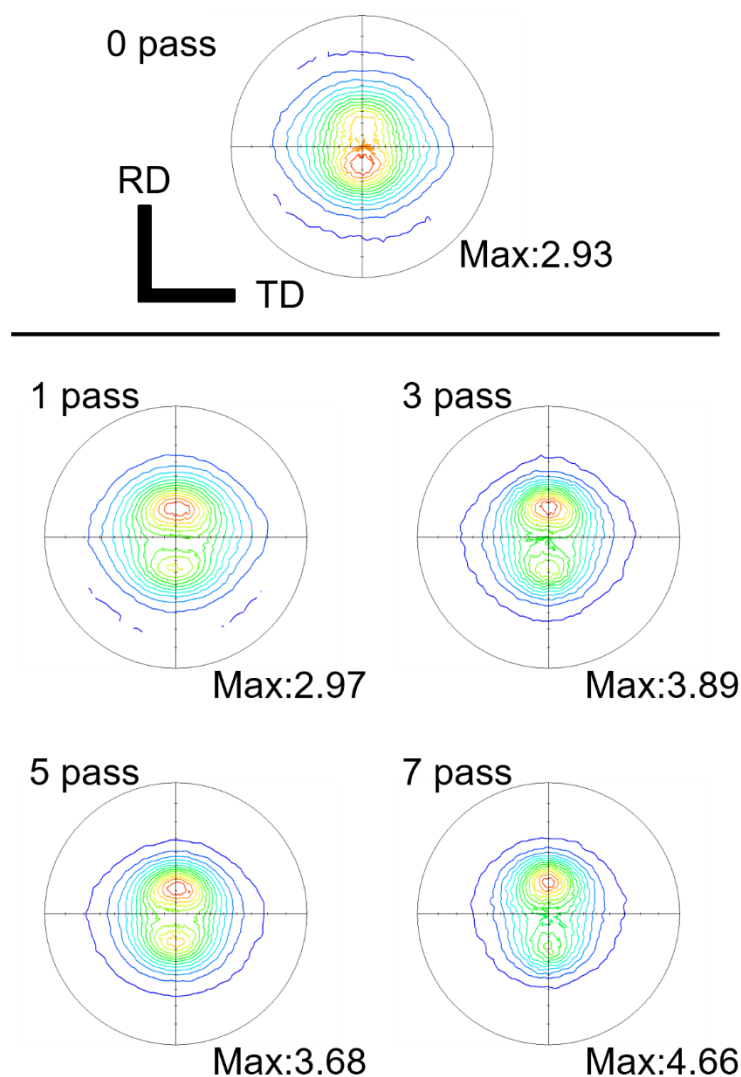


Fig. 6-3-2 Pole figures of (0002) plane of AZ31B alloy sheets with and without bending-tension deformations. In 1-7 pass samples, the texture was measured in tensile side.

## 第6章 集合組織を弱化したMg合金に対する曲げ引張加工

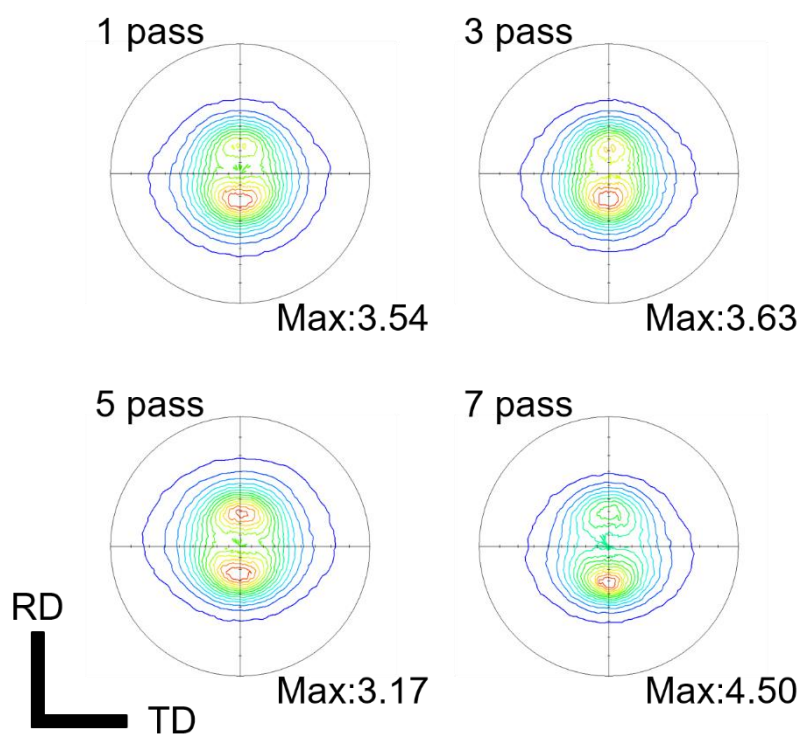


Fig. 6-3-3 Pole figures of (0002) plane in compression side of AZ31B alloy sheets with bending-tension deformations.

第6章 集合組織を弱化したMg合金に対する曲げ引張加工

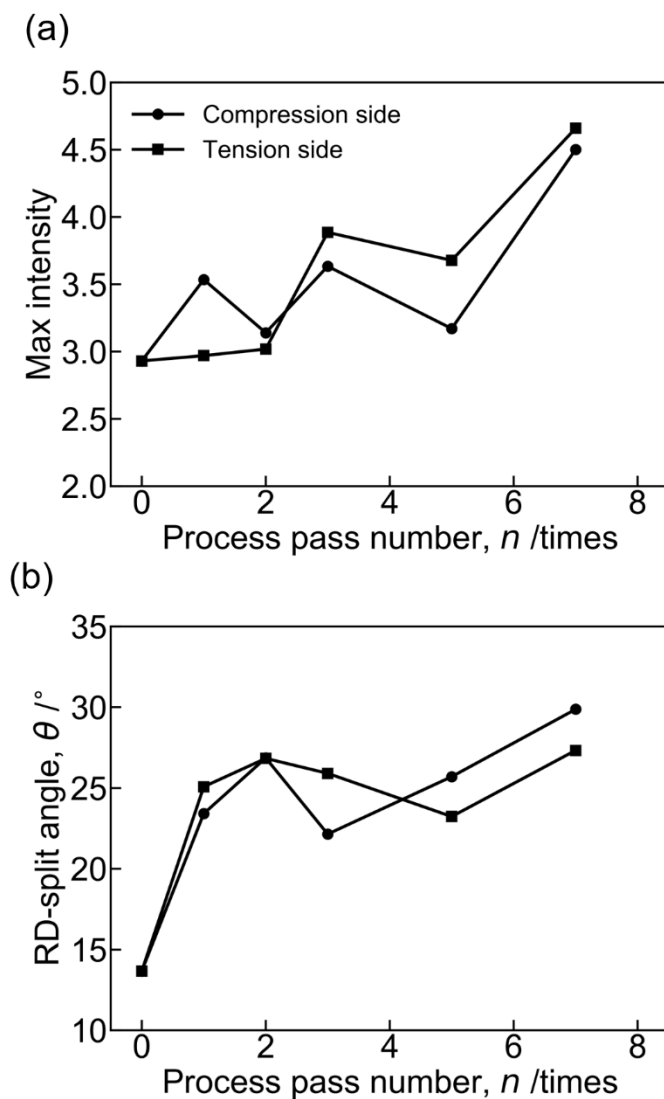


Fig. 6-3-4 (a) Maximum texture intensity of (0002) pole and (b) RD-split angle of AZ31B alloy sheets with and without bending-tension deformations.

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-3-3-2 成形性・機械特性の変化

曲げ引張加工に伴う室温エリクセン値の変化を Fig. 6-3-5 に示す。出発材は高温圧延によって導入された RD-split texture によって優れたエリクセン値 (8.0 mm) を示した。X. Huang らは AZ31B 合金の高温圧延によって 8.6 mm のエリクセン値が発現することを報告しており [9]、この値と比較すると本研究で取り扱った試料のエリクセン値は少し小さい値であった。この要因としては板厚の違いが挙げられる。X. Huang らが作製した試料の板厚は 1 mm であったのに対し、本研究の出発材は板厚が 0.5 mm であった。張り出し成形試験では試験中に ND に薄肉化が生じるため、成形性は板厚に依存し、板厚が薄くなると成形性が低下する傾向がある [20]。先行研究と比較したときのエリクセン値の低下は板厚の減少によるものであると考えられる。曲げ引張加工材の加工回数とエリクセン値の関係に注目すると、1~5pass 材においては、出発材と同等の高いエリクセン値を示した。しかし、7pass 材ではエリクセン値が 6.8 mm まで急激に減少した。

室温引張試験の結果を Table 6-3-1 に示す。また、対応する応力-ひずみ (S-S) 曲線を Fig. 6-3-6 に示す。RD に試験を行った場合において、曲げ引張加工による機械特性に系統的な変化が見られた。具体的には、曲げ引張加工回数の増加に伴い、0.2%耐力、 $r$  値が減少し、均一ひずみが増加した。一般的に、 $r$  値の低下は張り出し成形時の薄肉能に寄与し、エリクセン値の向上に貢献するとされている [19]。しかし、今回の実験では  $r$  値の低下に伴うエリクセン値の向上は確認されなかった。今回の試料では、出発材の  $r$  値が 1 (等方的) に近く、 $r$  値の変化が小さかったため、成形性への寄与が小さかったと考えられる。エリクセン値の急激な低下が確認された 7pass 材については、TD 方向の破断伸びが若干減少したものの、一軸引張試験の結果からは 7pass 材における成形性低下と関連する因子は確認できなかった。

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

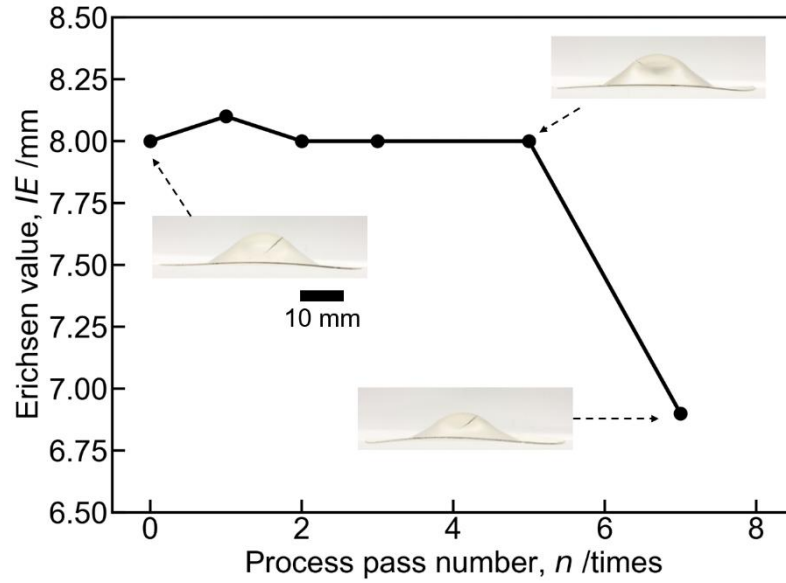


Fig. 6-3-5 Erichsen value of AZ31B alloy sheets with and without bending-tension deformations.

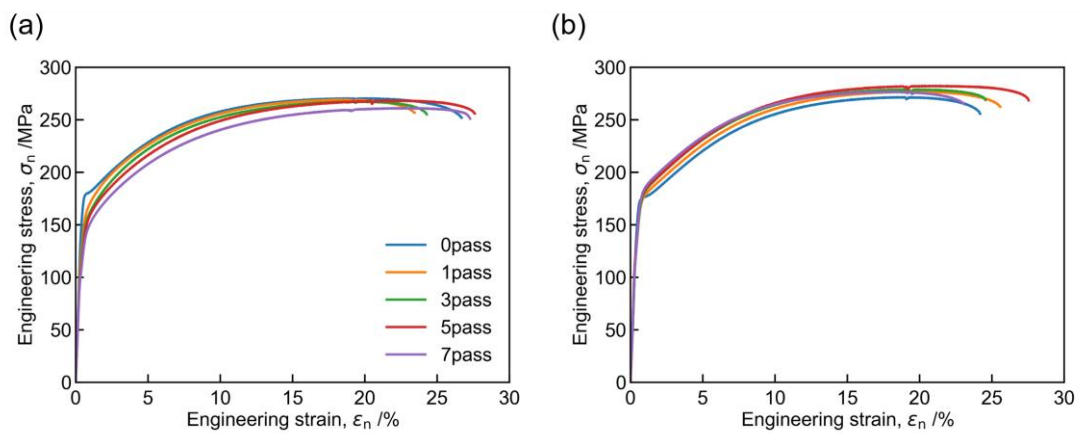


Fig. 6-3-6 Stress-strain curves of AZ31B alloy sheets with and without bending-tension deformations. Tensile direction is (a) RD and (b) TD.

## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

Table 6-3-1 Tensile properties of AZ31B alloy sheets with and without bending-tension deformations, where RD and TD indicate the tensile direction. YS: 0.2% proof stress, UTS: ultimate tensile stress, FE: fatigue elongation and UE: uniform elongation.

Sample	YS (MPa)		UTS (MPa)		FE (%)		<i>n</i> -value		UE (%)		<i>r</i> -value	
	RD	TD	RD	TD	RD	TD	RD	TD	RD	TD	RD	TD
0 pass	177	173	271	272	26.1	23.6	0.24	0.28	19.4	18.3	1.04	1.18
1 pass	150	159	269	277	22.8	24.9	0.25	0.27	17.7	19.1	0.92	1.13
3 pass	141	160	268	279	23.6	23.9	0.26	0.26	18.5	19.2	0.69	1.07
5 pass	135	161	268	282	26.9	26.9	0.28	0.27	20.7	20.4	0.75	1.05
7 pass	126	165	261	277	26.6	22.4	0.28	0.25	22.4	17.0	0.71	1.01

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-3-3-3 成形性と集合組織の関係

集合組織については、曲げ引張加工に伴い RD-split 角度と集合組織強度の両者が増加した。RD-split 角度の増加は室温成形性の改善に有意な効果を及ぼすことが指摘されている[18]。一方で、集合組織強度に関しては増加によって成形性に悪影響を及ぼすと考えられており、集合組織の観点から直接 7pass 材の成形性について議論することは難しい。そこで、集合組織強度と RD-split 角度の両者を反映した成形性に寄与する因子として試料全体での底面すべりの平均シュミット因子  $\bar{m}$  に注目した。シュミット因子  $m$  は外力方向とすべり面の法線、すべり方向のなす角を  $\theta$ 、 $\phi$  として以下の式で定義される。

$$m = \cos \theta \cos \phi. \quad (6-1)$$

一般的に外部応力  $\sigma_a$  が以下の式を満たしたときにすべり変形が生じると考えられており、臨界分解せん断応力 (CRSS)  $\tau_{\text{crss}}$  は、すべり系毎に固有の値を持つため、 $m$  はすべり系の活動のしやすさを示す指標となる。

$$\sigma_a = \frac{\tau_{\text{crss}}}{m}. \quad (6-2)$$

1-3 節で述べたように、Mg 合金では室温において非底面すべりの CRSS が底面すべりの CRSS よりも非常に高く、底面すべりが支配的なすべり変形となる。そのため、底面すべりの CRSS を評価することで変形の生じやすさを評価することができる。c 軸と ND のなす角を  $\alpha$ 、c 軸の RD-TD 面への投影と RD のなす角を  $\beta$  とし、その方位を向いた粒の存在確率密度関数を  $p(\alpha, \beta)$  とすると、 $\bar{m}$  は以下の式で表現できる。

$$\bar{m} = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \int_{-\pi}^{\pi} |\cos \phi| p(\phi|\theta) d\phi \right\} \sin(2\theta) p(\alpha, \beta) d\alpha d\beta. \quad (6-3)$$

ここで、 $\phi$  は外力方向のすべり面への写像とすべり方向のなす角であり、 $p(\phi|\theta)$  はすべり面が決まった状態でのすべり方向に関する条件付確率である。後述する EBSD 測定結果から、柱面 ( $\{10\bar{1}0\}$  面) の集合組織には特定の配向性が見られなかった。そこで、等価な 3 つのすべり系を考慮し  $p(\phi|\theta)$  を次式で与えた。



## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

$$p(\phi|\theta) = \begin{cases} \frac{3}{\pi} & -\frac{\pi}{6} \leq \phi < \frac{\pi}{6} \\ 0 & \text{Other} \end{cases} \quad (6-4)$$

$\theta$  は外力方向と  $\alpha, \beta$  の関係で決定し、 $p(\alpha, \beta)$  は集合組織強度  $I(\alpha, \beta)$  を用いて、

$$p(\alpha, \beta) = \frac{I(\alpha, \beta) \sin \alpha}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\alpha, \beta) \sin \alpha d\alpha d\beta}, \quad (6-5)$$

とできるので、Fig. 6-3-2 ならびに Fig. 6-3-3 に示した集合組織のデータを用いて RD、TD それぞれの方向への応力に対する  $\bar{m}$  を計算した。

得られた平均シュミット因子を Fig. 6-3-7 に示す。図中には後述する EBSD 測定によって得られた 3 次元の結晶配向性のデータから算出した  $\bar{m}$  も記している (星印)。EBSD のデータから算出したシュミット因子と Eq. (6-3) に基づき X 線集合組織のデータから計算したシュミット因子はよく一致した。RD に対するシュミット因子は加工回数の増加に伴い上昇する傾向を示した。RD への引張試験において、0.2%耐力が加工回数の増加に伴い減少したのはこのためである。7pass 材については TD のシュミット因子が低くなっているものの、エリクセン値の急減をもたらすような顕著な特徴は見受けられなかった。このことから、7pass 材における室温エリクセン値の急減には集合組織以外の因子が寄与していると考えられる。

## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

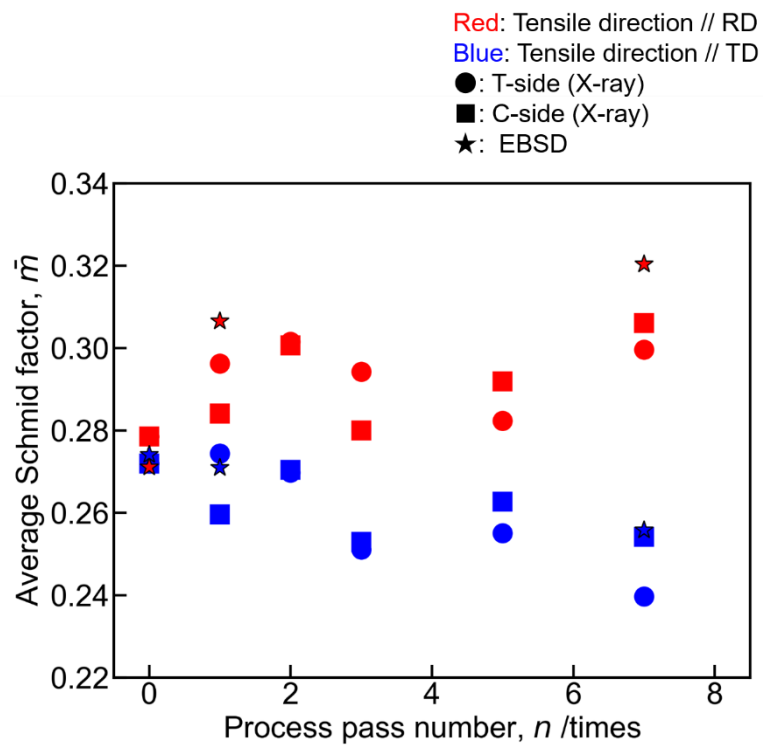


Fig. 6-3-7 Average Schmid factor for AZ31B alloy sheets with and without bending-tension deformations.

## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-3-3-4 材料組織の変化

出発材の EBSD 測定によって得られた、IPF map (逆極点図)、KAM map (Kernel average misorientation map)、(0002) PF (底面極点図)、 $\{10\bar{1}0\}$  PF (柱面極点図) を Fig. 6-3-8 に示す。出発材の底面極点図は X 線集合組織測定の結果と同様に、最大集合組織強度が低く、RD-split texture を呈した。また、柱面極点図については最大集合組織強度が非常に低く、特定方位でのピークも存在しなかった。つまり、柱面については特定の結晶配向性がない繊維状集合組織となった。

2pass 材、7pass 材の EBSD 測定結果も同様に Fig. 6-3-9, Fig.6-3-10 に示す (図上部が T-side、下部が C-side)。2pass 材ならびに 7pass 材では、曲げ引張加工によって明瞭な RD-split texture が形成した。RD-split 角度と最大集合組織強度は曲げ引張加工によって増加する傾向を示し、X 線集合組織測定の結果と一致した。

出発材では試料全体において結晶粒径は均一であった。一方、曲げ引張加工材では T-side ならびに C-side において結晶粒径が大きい領域 (粗大粒領域) が形成した。粗大粒領域は曲げ引張加工の加工回数の増加に伴い成長し、粗大粒領域の厚みが増加した。7pass 材では 100  $\mu\text{m}$  前後の厚さを有した粗大粒領域が形成した。

2pass 材の KAM 図では、試料中央部にてせん断帯に対応するひずみ集中領域が存在した。さらに、微細粒と粗大粒領域の境界付近の微細粒領域において高いひずみが確認できた。一方で、粗大粒領域にはひずみが残存していなかった。7pass 材についても同様の傾向を示し、粗大粒領域におけるひずみ量は小さく、粗大粒領域と微細粒領域の境界付近の微細粒領域にひずみが集中していた。試料中央部ではひずみ量が小さかった。曲げ加工では試料の両側面がそれぞれ引張、圧縮の変形を受けることになるが、中央部は中立面となり加工を受けにくい。試料中央部でのひずみが小さくなっていたのは、このためである。

試料表面領域での粗大粒領域の形成は曲げ加工を施した Mg 合金や Ti 合金、Al 合金において報告されている[18,21,22]。M. Kobayashi らは Potts モデルを用いたモンテカルロシミュレーションによって、曲げ加工に伴う粗大粒領域の形成が加工によるエネルギー蓄積の板厚方向の傾斜を駆動力とした再結晶・成長によって生じることを指摘している[23]。今回の曲げ引張加工によって形成した粗大粒領域についてもひずみ分布から同様のメカニズムで形成したものであると考えられる。また、モンテカルロシミュレーションでは、加工度が増加 (加工回数が増加) すると粗大粒領域が大きくなることが示さ

## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

れており [23]、本研究でみられた加工回数の増加に伴う粗大粒領域の成長は、加工度の増加によるものであると言える。

EBSD 測定データから求めた T-side、中央部、C-side の底面集合組織を Fig. 6-3-11 に示す。中央部の集合組織は 0~7pass 材のいずれも類似しており、加工による変化はほとんど確認できなかった。一方、T-side と C-side の集合組織については、曲げ引張加工によって強いピーク強度を有した明瞭 RD-split texture が形成した。T-side と C-side のピーク強度は加工回数の増加に伴い増大し、7pass 材は強い最大集合組織強度 (14~17) を示した。この結果は、曲げ引張加工による集合組織の改質が試料表面で強く生じていることを示唆していると言える。

曲げ引張加工材では T-side、中央部、C-side が異なる集合組織を示したため、RD-split texture に対応した配向性を持った結晶粒の空間分布を調べた。RD-split texture に対応する結晶粒を色付けして表示した IQ map (image quality map) を Fig. 6-3-12 に示す。2pass 材と 7pass 材の粗大粒領域には色付けされた結晶粒が多く存在し、粗大粒領域には RD-split texture に対応した結晶配向を持った結晶粒が多く分布していることが明らかとなった。Fig. 6-3-11 において、T-side と C-side の集合組織強度が強くなったのはこのためである。RD-split texture の形成に寄与する結晶粒は粗大粒領域に多く分布していたが、X 線集合組織測定において、粗大粒領域が薄い 1pass 材、2pass 材 (面削によって粗大粒領域が十分に除去されていると考えられる) においても Rd-split 角度の増加が生じていることから、曲げ引張加工による集合組織の改質は粗大粒領域以外でも生じていると考えられる。一方で、粗大粒領域の形成にあたっては、RD-split texture の形成に寄与するような結晶配向を有した結晶粒が優先的に成長しやすく、7pass 材では粗大粒領域の発達により、試料表層部で強い集合組織強度を有した RD-split texture が形成したと考えられる。

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

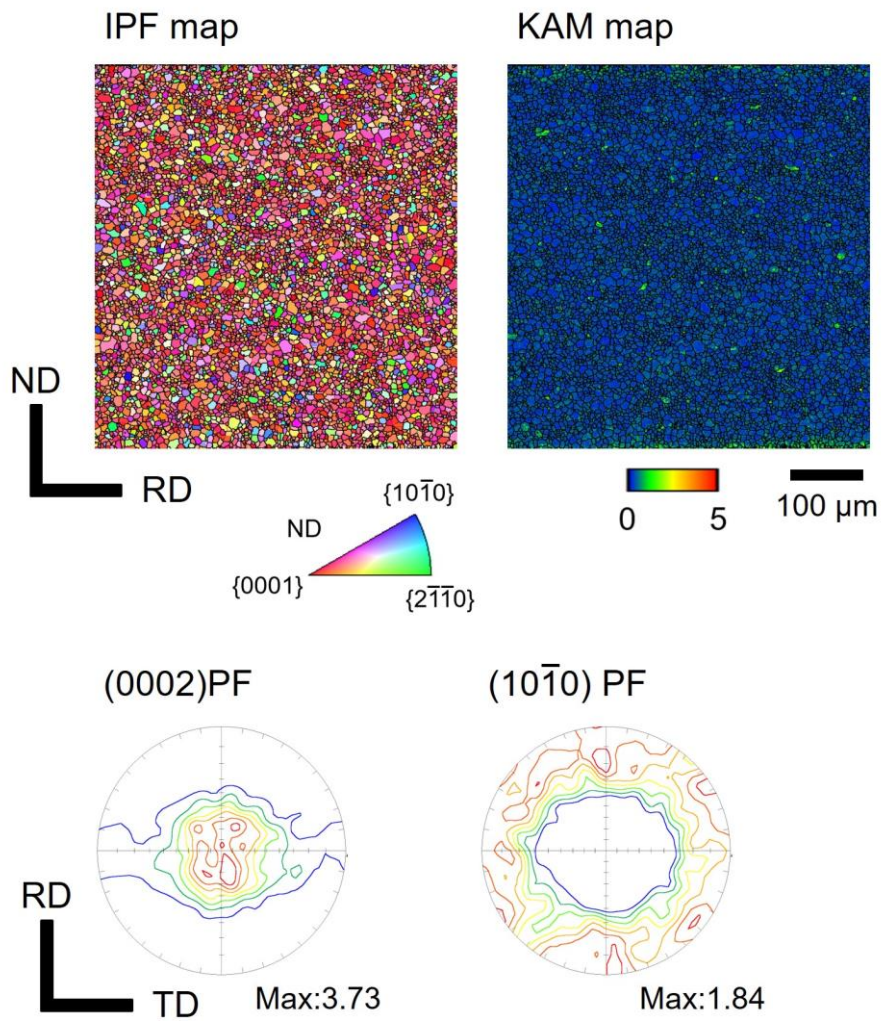


Fig. 6-3-8 Results of EBSD analysis for 0pass AZ31B alloy sheet. IPF (invers pole figure) map, KAM (kernel average misorientation) map, (0002) PF (pole figure) and  $\{10\bar{1}0\}$  PF.

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

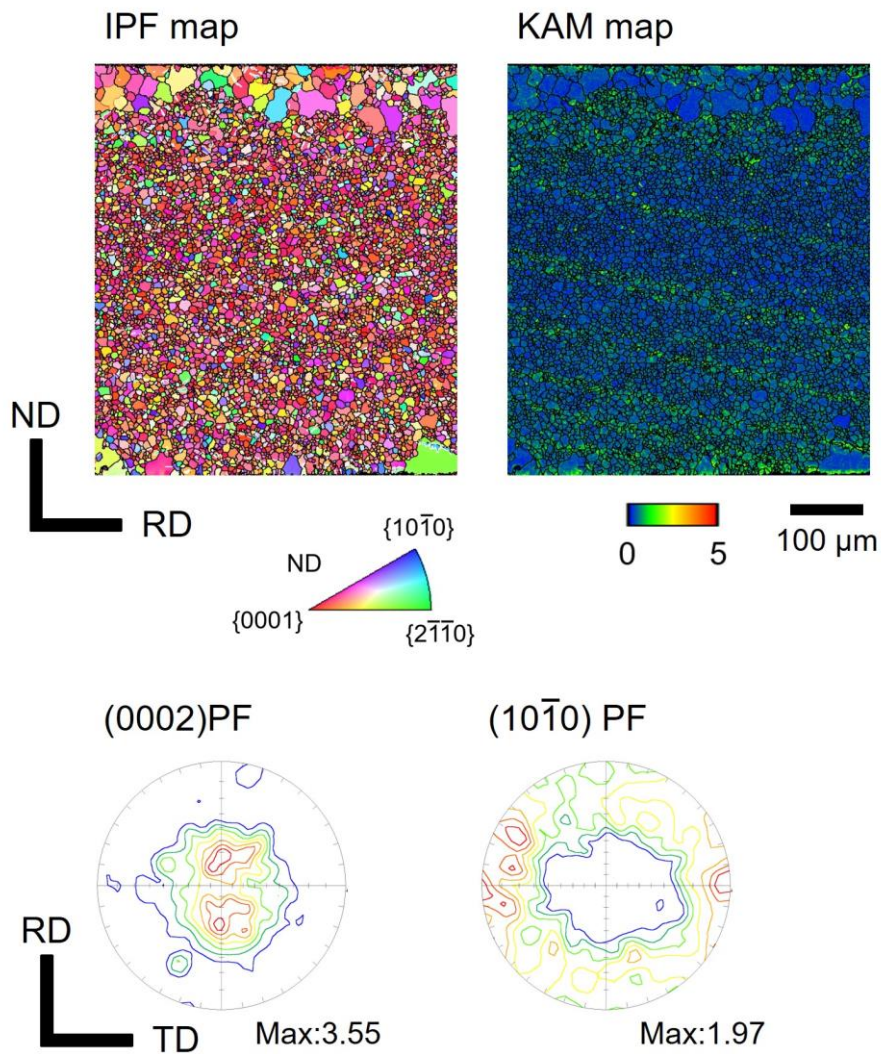


Fig. 6-3-9 Results of EBSD analysis in AZ31B alloy sheet with 2pass bending-tension deformations. IPF (invers pole figure) map, KAM (kernel average misorientation) map, (0002) PF (pole figure) and  $\{10\bar{1}0\}$  PF.

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

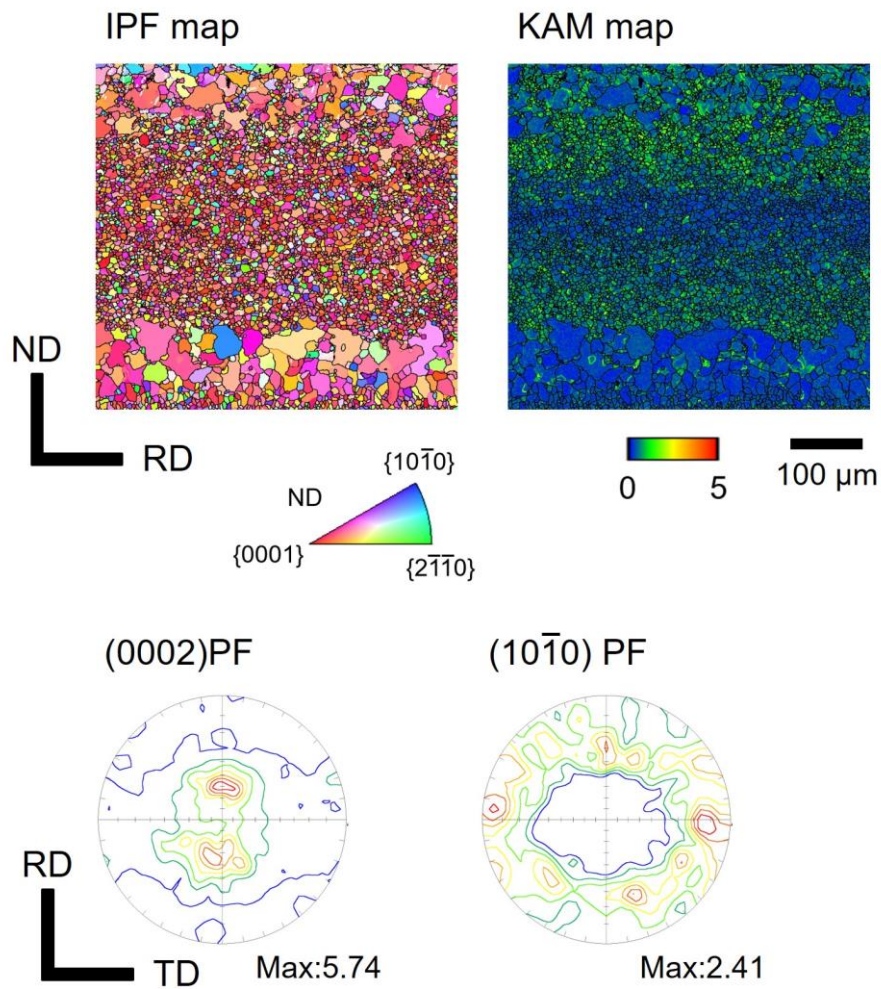


Fig. 6-3-10 Results of EBSD analysis for AZ31B alloy sheet with 7pass bending-tension deformations. IPF (invers pole figure) map, KAM (kernel average misorientation) map, (0002) PF (pole figure) and  $\{10\bar{1}0\}$  PF.

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

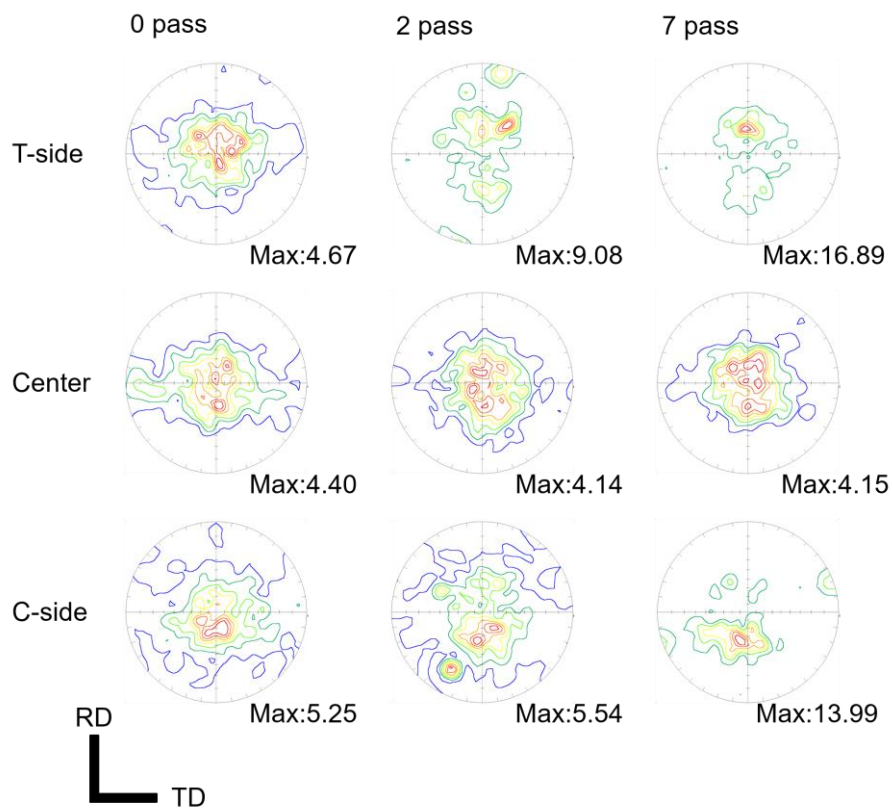


Fig. 6-3-11 Pole figure of (0002) plane in T-side, center region and C-side for AZ31B alloy sheets with and without bending-tension deformations measured by EBSD analysis.



## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

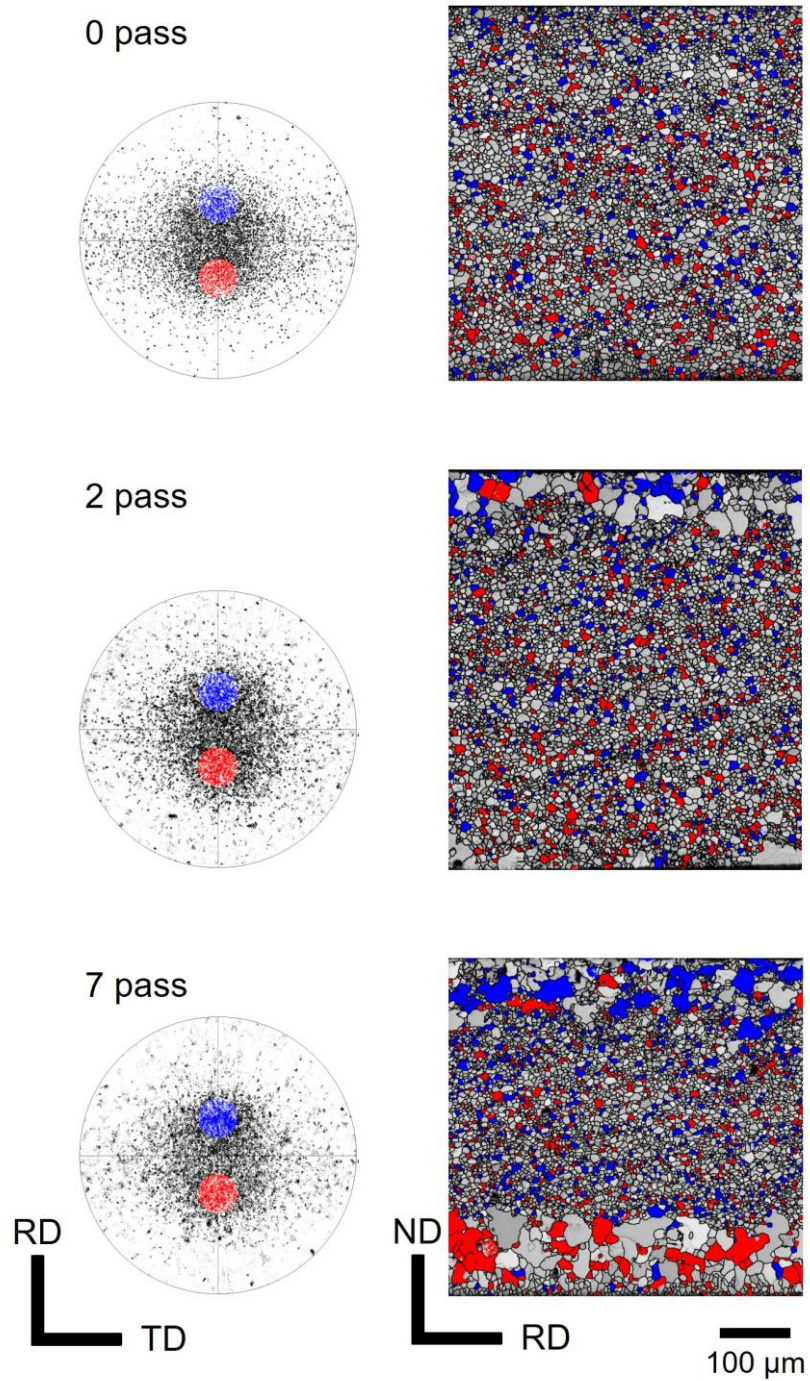


Fig. 6-3-12 Image quality map (right column) highlighting specific grains that contribute the RD-split texture and corresponding highlighted (0002) pole figure (left column) for AZ31B alloy sheets with and without bending-tension deformations.

## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-3-3-5 成形性低下の要因

7pass 材の成形性低下の要因を調査するために、エリクセン試験後の試験片表面を観察した。エリクセン試験中にパンチが当たらない側 (T-side) の試験片表面写真を Fig. 6-3-13 に示す。出発材ではクラック以外に特筆すべき点は見当たらなかった。一方で、5pass 材と 7pass 材については RD 方向と平行方向に筋状のストリーク (凹凸) が形成した。ストリークは加工回数の増加に伴い明瞭となり、7pass 材ではストリークと平行にクラックが発生した。

7pass 材の T-side 表面 (RD-TD 面) の光学顕微鏡写真を Fig. 6-3-14 に示す。板材の表層部では、粗大な結晶粒と微細な結晶粒が RD に沿って層状に並んだ混相組織が形成した。このような混相組織では、RD 方向に極傾斜した結晶粒を多く持つ粗大粒領域にて優先的に変形が生じると考えられ、試料表面で生じた不均一な変形が Fig. 6-3-13 に見られた試料表面のストリーク形成の原因であると推察できる。また、7pass 材における成形性低下の要因の一つとして、この混相組織での不均一な変形が挙げられる。粗大粒領域は加工回数の増加に伴って発達するため、7pass 材では不均一な変形が顕著であり、破壊の起点となるような深いストリークが形成され、破壊が誘起されたと考えることができる。

不均一変形以外の成形性低下の要因としては、粗大粒の形成自体を上げることができない。光学顕微鏡写真に対して切断法で求めた中央部、T-side、C-side の結晶粒径を Fig. 6-3-15 に示す。中央部の結晶粒径はいずれの試料についてもほとんど変化が見られなかった。一方で T-side と C-side については加工回数の増加に伴って結晶粒径が増大する傾向を示した。J. Koike らは Mg 合金が微細結晶粒で形成される場合は、変形時に試料全体で柱面<a>すべりが活動する傾向があるが、粗大結晶粒で構成される場合、柱面<a>すべりが粒界近傍に限定され、高い延性が得られないことを指摘している[24]。また、Y. Chino らは結晶粒径の増加に伴い双晶の形成頻度が増加し、塑性異方性の顕在化や延性の劣化が生じる事を指摘している[25]。特に、二重双晶が形成すると底面<a>すべりが双晶内部に局在化し破壊の起点となることが報告されている[26]。このように粗大結晶粒の形成は材料の破壊を誘起する可能性があり、7pass 材における成形性の低下に粗大粒の形成が寄与していると考えられる。

以上、7pass 材における成形性の低下の要因としては、混相組織の形成と粗大粒の形成が考えられる。これらはいずれも曲げ引張加工に伴った粗大粒領域の形成・発達に端

## 第6章 集合組織を弱化したMg合金に対する曲げ引張加工

を発しており、粗大粒領域の粒径をコントロールすることが、成形性の劣化を防ぐ上で重要であると考えられる。M. Kobayashiらは曲げ加工に伴う粗大粒形成のモンテカルロシミュレーションから、粗大粒領域の成長抑制には加工度の低減と焼鈍温度の低下が有効であることを指摘している[23]。

一連の結果から、曲げ引張加工によりc軸のRD方向への極傾斜を強めるにすることができるが、過度な曲げ引張加工は粗大粒領域の形成・発達を誘起し、成形性を低下させることが明らかとなった。

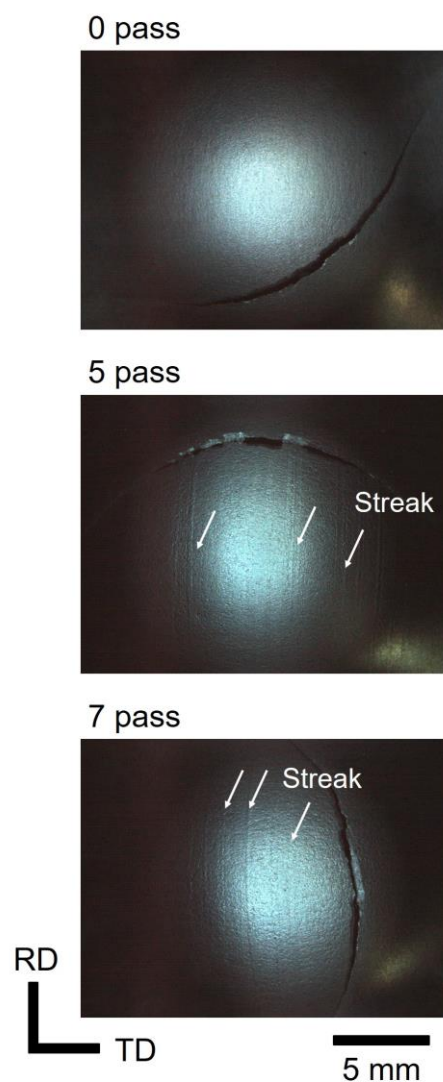


Fig. 6-3-13 T-side surface of Erichsen tested specimens of AZ31B alloy sheets with and without bending-tension deformations.

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

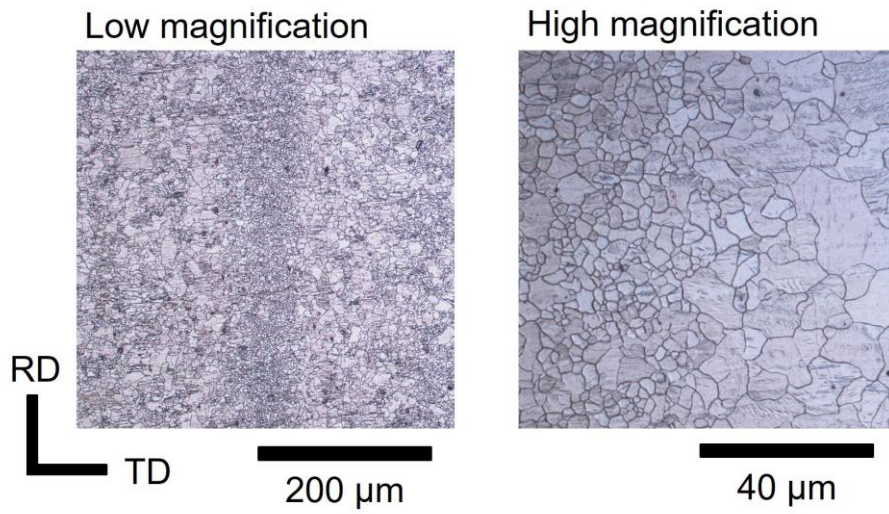


Fig. 6-3-14 Low and high magnification optical micrographs in RD-TD plane of T-side surface of AZ31B alloy sheet with 7pass bending-tension deformations.

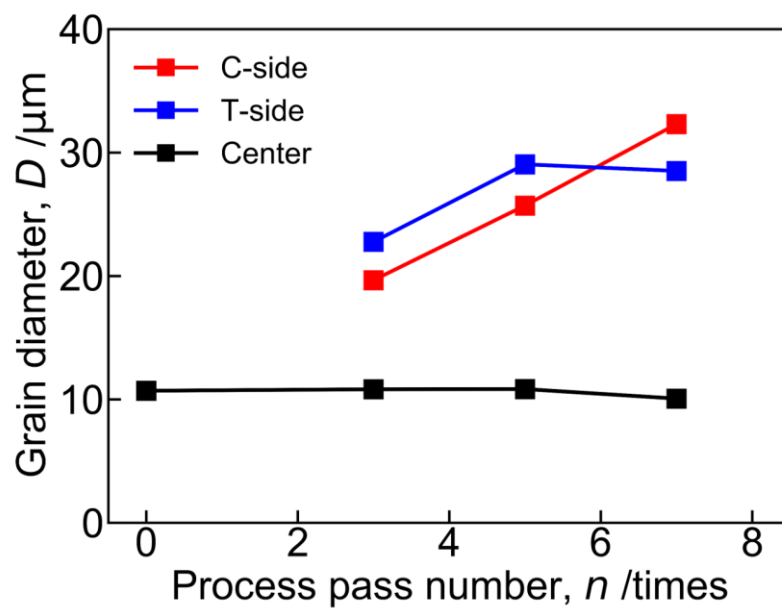


Fig. 6-3-15 Grain size of AZ31B alloy sheets with and without bending-tension deformations in T-side, center region and C-side.

## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-3-4 小結

本節では、高温圧延によって RD-split texture を導入した AZ31B 合金に対して曲げ引張加工を行い、曲げ引張加工が RD-split texture を有した Mg 合金の集合組織、室温成形性に与える影響を調査した。得られた知見を以下にまとめる。

- 曲げ引張加工材はいずれも T-side と C-side の両面において、RD-split texture を示した。RD-split 角度は 1pass の加工で  $13^{\circ}$  から  $25^{\circ}$  弱まで大きく増加し、その後、加工回数の増加に伴い僅かに増加した。最大集合組織強度も加工回数の増加に伴い増加したが、7pass 材の最大集合組織強度 (4.5) は一般的な商用 Mg 合金よりも十分に小さく、RD-split texture を有した材料に対して曲げ引張加工を行うことで、集合組織の強化を抑えつつ、RD 方向への極傾斜を強めることができることが示された。
- 出発材は RD-split texture を反映した高いエリクセン値 (8.0 mm) を示した。1~5pass 材も出発材と同等 (8.0~8.1 mm) のエリクセン値を示した。一方で 7pass 材ではエリクセン値が 6.7 mm まで低下した。
- 7pass 材の成形性低下には試料表面での粗大粒領域の形成が寄与していると考えられる。試料表面では粗大粒と微細粒が層状に並んだ混相組織が形成しており、不均一な構造により変形が局在化し、試料表面に破壊の起点となる凹凸が形成したことで成形性が低下したと考えられる。また、結晶粒径の増大も延性を低下させることが指摘されており、結晶粒の粗大化も成形性低下の要因であると考えられる。
- 曲げ引張加工によって RD 方向への極傾斜を強めることができるが、過度な曲げ引張加工は粗大粒領域の形成・発達を誘起し、成形性を低下させる要因となることが明らかになった。

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-4 ZEK100 合金の曲げ引張加工

#### 6-4-1 はじめに

6-3 節では高温圧延によって RD-split texture を導入した AZ31B 合金に対して曲げ引張加工を行い RD への極傾斜が加工によって強まることを示した。この手法を含め、既存の集合改質手法では、多くの場合、底面の極が RD あるいは TD のいずれかの方向に傾斜した 2 極の集合組織が形成する。このような RD-split texture と TD-split texture の形成は、板材の加工性向上に寄与するが、一方で、対称性の観点から理想的な組織ではないことが指摘されている[27]。J. He らは引張双晶による結晶配向の変化を活用した加工プロセスにより、Mg 合金の板材に RD と TD のそれぞれに極が傾斜した 4 極の集合組織が形成することを確認し、この対称性の高い集合組織によって板材の面内異方性が低減することを報告している[28–30]。

先行研究[18]ならびに 6-3 節の結果から、底面集合組織あるいは RD-split texture を有する Mg 合金に対する曲げ引張加工では、加工により RD-split texture が形成した。これらの結果から、TD-split texture を有する Mg 合金に対して曲げ引張加工を行うことで、RD 方向への極の傾斜を導入し、TD-split texture と RD-split texture を合わせた 4 極の集合組織を形成させることができる可能性がある。

本研究では RE の添加によって TD-split texture を形成させた ZEK100 (Mg-1Zn-0.1MM-0.1Zr (mass%)) 合金に対して曲げ引張加工を行った。なお、MM はミッシュメタルを表しており、複数の RE 元素からなる合金である。通常、RE は原料鉱石中に複数の元素種が混在しており、RE は化学的な性質が類似しているため、特定の RE 元素を単離するにはコストがかかる。そのため MM の使用によって、RE 添加に要するコストを低くすることができる[31]。本研究では、TD-split texture を有した ZEK100 合金に対して曲げ引張加工を行い、TD-split texture を有する Mg 合金への曲げ引張加工が集合組織ならびに室温成形性に与える影響を調査した。

#### 6-4-2 実験方法

ZEK100 (Mg-1.29Zn-0.20RE-0.25Zr (mass%)) 合金圧延材から試験片 ( $1.2 \times 63 \times 165 \text{ mm}^3$ ) を切出し、先に述べた条件で曲げ引張加工を行い、X 線集合組織測定、EBSD 測定、室

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

温エリクセン試験、引張試験を実施した。なお、試験片の長手方向は RD とし RD に引張って加工を行った。最終焼鈍の条件を 623 K-60 min、パス間焼鈍の条件を 573 K-10 min とした。

エリクセン試験に用いる試験片直径は 60 mm とし、引張試験では平行部寸法を  $1.2 \times 4 \times 12 \text{ mm}^3$  とした。

### 6-4-3 結果と考察

#### 6-4-3-1 成形性と機械特性の変化

曲げ引張加工に伴う室温エリクセン値の変化を Fig. 6-4-1 に示す。出発材は高いエリクセン値 (7.6 mm) を示した。1pass の曲げ引張加工によって 9.0 mm を超える非常に良好な成形性が発現した。エリクセン値は 3pass で最大となり、他の成形性改善プロセスと比較しても極めて良好なエリクセン値 (9.6 mm) が確認できた[32]。1~5 pass 材は 9 mm を超えるエリクセン値を有していたが、7pass 材ではエリクセン値が 8.6 mm まで低減した。

室温引張試験を実施した結果と対応する S-S 曲線を Table 6-4-1, Fig. 6-4-2(a) に示す。RD の結果に関しては、0.2%耐力は曲げ引張加工によって低減し、破断伸びと均一伸びは増加した。一方で TD に関しては、0.2%耐力、破断伸び、均一伸びはあまり変化しなかった。 $n$  値はいずれの方向 (RD と TD) においても曲げ引張加工によって増加した。 $r$  値はいずれの試料においても 1 以下であり、曲げ引張加工によって RD については減少、TD については増加した。エリクセン値が最大となった 3pass 材では最も  $r$  値の異方性が低かった。

RD の 0.2%耐力は曲げ引張加工によって減少したが、RD と TD を比較すると、いずれの試料においても TD の 0.2%耐力の方が小さかった。S-S 曲線に注目すると、TD に試験を行った場合、弾性域とは異なる傾きで直線的に応力が増加する領域が存在した。このような直線的な応力の増加は、変形中に生じる双晶変形と関係していることが指摘されている[3,33]。また、S-S 曲線に対応した加工硬化曲線を Fig. 6-4-2(b) に示す。加工硬化曲線は体積一定の法則に基づいて、0.2%耐力から引張強さまでの応力範囲にて算出した。TD の加工強化曲線では加工硬化率が下がった後、一度増加しその後また減少す

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

る挙動が確認できる。このよう加工硬化率の変化は変形中に生じる引張双晶との関係が指摘しており、弾塑性の遷移領域にて加工硬化率が減少した後に、双晶変態が生じることで加工硬化率が増加することが示されている[34,35]。一方で、RD に関する加工硬化曲線ではこのような加工硬化率の増加は見られなかった。これらの結果は、ZEK100 合金では曲げ引張加工の有無によらず、TD への引張に対して双晶が形成しやすく、RD への引張では双晶が生じにくいことを示唆している。

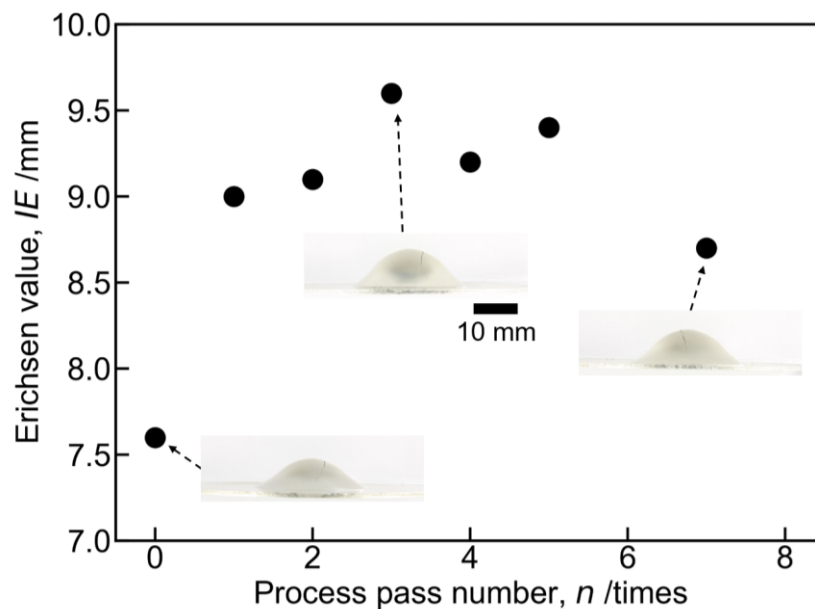


Fig. 6-4-1 Erichsen value of ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations.



第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

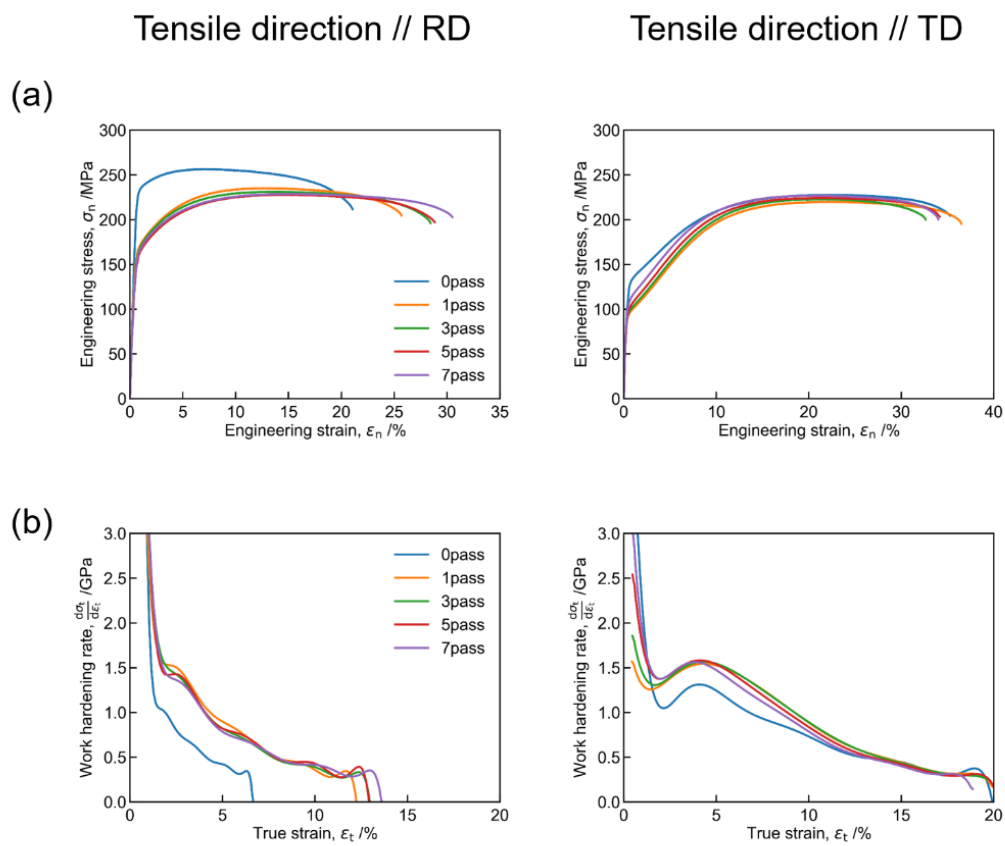


Fig. 6-4-2 (a) Stress-strain curves and (b) work hardening curves of ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations.

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

Table 6-4-1 Tensile properties of ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations, where RD and TD indicate the tensile direction. YS: 0.2% proof stress, UTS: ultimate tensile stress, FE: fatigue elongation and UE: uniform elongation.

Sample	YS (MPa)		UTS (MPa)		FE (%)		<i>n</i> -value		UE (%)		<i>r</i> -value	
	RD	TD	RD	TD	RD	TD	RD	TD	RD	TD	RD	TD
0 pass	223	112	257	228	20.7	34.9	0.08	0.27	6.3	21.7	0.76	0.53
1 pass	152	92	235	220	25.4	36.1	0.18	0.37	12.6	21.6	0.70	0.60
3 pass	151	93	231	223	28.1	32.2	0.17	0.36	13.3	21.3	0.62	0.65
5 pass	139	94	228	224	28.5	33.8	0.18	0.34	13.4	21.9	0.48	0.71
7 pass	145	100	229	227	30.1	33.6	0.18	0.32	14.1	20.3	0.46	0.76

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-4-3-2 集合組織の変化

X 線集合組織測定によって得られた出発材ならびに曲げ引張加工材 T-side ならびに C-side の底面集合組織を Fig. 6-4-3 と Fig. 6-4-4 に示す。出発材では ND から TD に  $40^\circ$  程度傾斜した位置にピークを持つ ZE (Mg-Zn-RE) 系合金特有の TD-split texture が確認できた。1pass 材ならびに 2pass 材では曲げ引張加工によって ND から RD に  $40^\circ$  程度傾斜した方向への c 軸の配向性が強まり、RD と TD に関して対称性の高い集合組織が形成した。RD に傾斜した方向（以降 RD-split 方向と呼称）への c 軸の配向性は、曲げ引張加工回数の増加に伴い強まり、3~7pass 材では集合式強度の増加を伴った明瞭な RD-split texture の形成が確認できた。特に C-side では最大集合組織強度が曲げ引張加工回数の増加に伴い単調に増加し、7pass 材では 11 を超える強い最大集合組織強度を示した。T. Noguchi らは最大集合組織強度が 7.7 の底面集合組織を有した AZ31B 合金に対して曲げ引張加工を行い、7pass の加工で最大集合組織が 17.4 まで増加することを報告している[18]。これと比較すると今回の結果における最大集合組織強度の増分は小さい。6-3 節の結果を合わせると、RD-split texture あるいは TD-split texture を有した Mg 合金板材を出発材にすることにより、曲げ引張加工による最大集合組織強度の増加を抑制することができると言える。

集合組織の対称性を考えると、1pass 材は c 軸の傾斜が同心円状に分布しており、理想的な対象性[27]を有し、3pass 材よりも 1pass 材ならびに 2pass 材において高い成形性が発現すると考えられる。しかし、1pass 材ならびに 2pass 材の室温エリクセン値は 3pass 材や 5pass 材よりも低く、集合組織の対称性に基づいた予測ではエリクセン試験の結果を説明できない。AZ31 B 合金の高温圧延材に対する曲げ引張加工では ND に組織の不均一が生じたため、ZEK100 合金の曲げ引張加工材についても ND での集合組織の変化を調査した。7pass 材について試料表面 (T-side と C-side の両面) から 0.1 mm、0.3 mm、0.6 mm (中央) 面削した位置における RD-TD 面の(0002)集合組織を Fig. 6-4-5 に示す。0.3 mm 面削した位置では TD-split 方向 (TD-split texture のピークに対応する方向) に関してもピークが残っていることが確認でき、1pass 材や 2pass 材の集合組織 (Fig. 6-4-3 と Fig. 6-4-4) と同様に高い対称性を有した集合組織が確認できた。さらに、試料中央部については 7pass 材においても TD-split texture が確認できた。この結果は曲げ引張加工による集合組織の改質は試料表面で顕著であり、1~5pass 材についても試料表面から離れた位置では TD-split texture が残存していることを示唆している。ND への集合組織

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

の改質は加工度が高くなるにつれ進行すると考えられ、加工度が小さい1 pass材や2pass材では集合組織が改質されていない領域が相対的に多くなるため、1 pass材や2pass材は3~5pass材よりも低い室温エリクセン値を示したと考えられる。

EBSDを用いて測定したRD-ND面における底面極点図をFig. 6-4-6に示す。出発材と1pass材は典型的なTD-split textureを示し、加工回数が増加するとRD-split方向についてもピークが形成した。一方で、7pass材においても出発材が有していたTD-split textureのピークが残存しており、曲げ引張加工によって対称性の高い集合組織が形成した。また、最大集合組織強度に注目すると、曲げ引張加工材の集合組織強度と出発材の集合組織強度の差は最大で0.13であり、曲げ引張加工による集合組織強度の増加は確認されなかった。これらの結果は、ZEK100合金に対する曲げ引張加工によって、集合組織強度の増加を抑えながら対称性の高い集合組織を形成させることができることを示唆している。

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

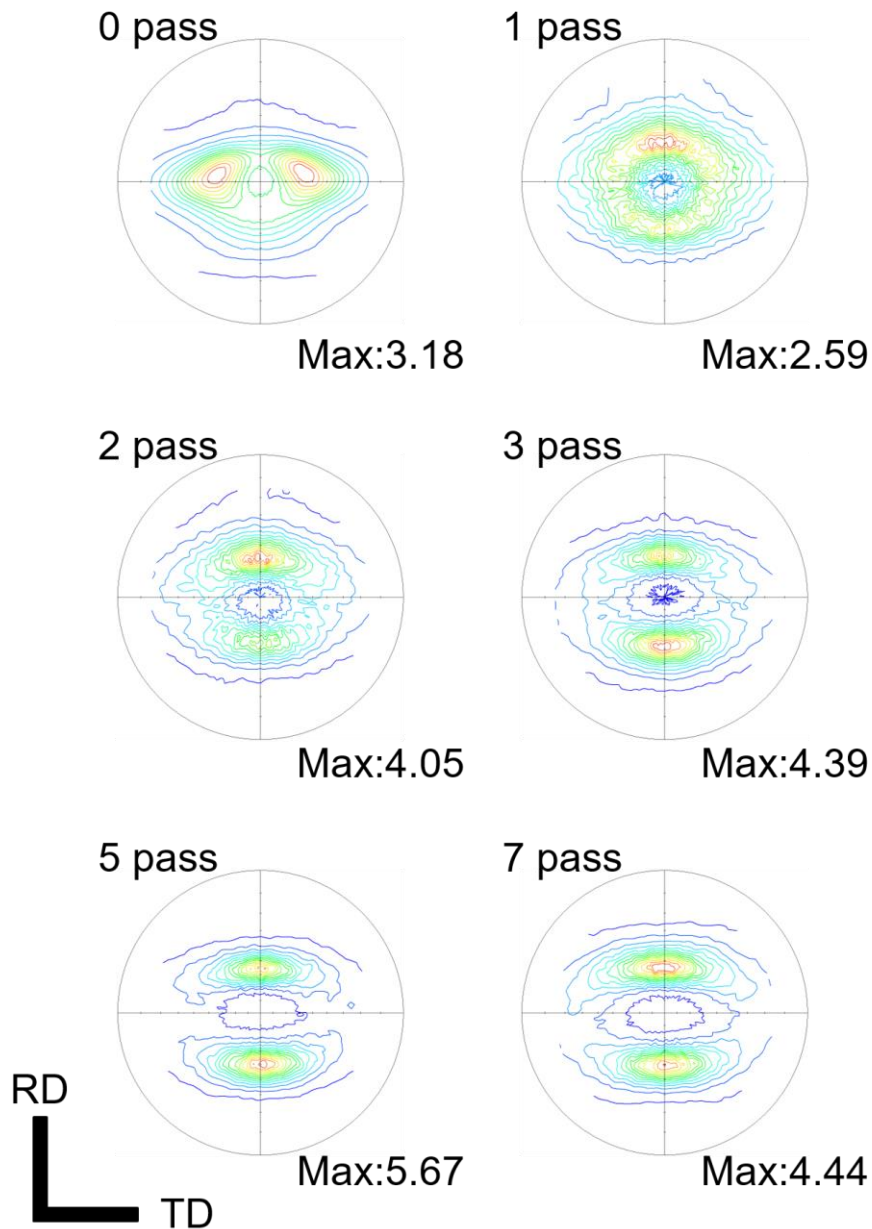


Fig. 6-4-3 Pole figures of (0002) plane of ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations, where texture of tension side is measured on the sheets with bending-tension deformations. Tension side means the measured points, where tension stress is imposed on the surface of the sheet.

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

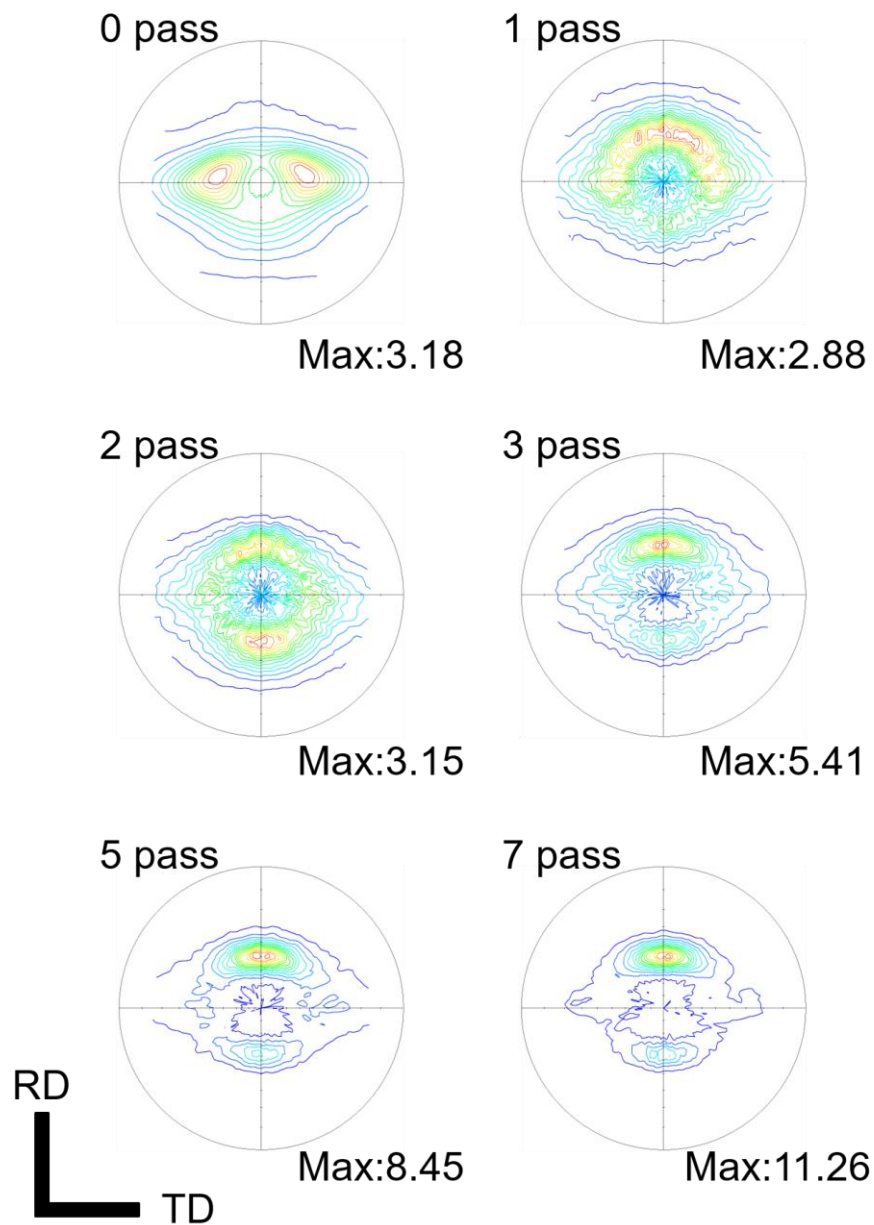


Fig. 6-4-4 Pole figures of (0002) plane of ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations, where texture of compression side is measured on the sheets with bending-tension deformations. Compression side means the measured points, where compression stress is imposed on the surface of the sheet.

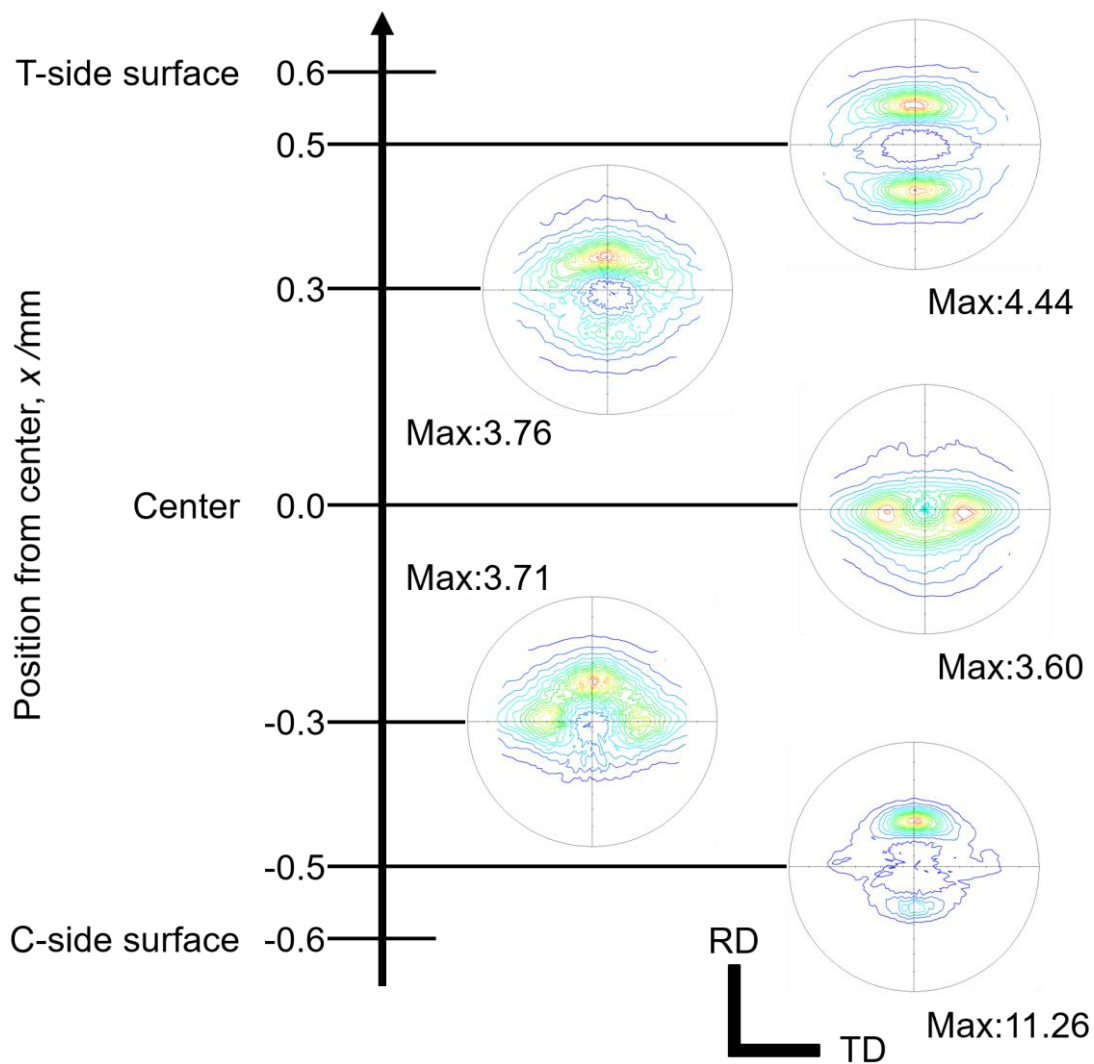


Fig. 6-4-5 Variation of (0002) pole figures along ND of ZEK100 alloy sheet with 7pass bending-tension deformations.

第6章 集合組織を弱化したMg合金に対する曲げ引張加工

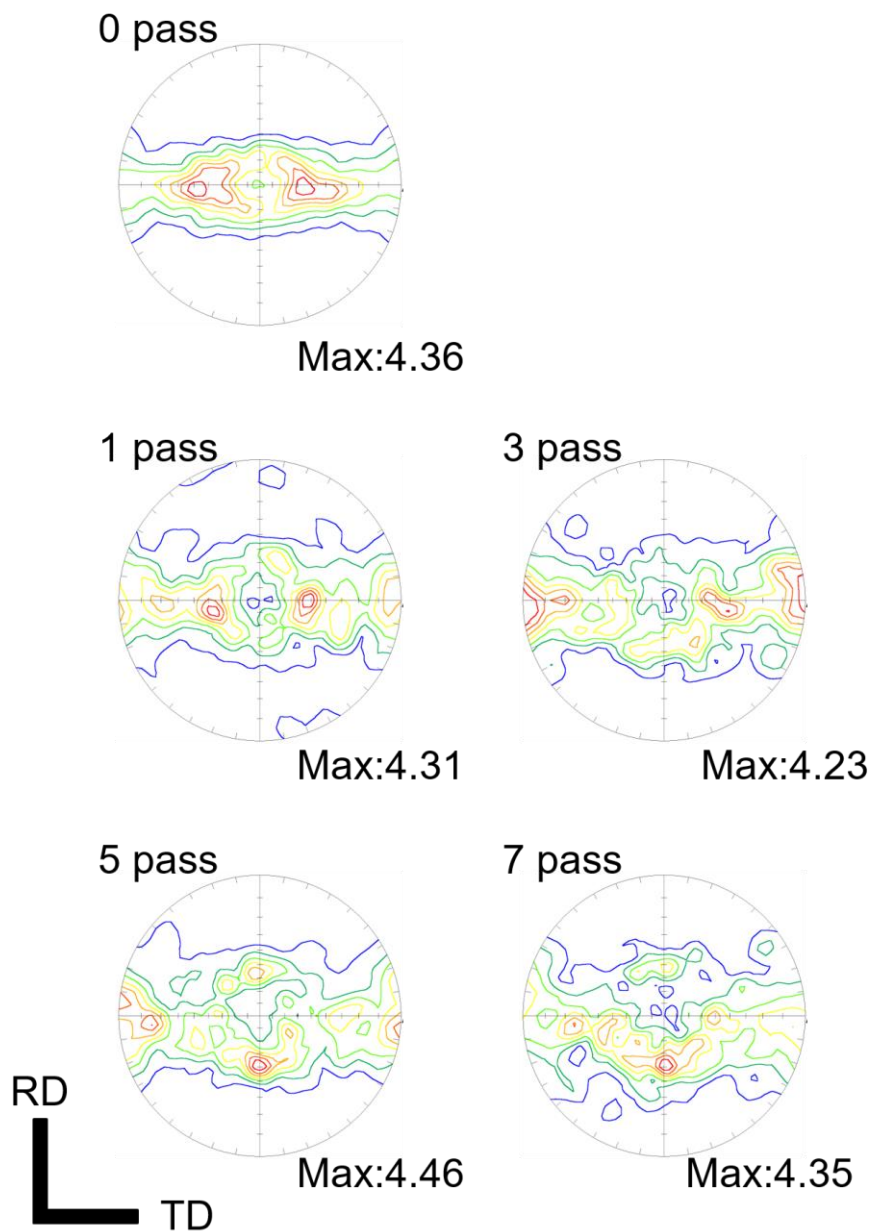


Fig. 6-4-6 Pole figures of (0002) plane of ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations, where the pole figures are obtained from EBSD data measured at RD-ND plane.



## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-4-3-3 機械特性と組織の関係

EBSD 測定によって得られた逆極点図を Fig. 6-4-7 に示す。AZ31B 合金の曲げ引張加工材と同様に ZEK100 合金の曲げ引張加工材においても試料表面に粗大粒が形成し、加工回数の増加に伴い粗大粒領域が発達した。EBSD 測定結果から算出した底面すべりの平均シュミット因子  $\bar{m}$  を Fig. 6-4-8(a) に示す。シュミット因子は RD、TD ならびに RD から TD へ 45° 回転した方向に関して算出した。RD から TD へ 45° 回転した方向についてのシュミット因子は曲げ引張加工によってほとんど変化せず、高い値を示した。出発材は TD については高い  $\bar{m}$  を示したが、RD についての  $\bar{m}$  は小さく、RD への引張では底面すべりが生じにくいことが確認できた。引張試験にて出発材が RD への引張で低い均一伸びと破断伸びを示したのはこのためであると考えられる。RD に関する  $\bar{m}$  は加工回数の増加に伴い単調に増加し、引張試験にて RD に関する 0.2%耐力が減少したと対応した。一方で TD に関する  $\bar{m}$  は加工回数の増加によって若干ながら減少する傾向を示した。

RD ならびに TD への引張試験において、TD への試験では双晶変形に伴う特有の S-S 曲線 (Fig. 6-4-2) が確認された。このような双晶変形は試料表面において RD-split texture が導入された曲げ引張加工材においても TD への試験において顕著に確認されたことから、双晶変形には RD-split texture や TD-split texture を構成する配向性を持った粒ではなく、それ以外の粒が影響していると考えられる。J. Bohlen らは TD-split texture を持った Mg 合金を TD 方向に引張った場合に生じる双晶が TD//c 軸の配向性を持った粒での引張双晶であることを言及している[3]。Fig. 6-4-6 ではいずれの曲げ引張加工材においても集合組織が TD に広がっており、c 軸//TD の配向性を持った粒が一定数存在している。TD へ引張応力を負荷した場合、1-3 節で説明したように c 軸//TD である粒では引張双晶が容易に形成するため、出発材ならびに曲げ引張加工材の TD への引張試験において観察された双晶は、c 軸//TD の配向性を有した粒における引張双晶であると考えられる。

次に、EBSD の測定データ (Fig. 6-4-7) から求めた平均シュミット因子の板厚方向の変動を Fig. 6-4-8(b) に示す。RD に関するシュミット因子は板厚方向に沿っての変動が大きく、試料表面付近で高い値を示した。また、試料表面では加工回数の増加に伴い大きくなったが、試料中央部では加工回数に伴う変化は確認できなかった。TD に関するシュミット因子については板厚方向の変動は相対的に小さいものの、7pass 材では試料表面で若干シュミット因子が小さくなった。

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

Fig. 6-4-7で示した IPF マップから得られる TD と RD のシュミット因子のヒストグラムを Fig. 6-4-9 ならびに Fig. 6-4-10 に示す。TD に関するヒストグラムでは、いずれの材料においても 0.4~0.5 の高いシュミット因子を持つ領域の割合が多く、曲げ引張加工に伴う分布の変化はあまり見られなかった。一方で、RD に関するヒストグラムは、出発材ではシュミット因子が小さい領域が多いのに対し、曲げ引張の加工回数が増加するとともに、シュミット因子が低い領域が減少し、高いシュミット因子を持つ領域の割合が増加した。ここで、TD と RD のシュミット因子のマッピングをそれぞれ Fig. 6-4-11 と Fig. 6-4-12 に示す。粒の色付けはヒストグラムの色に対応している。TD のシュミット因子に関しては、すべての試料において高シュミット因子の領域が多く、曲げ引張加工によって形成した粗大粒領域において低シュミット因子の領域が若干増加した。一方で、RD に関しては、出発材では低シュミット因子の領域が試料全体に分布し、曲げ引張加工に伴い、表面近傍で高シュミット因子の領域が増加した。シュミット因子の分布は集合組織の分布に対応しており、RD-split texture を形成する試料表層部では RD に関するシュミット因子が高くなり、TD-split texture が残存する試料中央部では TD に関するシュミット因子が高くなった。

曲げ引張加工を経た試料においては、試料表面に形成された RD-split texture と、試料中央部に残存する TD-split texture により、試料全体のシュミット因子の異方性は低減した。J. He らは面内圧縮・引張変形に供した AZ31 合金が優れた室温成形性を示すことを報告しており、その理由として RD-split texture と TD-split texture の両方の極が生成することにより、シュミット因子の異方性が低減したことを指摘している[30]。本研究において、曲げ引張加工に伴い ZEK100 合金の成形性が改善した理由に関しても、シュミット因子の異方性が低下したことを、大きな要因の一つとして挙げる事ができる。一方で、Fig. 4-6-8 に示したように RD のシュミット因子は加工回数の増加に伴い単調に増加しており、シュミット因子の異方性は 7pass 材の方が 3pass 材よりも小さい。そのため、7pass 材における成形性の低下はシュミット因子の観点からは説明できない。

第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

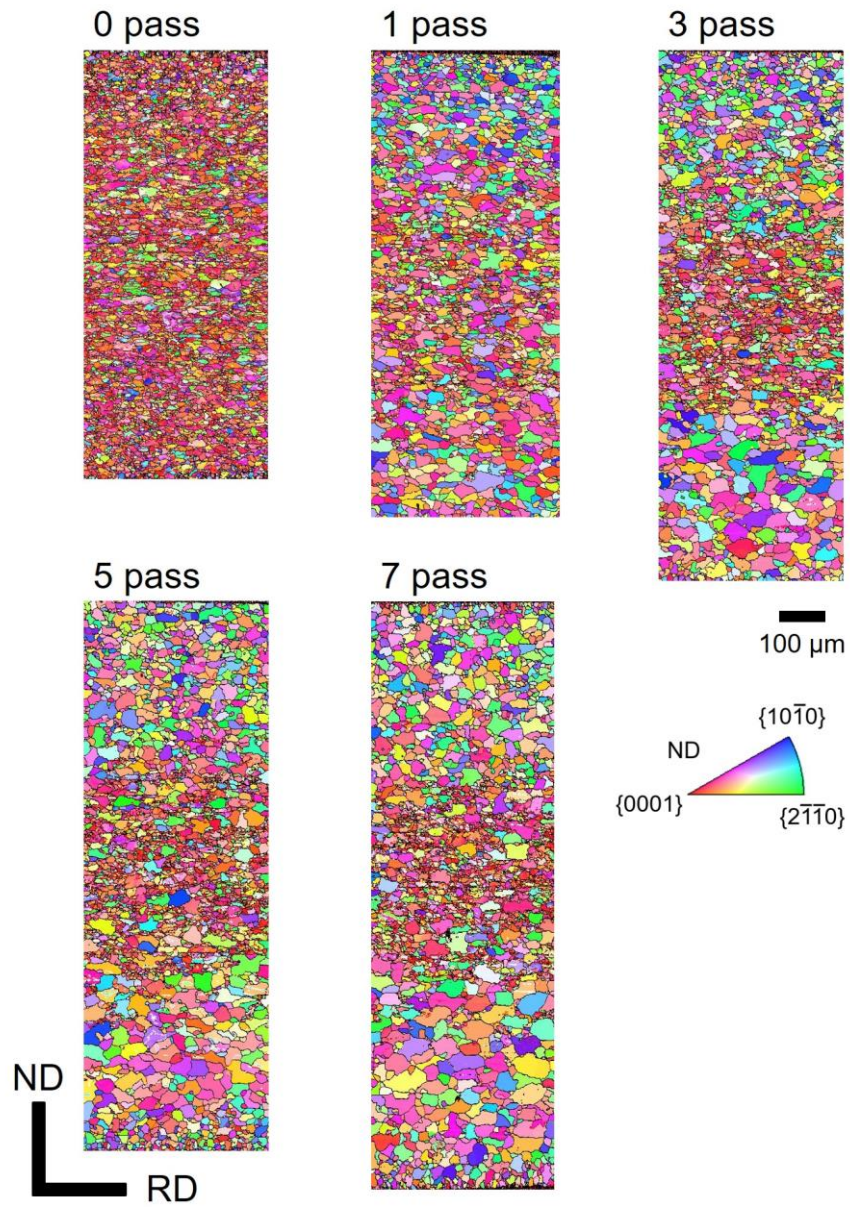


Fig. 6-4-7 Invers pole figure (IPF) maps of ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations.

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

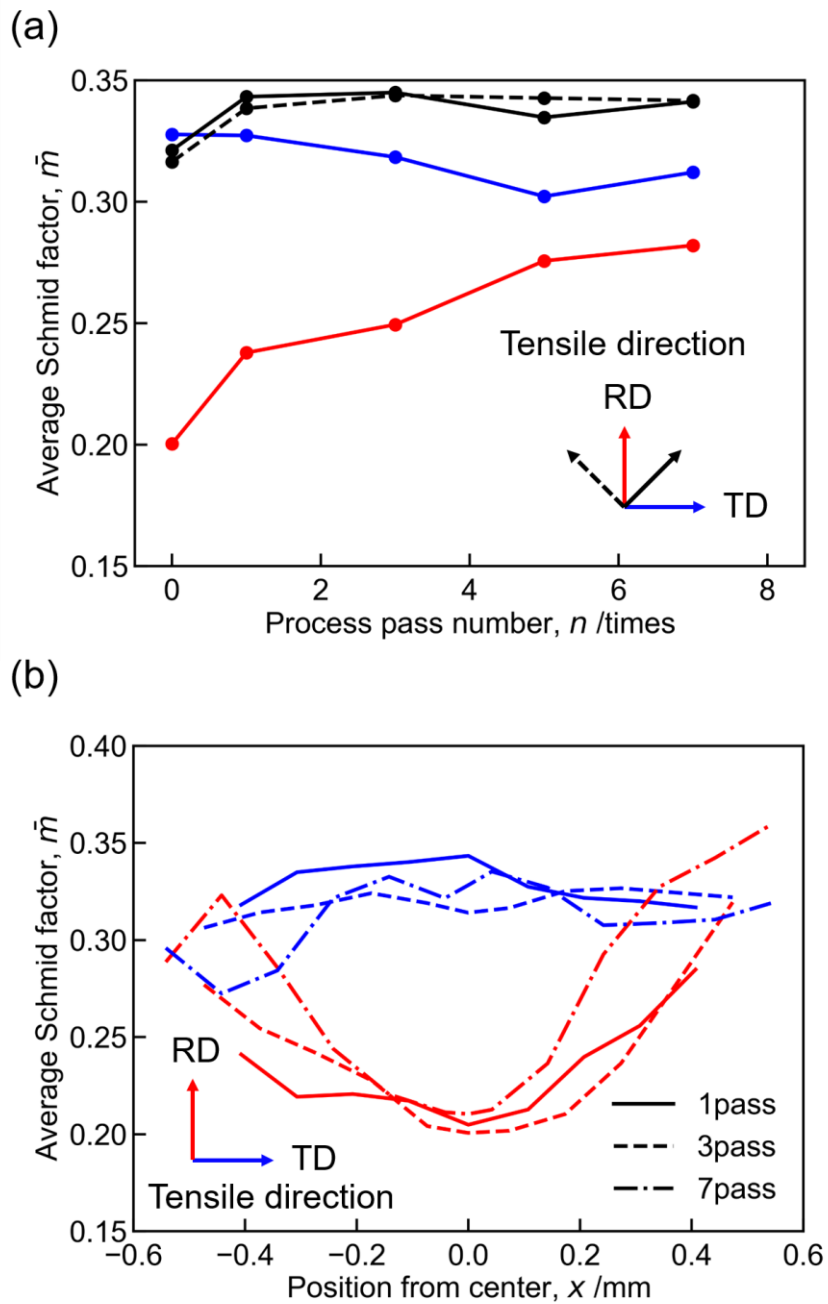


Fig. 6-4-8 (a) Average Schmid factor of basal slip for ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations. (b) Profiles of average Schmid factor along ND for ZEK100 alloy sheets with bending-tension deformations.

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

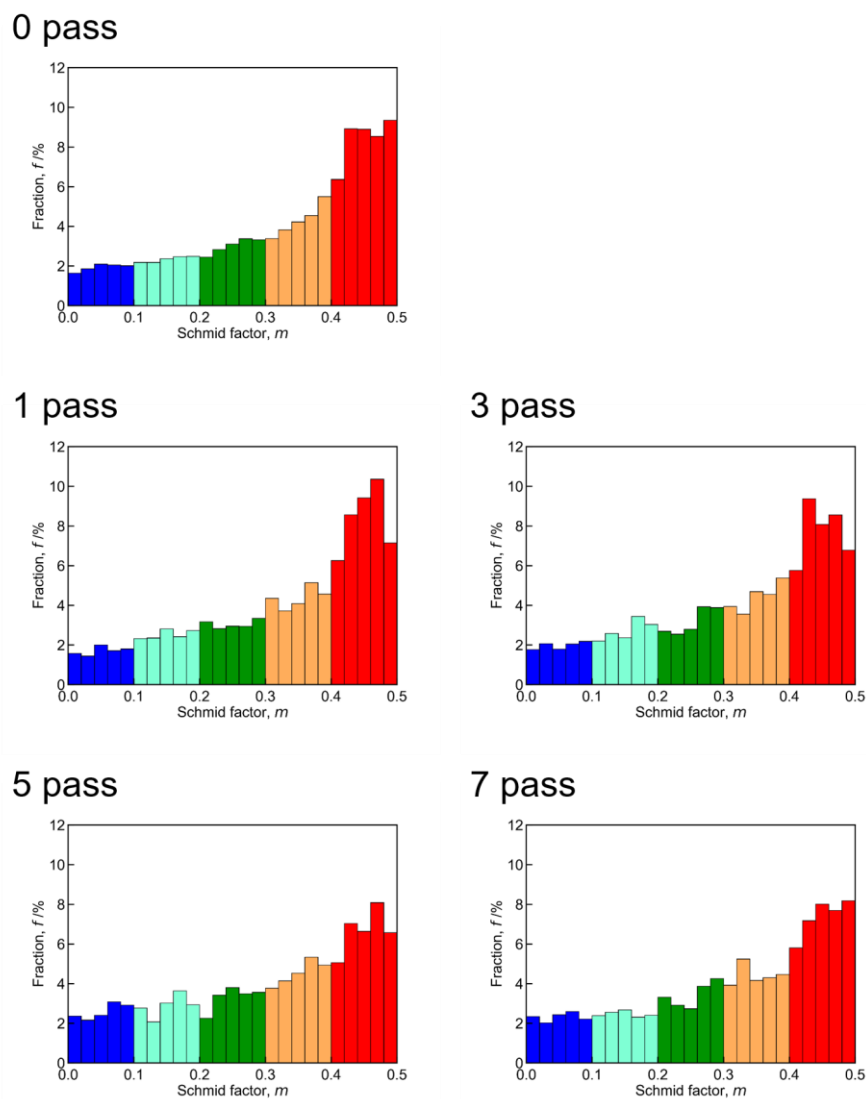


Fig. 6-4-9 Histogram of Schmid factor along TD with tension for ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations.

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

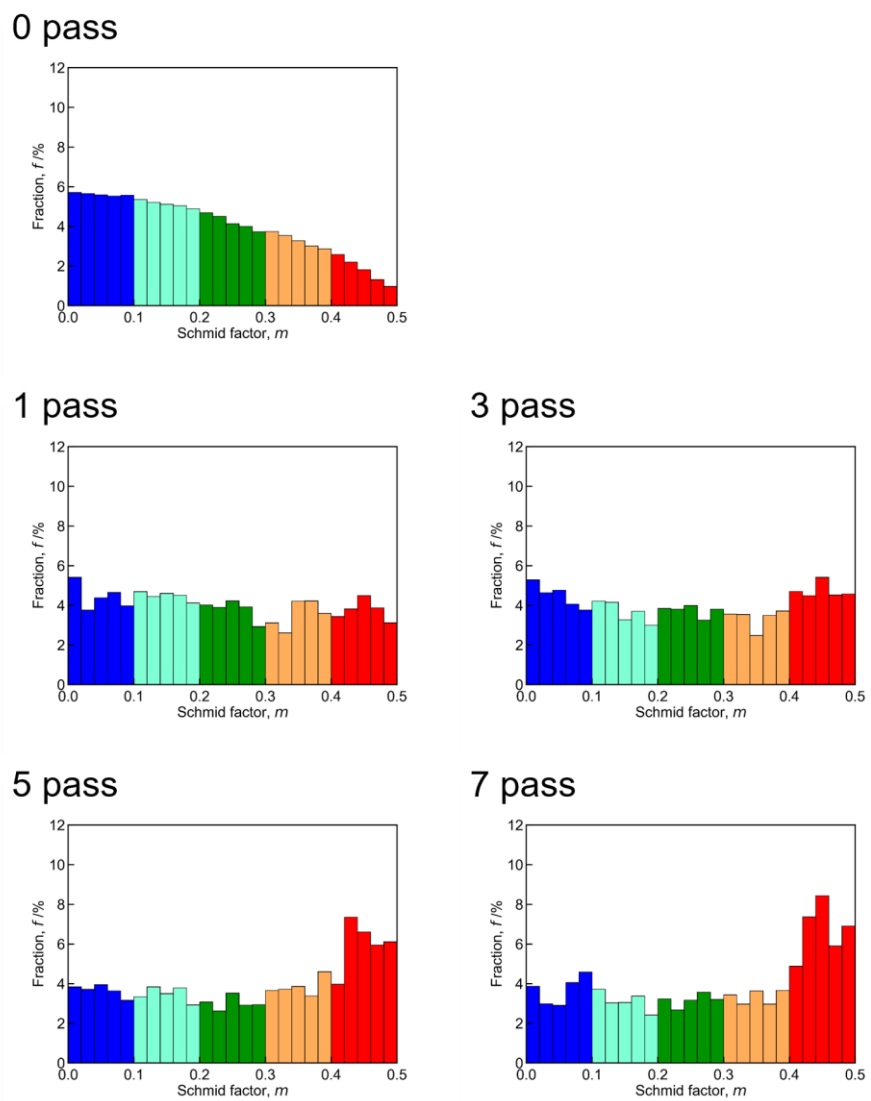


Fig. 6-4-10 Histogram of Schmid factor along RD with tension for ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations.

第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

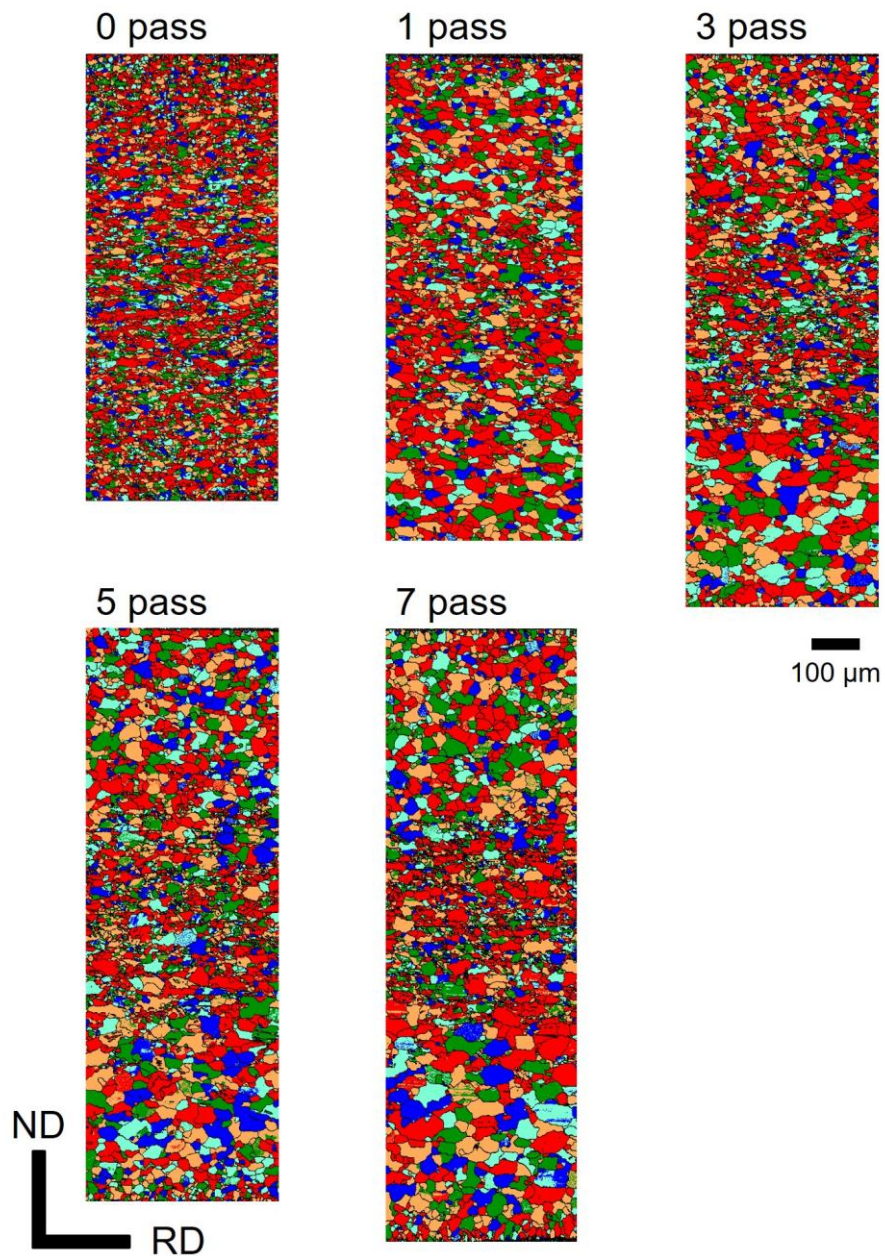


Fig. 6-4-11 Spatial distribution of Schmid factor along TD with tension for ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations.

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

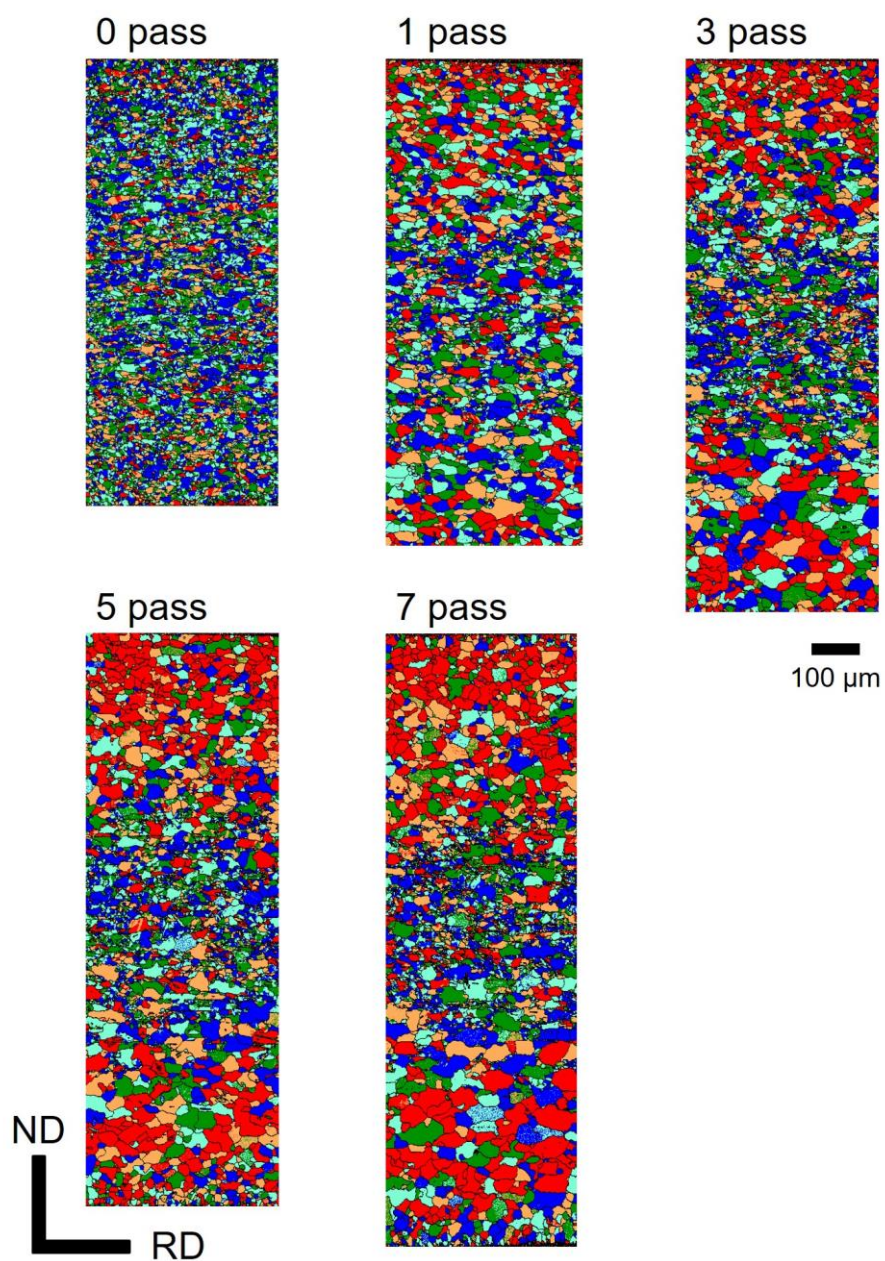


Fig. 6-4-12 Spatial distribution of Schmid factor along RD with tension for ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations.



## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-4-3-4 成形性低下の要因

7pass 材の成形性低下の要因を調査するために、エリクセン試験後の試験片表面を観察した。エリクセン試験中にパンチが当たらない側 (T-side) の試験片表面写真を Fig. 6-4-13 に示す。ZEK100 合金の曲げ引張加工材には、AZ31B 合金の曲げ引張加工材に形成されたストリーク状の様子は観察されなかった。その代わりに、7pass 材には試験片表面に顕著な表面荒れが確認された。

ここで、EBSD 測定結果から算出した試料全体、試料表面ならびに試料中央部の平均結晶粒径を Fig. 6-4-14(a) に示す。試料全体の平均結晶粒径は加工回数の増加に伴い単調に増加したが、試料中央部については AZ31B 合金の高温圧延材に対する曲げ引張加工と同様に、大きな変化は確認されなかった。一方で、T-side ならびに C-side の平均結晶粒径は加工回数の増加に伴い増加した。T-side と C-side を比較すると、C-side での結晶粒径の方が T-side のものよりも大きかった。各試料の結晶粒径に関する累積確率密度分布を Fig. 6-4-14(b) に示す。7pass 材では 25  $\mu\text{m}$  を超える粗大粒の割合が多く、加工回数の増加に伴い粗大な粒の割合が多くなっていることが確認できた。

6-3-3-5 でも述べたように、粗大粒の形成は柱面<a>すべりの活動領域を限定し、破壊の起点となる二重双晶の形成を誘起することで、材料の延性を低下させることが指摘されている[24–26]。7pass 材の試料表面の荒れは T-side の結晶粒径の粗大化による不均一な変形を反映したものであると考えられ、粗大粒の形成が 7pass 材の成形性低下の原因であると考えられる。

出発材と曲げ引張加工材の KAM 図を Fig. 6-4-15 に示す。曲げ引張加工材では AZ31B 合金と同様に、粗大粒領域においてひずみが小さくなっていることから、ZEK100 合金においても ND での加工度の違いを駆動力とした再結晶と成長によって粗大粒領域が形成していると考えられる。AZ31B 合金の高温圧延材に対する曲げ引張加工の結果も含めて考えると、過度な曲げ引張加工は、出発材の集合組織や合金の種類によらず、表層部において粗大粒の形成を誘起し成形性を劣化させると考えられる。

先にも述べたように、M. Kobayashi らは粗大粒領域の発達を抑制するためには、焼鈍温度を下げ回復によるひずみエネルギーの減少分を相対的に増やすことが有効であることを指摘している[23]。このことから、熱処理条件の最適化によって曲げ引張加工材における結晶粒の粗大化を抑制し、成形性をさらに向上することができる可能性がある。しかし、曲げ引張加工では粗大粒の発達が成形性の低下に寄与する一方で、粗大粒領域

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

では RD-split 方向//c 軸の結晶配向を有した粒の優先成長が確認でき、集合組織の改質に粗大粒領域の形成が貢献していると考えられる。そのため、焼鈍温度の低下などによる粗大粒領域形成の抑制が、曲げ引張加工材の集合組織形成ならびに成形性に与える影響についてはさらなる調査が必要である。また、ZEK100 合金の曲げ引張加工材では板厚方向に沿って集合組織が変化した。このような集合組織の分布は板材の変形挙動に影響し成形性の変化に寄与すると考えられる。今後、熱処理プロセスの最適化を含め、曲げ引張加工プロセスの最適化を進めるためには、結晶塑性有限要素法などの計算手法によって、集合組織の分布が板材の変形挙動に与える影響を明らかにすることが必要である。

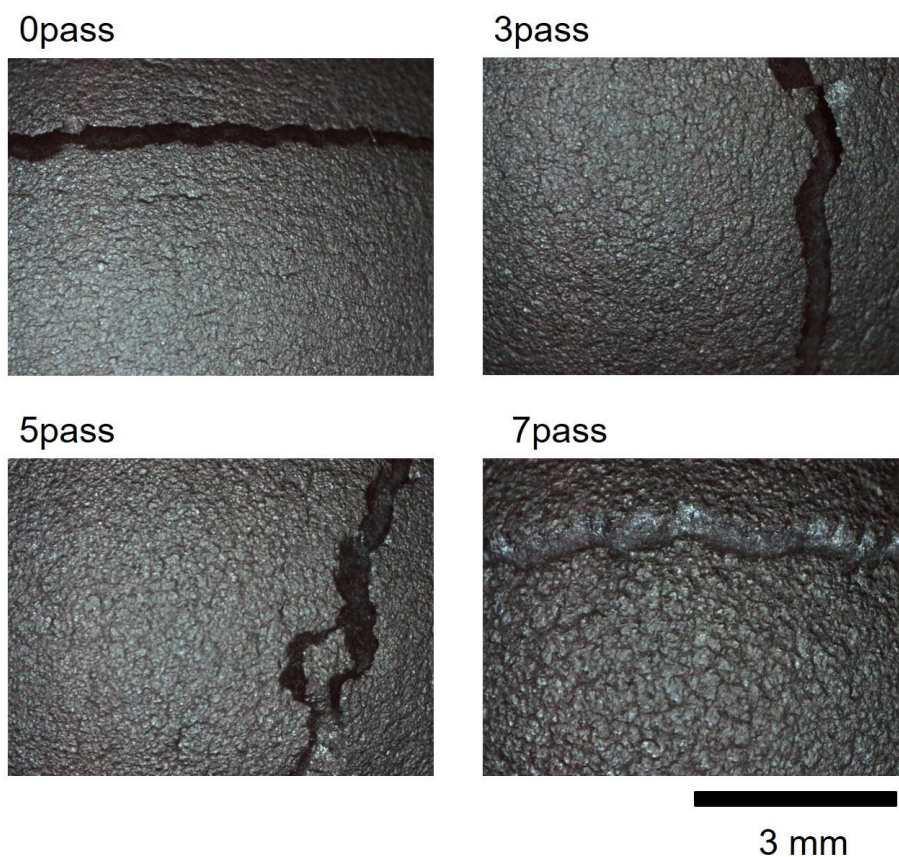


Fig. 6-4-13 T-side surface of Erichsen tested specimens of ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations.

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

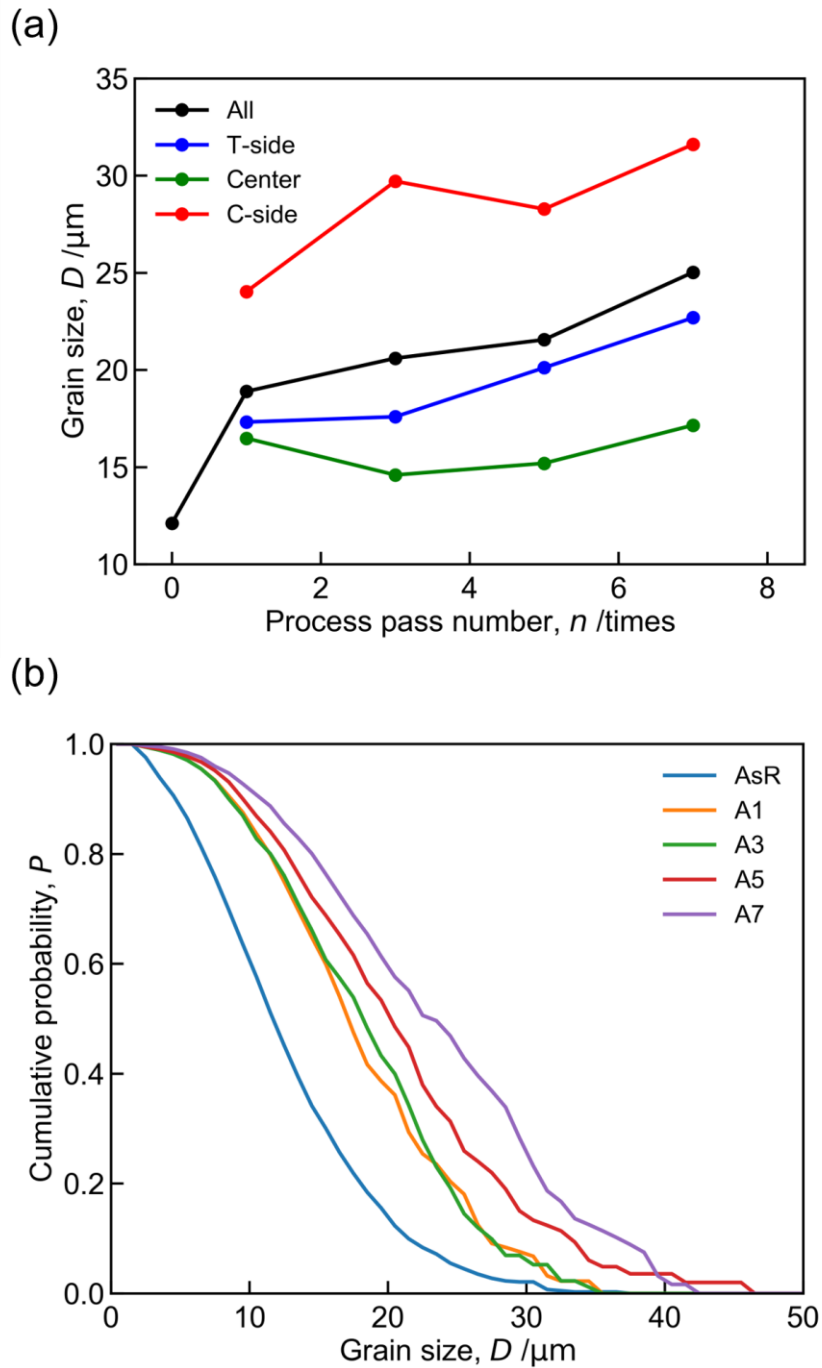


Fig. 6-4-14 (a) Grain size in all region, T-side, center region and C-side and (b) cumulative probability of grain size in ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations.

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

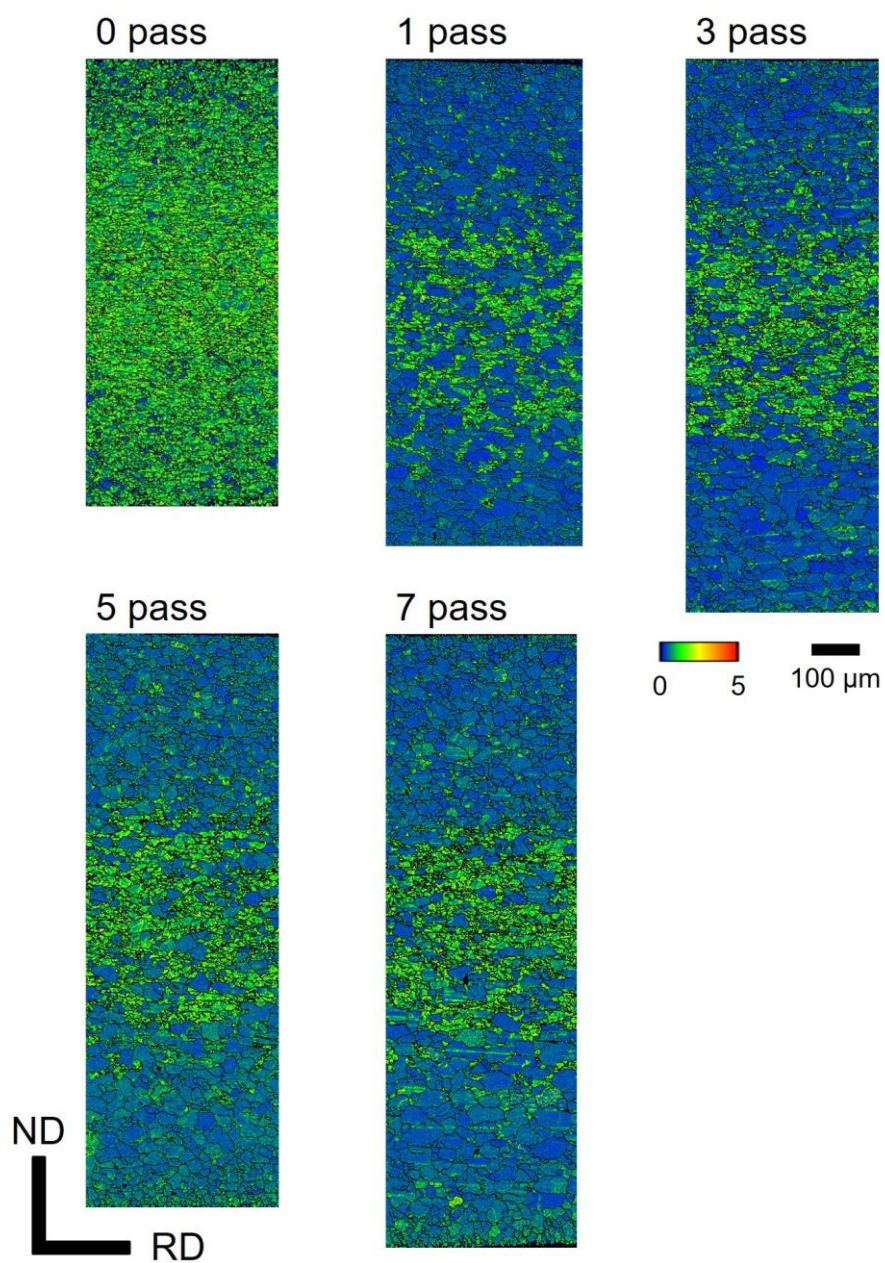


Fig. 6-4-15 Kernel average misorientation maps of ZEK100 alloy sheets with and without bending-tension deformations.

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-3-4 小結

本節では、TD-split texture を有した ZEK100 合金に対して曲げ引張加工を行い、曲げ引張加工が TD-split texture を有した Mg 合金の集合組織、室温成形性に与える影響を調査した。得られた知見を以下にまとめる。

- 曲げ引張加工によって ND から RD に  $40^\circ$  程度傾斜した方向への c 軸の配向性が強まり、試料表面では RD-split texture が形成した。集合組織は板厚方向への依存性を示し、7pass 材では試料表面に RD-split texture が、試料中央部に TD-split texture が確認できた。RD-ND 面の集合組織についてはいずれの材料においても、TD への極傾斜を多く有したまま RD-split の位置にピークが形成し、曲げ引張加工によって対称性の高い集合組織が形成した。
- 曲げ引張加工によって RD-split texture が形成し、RD への一軸引張応力に対するシュミット因子が増加したことで、RD の 0.2%耐力が低下し、均一伸びと破断伸びが増加した。TD への引張試験では双晶の形成に伴った特有の S-S 曲線が確認できた。この双晶は TD//c 軸の配向性を有した粒において生じる引張双晶であると考えられる。
- 出発材は TD-split texture を反映した高いエリクセン値を示した。エリクセン値は曲げ引張加工によって向上し、1~5pass 材は 9.0 mm を超える非常に良好な室温エリクセン値を示した。最も高いエリクセン値を示したのは 3pass 材で、エリクセン値の最大値は 9.6 mm であった。一方で 7pass 材ではエリクセン値が 8.7 mm まで低下した。
- ZEK100 合金に対する曲げ引張加工では、試料表層部に RD への応力負荷に対するシュミット因子が大きい RD-split texture が形成する一方で、試料中央部に TD への応力負荷に対するシュミット因子が大きい TD-split texture が残存することによって、試料全体として TD と RD のいずれの方向に対しても高いシュミット因子が発現し、シュミット因子の異方性が低減された。曲げ引張加工による成形性の改善はこのシュミット因子の変化を反映したものであると考えられる。
- 7pass 材ではエリクセン試験後の試料表面に他の試料と比較して激しい表面荒れが

## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

形成した。この表面荒れは T-side での結晶粒粗大化を反映したものであり、曲げ引張加工による粗大粒領域の発達には板材の成形性低下の原因となる可能性がある。一方で、粗大粒領域においては RD-split texture の形成に寄与する結晶配向性を有した粒の成長が生じやすく、粗大粒の形成は集合組織の改質に寄与していると考えられる。曲げ引張加工における粗大粒領域の制御が成形性ならびに集合組織の変化に与える影響に関しては今後さらなる解析が必要である。

## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-5 加工方向を変えた AZ31B 合金高温圧延材の曲げ引張加工

#### 6-5-1 はじめに

6-3 節ならびに 6-4 節では RD-split texture を有した AZ31B 合金と TD-split texture を有した ZEK100 合金に対して RD へ曲げ引張り加工を行い、いずれの合金においても RD-split texture が形成することを報告した。これらの結果から、曲げ引張加工では ND から引張方向に傾斜した方向へ c 軸の傾斜が生じると考えられ、RD-split texture を有した AZ31B 合金に対して TD に曲げ引張加工を施すことで、TD-split texture が形成すると予想できる。

本節では、6-3 節と同様の AZ31B 合金の板材を出発材として TD に曲げ引張加工を行い、曲げ引張加工による集合組織変化のメカニズムについて検討を行った。

#### 6-5-2 実験方法

AZ31B 合金の高温圧延材から長手方向を TD として試験片 ( $0.5 \times 60 \times 160 \text{ mm}^3$ ) を切出し、TD に曲げ引張加工を行った。作成した試料に対して X 線集合組織測定、室温エリクセン試験を実施した。エリクセン試験に用いる試験片直径は 50 mm とし、最終焼鈍ならびにパス間焼鈍は 6-3 節と同じ条件で実施した。

また、比較のため、ZEK100 合金の 1pass 材の加工まま材（未焼鈍材）に対して EBSD 測定を行い、6-3 節ならびに 6-4 節にて示した EBSD の結果と合わせて集合組織を詳細に解析した。

#### 6-5-3 結果と考察

##### 6-5-3-1 成形性と集合組織の変化

TD に曲げ引張加工を行った AZ31B 合金の曲げ引張加工に伴う室温エリクセン値の変化を Fig. 6-5-1 に示す。1~5pass 材では曲げ引張加工に伴い、エリクセン値が若干低下した。また、7pass 材における成形性の急激な劣化は、RD へ加工を行った試料と同様に、TD へ曲げ引張加工を行った試料においても確認でき、エリクセン値は 6.7 mm まで減少した。

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

X 線集合組織測定によって得られた曲げ引張加工材 T-side の底面集合組織を Fig. 6-5-2 に示す。いずれの試料においても RD-split texture が形成しており、TD-split texture への集合組織の変化は見られなかった。最大集合組織強度については、先行研究[18]ならびに 6-3 節で確認された傾向とは逆に、曲げ引張加工回数の増加に伴い若干減少した。AZ31B 合金の高温圧延材に対する TD への曲げ引張加工に伴う集合組織の変化は、明らかに ZEK100 合金の RD への曲げ引張加工による集合組織の変化とは異なった。以降では、TD への曲げ引張加工によって AZ31B 合金に TD-split texture が形成しなかった理由について検討する。

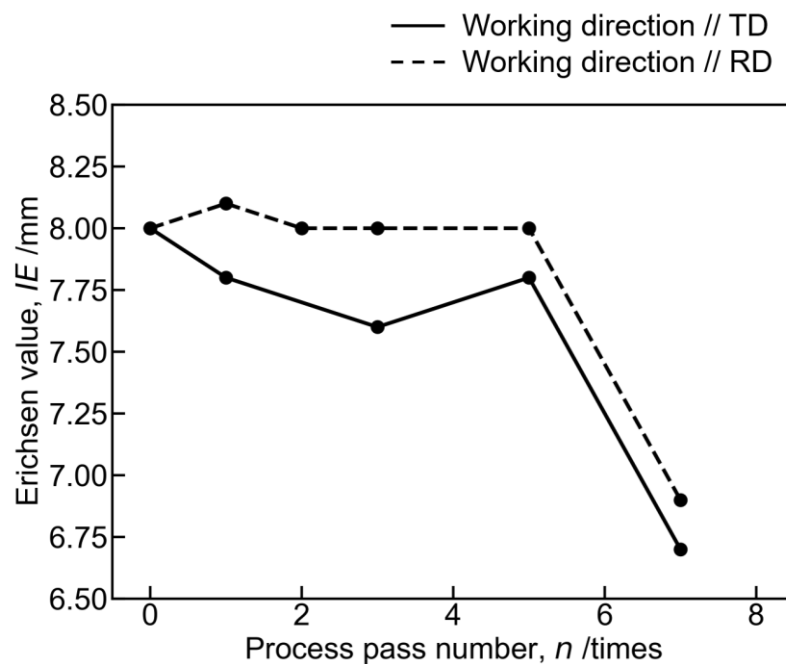


Fig. 6-5-1 Erichsen value of AZ31B alloy sheets that processed bending tension deformation along TD.



第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

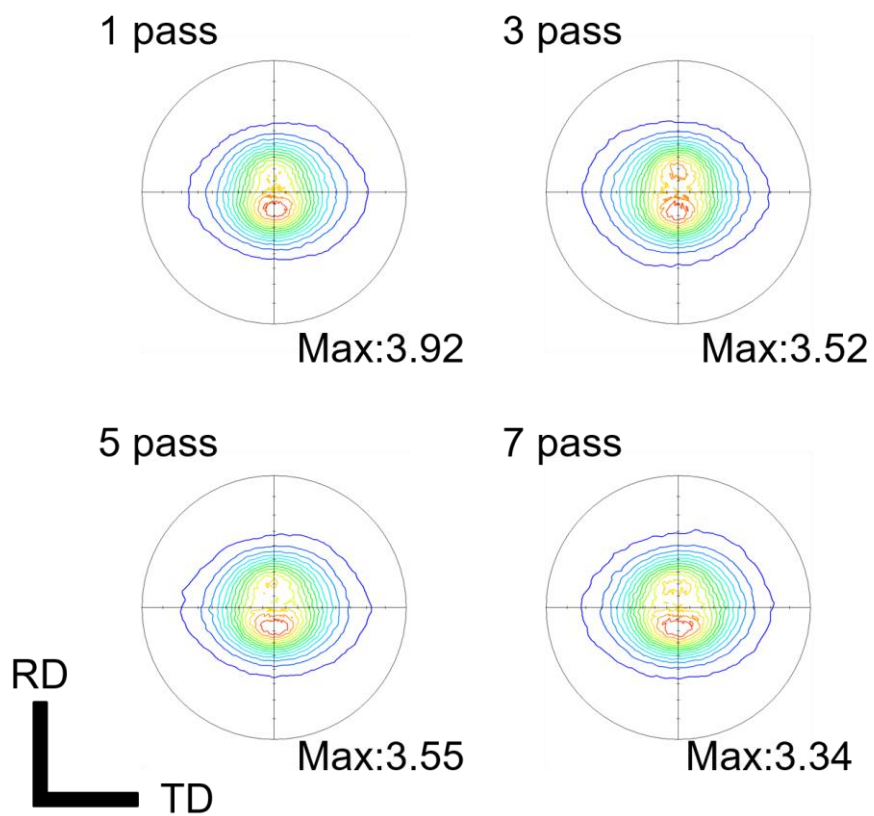


Fig. 6-5-2 Pole figure of (0002) plane in tensile side of AZ31B alloy sheets that processed bending tension deformation along TD.

## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-5-3-2 ZEK100 合金における RD-split texture 形成メカニズムの検討

ZEK100 合金における集合組織の改質メカニズムについて検討するために、1pass 材の曲げ引張加工まま材（未焼鈍材）を EBSD によって解析した。加工まま材の IPF 図を Fig. 6-5-3 に示す。図上部が T-side、下部が C-side であり、T-side では加工によって非常に微細な組織が形成したため、拡大図を右に示す。Fig. 6-5-3 では引張双晶に関する双晶境界を白線で示しており、T-side では引張双晶が多数形成し微細な組織が形成した。Fig. 6-4-7 において粗大粒領域の結晶粒径は、T-side の方が C-side よりも微細であった。Z.H. Li らは変形によって形成した双晶境界が、焼鈍時の再結晶において再結晶サイトとして働くことを示している[32]。ZEK100 合金の曲げ引張加工材においても、T-side に形成した微細な引張双晶が再結晶の核形成サイトとなったことで、T-side の結晶粒径が C-side よりも小さくなったと考えられる。

後述するように、ZEK100 合金の加工まま材では RD//c 軸の配向性を持つ結晶粒が一定数存在した。RD//c 軸（緑色）ならびに TD//c 軸（青色）の配向性を有した結晶粒と、RD-split 方向への c 軸配向性を有した粒（赤色）の空間分布を Fig. 6-5-4 に示す。赤色と青色で示した粒は試料全体に分布しており、RD-split 方向への配向性を有した粒は特定領域に偏在することなく試料全体に分布した。一方で、RD//c 軸の配向性を有した粒は T-side に偏在した。1-3 節で述べたように、引張双晶では双晶変形後に c 軸の方向に対して、圧縮のひずみが生じる。曲げ加工の観点から T-side では伸張の変形が施されるため、このような双晶の発生は曲げ加工による変形からは説明ができない。深絞り加工では、フランジがダイ肩部に流入する際には曲げ加工が生じ、ダイ肩部から流出し側壁部に移行する際には曲げ戻しが生じることが知られている[36]。本研究で行った曲げ引張加工においても、金型の形状からダイ肩部からの流出に伴って曲げ戻し加工が生じると考えられ、T-side での引張双晶の形成は、この曲げ戻し時に形成したものであると考えられる。

加工まま材の底面集合組織ならびに、c 軸が特定の配向を有する結晶粒の柱面集合組織を Fig. 6-5-5 に示す。加工まま材では T-side で形成した引張双晶によって、RD//c 軸の配向を持った結晶粒の形成が確認できた。このような結晶粒（緑色破線内）の柱面の極は、ND と TD を通る大円上に分布しており、TD、RD ならびにその間に 30° 毎にピークが形成した。六方晶の結晶構造の対称性から、底面が固定された場合、一つの結晶方位に対して、柱面の集合組織のピークは大円上に 60° 間隔で出現する。RD//c 軸の配

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

向を持った粒の柱面の集合組織は、a 軸//RD と a 軸//TD の 2 種類の配向を有した粒が多いことを示唆している。Fig. 1-3-1(a)の模式図から分かるように、引張双晶では双晶前後の c 軸と柱面の法線のなす角は  $3.7^\circ$  であり、双晶によって柱面と底面が入れ替わるとみなすことができる。ZEK100 合金の曲げ引張加工まま材での RD への c 軸の傾斜については、柱面に 2 種類の配向性が確認できることから、ある一つの特定の配向を有した粒においてのみ双晶が生じるのではなく、少なくとも 2 種以上の配向性を有した粒で双晶変形が生じていると考えられる。

一方で、RD-split texture に対応する結晶粒（赤色破線）では、柱面の集合組織は TD にて強いピークを示した。また、大円上では二つの TD のピークの間  $60^\circ$  間隔で弱いピークが形成した。この柱面集合組織のピークは、RD-split 方向に c 軸が配向した粒において柱面の法線が TD に配向していることを示している。同様に、出発材の底面集合組織ならびに、c 軸が特定の配向を有する粒の柱面集合組織を Fig. 6-5-6 に示す。RD-split texture に対応する結晶粒（赤色破線）の柱面集合組織の最大集合組織強度は加工まま材に比べて小さく、柱面の特定方位への配向は見られなかった。このことから、RD-split 方向に c 軸が配向した粒における柱面の配向は曲げ引張加工によって導入されたものであることが示された。ND に c 軸が配向した粒（緑色破線）についても、柱面集合組織の最大集合組織強度は低く、繊維状の集合組織を示した。一方で TD に c 軸が配向した粒（青色破線）の柱面集合組織は a 軸//TD の配向を示した。

加工まま材の RD-split 方向//c 軸の配向性を持った結晶粒と、出発材の TD//c 軸の配向性を持った結晶粒における柱面の配向性は、TD//c 軸の配向性を持った結晶粒における引張双晶を考えるとよく対応する。出発材の TD//c 軸の配向性を持った結晶粒では ND から RD 方向に  $30^\circ$  程度傾斜した位置に柱面集合組織のピークが形成しているため、この結晶粒で引張り双晶が生じると、RD-split texture の形成に寄与する方向に c 軸が回転する。また、この双晶変形では、変形後の結晶粒の柱面は双晶変形前の c 軸方向に対応する TD への配向性を示すため、Fig. 6-5-5 ならびに Fig. 6-5-6 の集合組織を説明できる。

1pass 材ならびに 7pass 材の底面集合組織と、特定の c 軸の配向性を有する結晶粒の柱面の配向性を Fig. 6-5-7 ならびに Fig. 6-5-8 に示す。RD-split texture に対応する粒の柱面配向性は 1pass 材においても確認でき、7pass 材ではこの柱面の配向性は弱化した。J. He らは双晶によって形成した柱面の配向性が焼鈍時によって変化することを指摘している[30]。7pass 材における柱面の配向性の変化も、焼鈍時の再結晶ならびに優先成長の影響が表れていると考えられる。

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

出発材ならびに 1pass 材の加工まま材と焼鈍材の RD-split texture に対応する配向性を有する粒の柱面配向性は、TD 方向に c 軸が配向する結晶粒における引張双晶とよく対応した。そのため、曲げ引張加工による集合組織の改質に、TD に配向した粒における双晶変態が寄与している可能性がある。Mg-Zn-Ca 合金では、圧延材にて形成する TD-split texture に双晶が関与していることが指摘されている[37,38]。Z.H. Li らは Mg-Zn-Ca 系合金において、圧延で形成した双晶境界では TD に傾斜した配向性を持つ粒が再結晶の初期で生じやすいことを示し、TD-split texture との関係性を指摘している[32]。一方で、Y. Chino らは、Mg-Zn-RE 合金である Mg-Zn-Ce 合金では TD-split texture を形成する結晶粒における双晶の割合が少ないことを指摘している[2]。今回の ZEK100 合金の曲げ引張加工材についても、Fig. 6-5-4 では赤色で示した RD-split texture に寄与する粒と双晶の関係性は確認できなかった。曲げ引張加工による集合組織の変化に対する双晶の寄与に関しては今後さらなる調査が必要である。

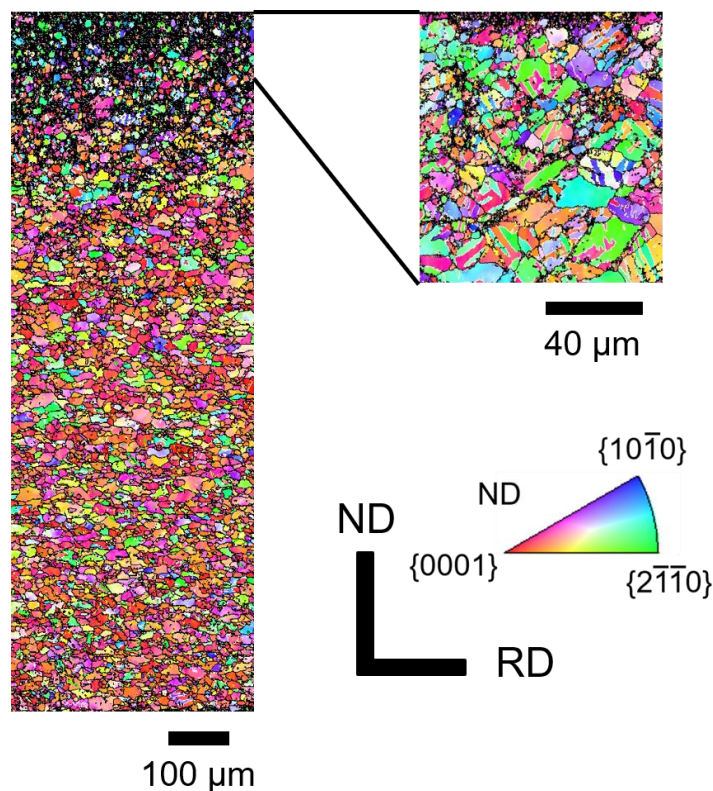


Fig. 6-5-3 Invers pole figure maps of the as worked sample of 1pass bending-tension deformed ZEK100 alloy sheet.

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

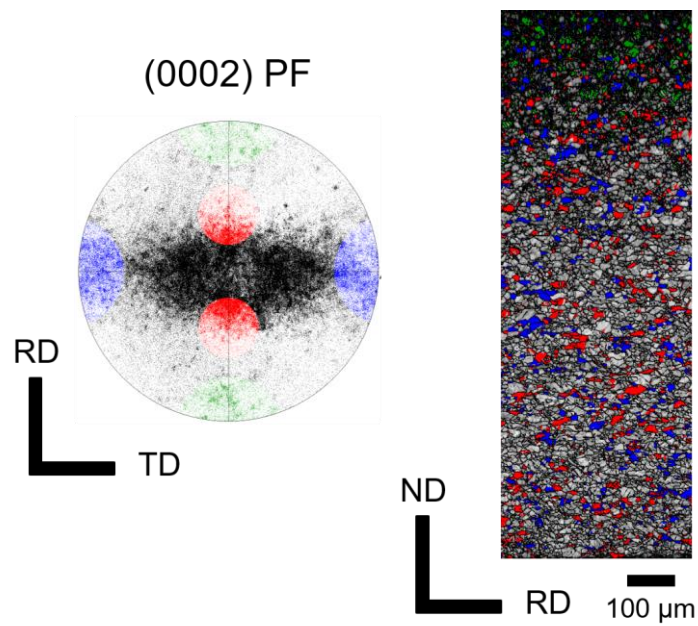


Fig. 6-5-4 Image quality map highlighting specific grains that highlighted in left (0002) pole figure in as worked sample of 1pass bending-tension deformed ZEK100 alloy sheets.

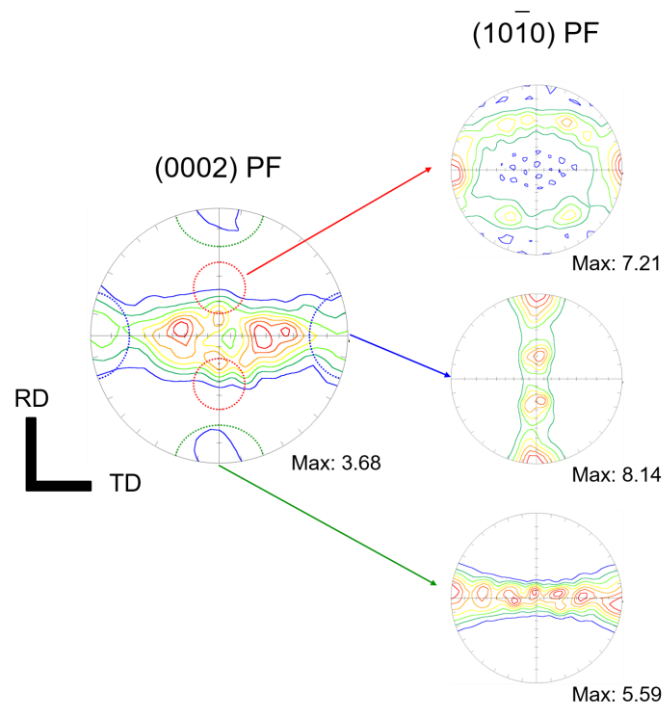


Fig. 6-5-5 Pole figure of (0002) plane and pole figures of prismatic plane in specific grain that corresponding shown in (0002) pole figure in the as worked sample of 1pass bending-tension deformed ZEK100 alloy sheet.

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

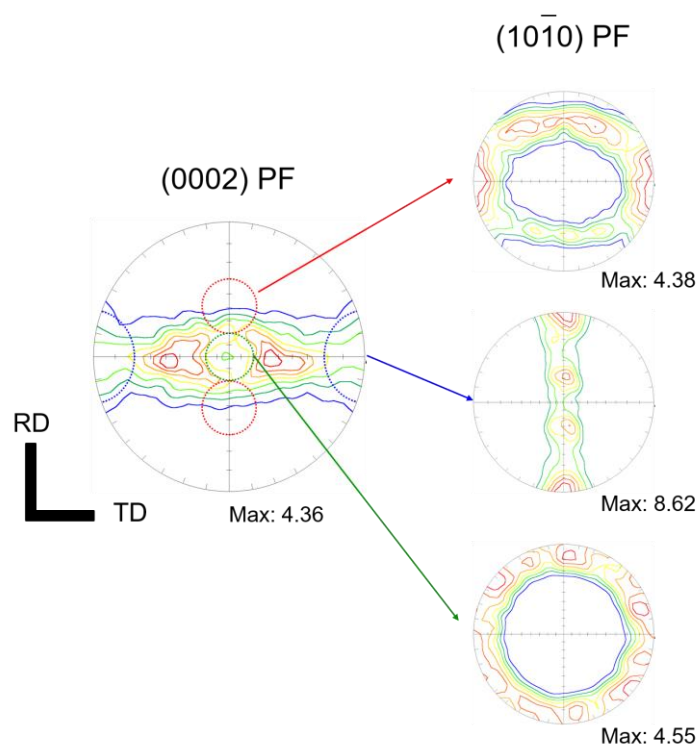


Fig. 6-5-6 Pole figure of (0002) plane and pole figures of prismatic plane in specific grain that corresponding shown in (0002) pole figure of 0pass ZEK100 alloy sheet.

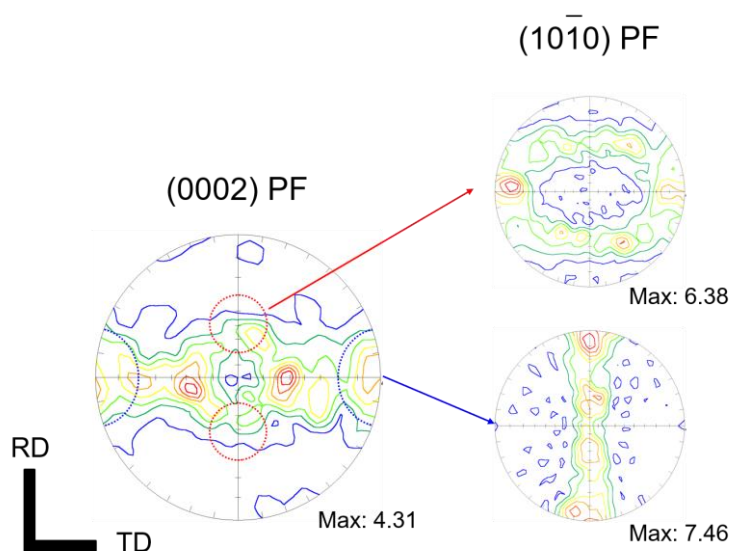


Fig. 6-5-7 Pole figure of (0002) plane and pole figures of prismatic plane in specific grain that corresponding shown in (0002) pole figure of 1pass bending-tension deformed ZEK100 alloy sheet.

第6章 集合組織を弱化したMg合金に対する曲げ引張加工

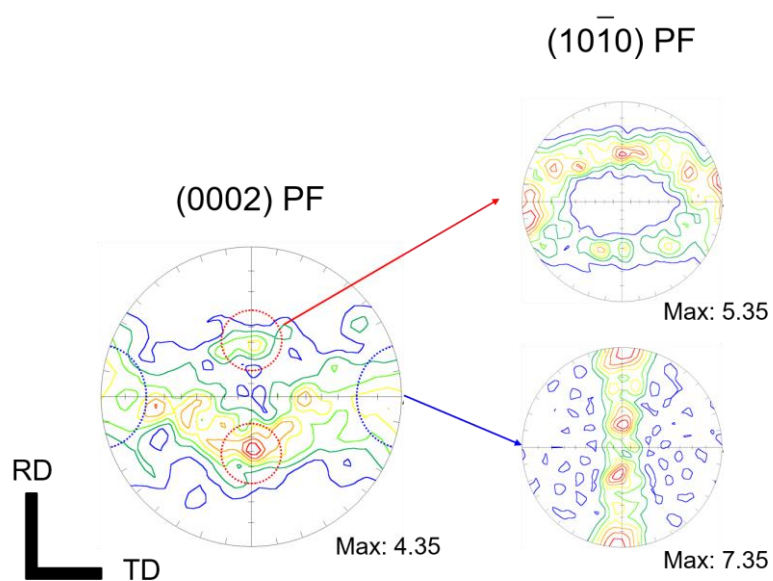


Fig. 6-5-8 Pole figure of (0002) plane and pole figures of prismatic plane in specific grain that corresponding shown in (0002) pole figure of 7pass bending-tension deformed ZEK100 alloy sheet.

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-5-3-3 AZ31B 合金に対する曲げ引張加工による集合組織の変化

ZEK100 合金と同様に 6-3 節で作製した AZ31B 合金の曲げ引張加工材についても、柱面の配向性を調査した。出発材ならびに 7pass 材の底面集合組織と特定の c 軸の配向性を有する結晶粒の柱面の配向性を Fig. 6-5-9 ならびに Fig. 6-5-10 に示す。(0002)集合組織はいずれの試料についても前述のとおり RD-split texture を呈したが、ND からの傾斜角度が大きい領域に注目すると、RD よりも TD に分布が広がった。RD-split texture に対応する粒については、ZEK100 合金と同様に TD への柱面配向性が確認できた。一方で、出発材の TD//c 軸の配向性を有している粒の、柱面集合組織は a 軸//ND の配向性だけでなく a 軸//RD の配向性も示した。AZ31B 合金の曲げ引張加工によって形成した RD-split texture は ZEK100 合金のものに比べ、RD-split 角度が小さかった。6-5-3-4 で述べたように RD-split texture の形成に c 軸//TD の粒における引張双晶が寄与していると考えれば、AZ31B 合金では c 軸//TD の粒の柱面が 2 方向に配向しており、引張双晶によって形成する c 軸の ND からの傾斜が相対的に小さくなったため、RD-split 角度が小さくなったと考えられる。

AZ31B 合金に対して TD に曲げ引張加工を行った場合、TD-split texture は形成しなかった。AZ31B 合金の TD への曲げ引張加工と ZEK100 合金の RD への曲げ引張加工について、出発材の集合組織の違いとして、集合組織ピークの角度が ZEK100 合金(約 40°)の方が AZ31B 合金(約 13°)よりも高角にあること、ND からの傾斜角が 70° 以上の高角度に関しては、ZEK100 合金では曲げ引張加工の引張加工と垂直方向に、AZ31B 合金では平行方向に集合組織の分布が広がっていることが挙げられる。前述のとおり曲げ引張加工による集合組織の改質に c 軸が試料の板幅方向に配向した結晶粒における引張双晶が寄与していると考えれば、AZ31B 合金の TD への曲げ引張加工によって集合組織が改質しなかったのは、出発材に c 軸//RD の結晶配向性を持った粒がほとんど存在しなかったためであると説明することができる。

T. Noguchi らは曲げ引張加工に伴う集合組織の改質に底面<a>すべりによる c 軸の回転が寄与していることを言及している[18]。このようなすべり変形による集合組織の変化を考えた場合でも、高角度側への集合組織の広がりや試料中の変形モードの変化に寄与するため、ピーク位置だけでなく高角度側への分布の広がり方も集合組織の形成に寄与する要因となると考えられる。曲げ引張加工と類似した金型を用いる ECAP (Equal-channel angular pressing) 法では、加工に伴いせん断変形が材料に与えられるこ



## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

とが知られている[39]。材料にせん断変形が与えられた場合、せん断面と底面が平行に配列した集合組織が形成するが、曲げ引張加工を施した AZ31B 合金では2つのピークの RD-split 角度が共に増加し、ZEK100 合金では2つのピークを有した RD-split texture が表面に形成したため、曲げ引張加工に伴う集合組織の変化を ECAP 法と同様のせん断変形から説明することはできない。前述のとおり、曲げ引張加工材では試料表層部に加工度の傾斜を駆動力とした粗大粒領域が形成していることがから、曲げ・曲げ戻し加工と類似した変形が付与されていると考えられるが、曲げ引張加工によって材料に与えられる変形の詳細は不明瞭であり、今後の解析が必要である。また、曲げ引張加工による集合組織変化のメカニズムに関しても今後さらなる調査が必要である。塑性変形を考慮し集合組織の変化を予想することができる計算モデルとして、結晶塑性セルフコンシステント (VPSC) 法[40]や結晶塑性有限要素法[41]が知られており、曲げ引張加工についても得られた実験結果をこれらの計算手法と組み合わせることで、集合組織改質のメカニズム解明に近づくと考えられる。

第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

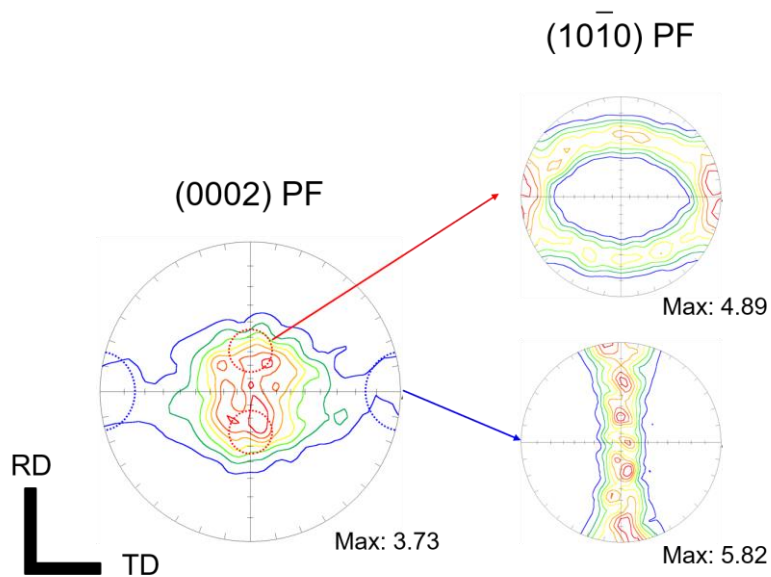


Fig. 6-5-9 Pole figure of (0002) plane and pole figures of prismatic plane in specific grain that corresponding shown in (0002) pole figure of 0pass AZ31B alloy sheet.

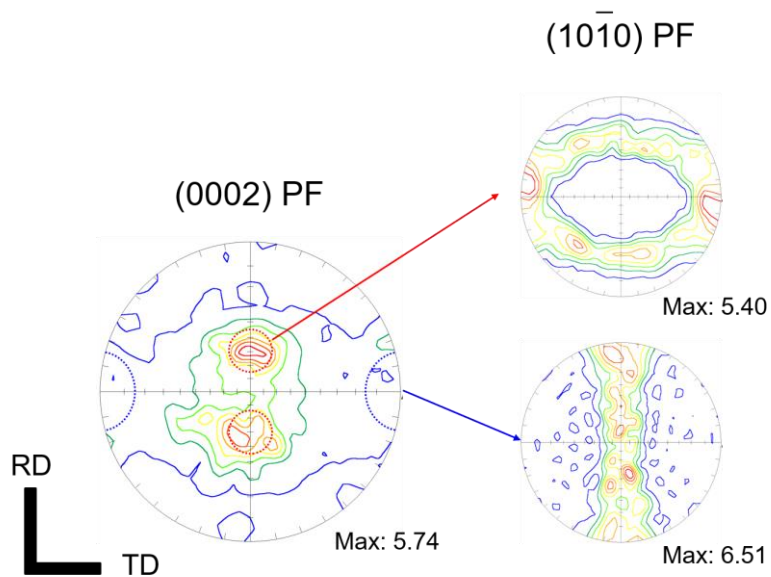


Fig. 6-5-10 Pole figure of (0002) plane and pole figures of prismatic plane in specific grain that corresponding shown in (0002) pole figure of 7pass bending-tension deformed AZ31B alloy sheet.

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-5-4 小結

本節では、高温圧延によって RD-split texture を導入した AZ31B 合金に対して TD に曲げ引張加工を行い、曲げ引張加工による集合組織、室温成形性の変化を調査するとともに、6-3 節、6-4 節で作製した試料について結晶配向性を調査し曲げ引張加工による組織変化のメカニズムを検討した。得られた知見を以下にまとめる。

- TD 方向への曲げ引張加工によって、1~5pass 材ではエリクセン値が若干減少した。一方で 7pass 材における急激なエリクセン値の低下は TD へ曲げ引張加工を行った場合でも確認でき、エリクセン値の変化は定性的に RD へ曲げ引張加工を行った試料と一致した。
- AZ31B 合金に対して TD に曲げ引張加工を行った材料では、ND から加工方向に傾斜した方向への c 軸の配向が確認できず、集合組織の改質が見られなかった（すべての材料が RD-split texture を示した）。
- ZEK100 合金の曲げ引張加工まま材を解析したところ、T-side にて RD//c 軸の配向を有した引張双晶が形成していることが明らかとなった。このような引張双晶は曲げ引張加工時のダイ肩部における曲げ加工の変形からは説明することが難しく、ダイ肩部から平行部へ移行する際に生じる曲げ戻しによって導入されたものであると考えられる。曲げ引張加工では、単なる曲げ加工のみでなく曲げ戻しも組織の変化に寄与していると考えられる。
- ZEK100 合金の曲げ引張加工材の柱面配向性を調べたところ、RD-split texture を形成している結晶粒は a 軸//RD の配向が確認できた。また、出発材にて TD//c 軸の配向性を有している結晶粒については、引張双晶によって RD-split texture の形成に寄与するような c 軸の回転が生じる柱面配向性を有していた。同様の柱面配向性は AZ31B 合金の曲げ引張加工材においても確認することができ、曲げ引張加工による集合組織の改質に引張方向ならびに ND と垂直な方向に c 軸が配向した粒における引張双晶が関与している可能性が考えられる。しかし、組織観察では RD-split texture を形成する粒と引張双晶の明瞭な対応は確認できておらず、曲げ引張加工による集合組織の改質メカニズムについては今後さらなる解析が必要である。

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

### 6-6 まとめ

本研究では RD-split texture を有した AZ31B 合金ならびに TD-split texture を有した ZEK100 合金に対して曲げ引張加工を行い、出発材の集合組織の違いが、曲げ引張加工による集合組織ならびに成形性の変化に与える影響を調査した。一連の研究によって得られた知見をまとめる。

- RD への曲げ引張加工によって AZ31B 合金、ZEK100 合金のいずれにおいても試料表面にて RD-split texture の形成が確認できた。AZ31B 合金では RD-split 角度が曲げ引張加工によって増加した。一方で、ZEK100 合金では ND に集合組織の不均在が生じ、試料表面では RD-split texture、試料中央部においては TD-split texture となった。
- AZ31B 合金の曲げ引張加工材は 1~5pass 材については出発材と同程度の高いエリクセン値を示したが、7pass 材でエリクセン値が大きく低減した。ZEK100 合金では曲げ引張加工によってエリクセン値が向上し、3pass 材は最大値 9.6 mm を示した。7pass 材では AZ31B 合金と同様に他の試料と比べて低いエリクセン値が発現した。
- ZEK100 合金では試料表層部に形成した RD-split texture 領域にて RD への一軸応力負荷に対する底面すべりのシュミット因子が高くなった。一方で、TD に関するシュミット因子については、試料中央部に残存した TD-split texture 領域が高い値を示し、試料全体ではシュミット因子の異方性が低減した。これらの結果から、曲げ引張加工によって ZEK100 合金の塑性異方性が低減し、成形性の改善につながったと考えられる。
- 曲げ引張加工材では試料表層部に粗大粒領域が形成し、粗大粒領域は加工回数の増加に伴い発達した。粗大粒の形成は成形性の劣化につながると考えられ、AZ31B 合金ならびに ZEK100 合金の 7pass 材における成形性の低下は、粗大粒領域の発達を反映したものであると考えられる。一方で、粗大粒領域においては RD-split texture の形成に寄与する結晶配向を有した粒の優先成長が確認でき、集合組織の改質に粗大粒領域の形成が寄与していると考えられる。曲げ引張加工に伴う粗大粒領域の形成が、結晶粒の粗大化ならびに特定の粒の優先成長によって成形性に与える影響に

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

については今後さらなる解析が必要である。

- AZ31B 合金ならびに ZEK100 合金において、最大集合組織強度は曲げ引張加工によって増加する傾向を示したがその増分は小さく、底面集合組織強度を弱化した Mg 合金に対して曲げ引張加工を行うことで、集合組織強度の増加を抑えながら集合組織を改質することができることが示された。
- ZEK100 合金の曲げ引張加工まま材を調査したところ、曲げ加工による変形では説明できない引張双晶の形成が確認できたため、曲げ引張加工ではダイ肩部から平行部への移行過程で生じる曲げ戻しも組織変化に寄与していると考えられる。また、AZ31B 合金に対して TD に曲げ引張加工を行った試料では、集合組織の改質が確認できなかった。曲げ引張加工に伴った集合組織の改質プロセスについては計算的なアプローチを含め今後さらなる研究が必要である。

6-7 参考文献

- [1] Y. Chino, K. Sassa, M. Mabuchi: Texture and Stretch Formability of Mg-1.5 Mass%Zn-0.2 Mass%Ce Alloy Rolled at Different Rolling Temperatures, *Mater. Trans.* 49 (2008) 2916–2918.
- [2] Y. Chino, X. Huang, K. Suzuki, M. Yuasa, M. Mabuchi: Texture Formation and Room-Temperature Formability of Rolled Mg-Zn-Ce Alloys, *Mater. Trans.* 55 (2014) 1190–1195.
- [3] J. Bohlen, M.R. Nürnberg, J.W. Senn, D. Letzig, S.R. Agnew: The Texture and Anisotropy of Magnesium–Zinc–Rare Earth Alloy Sheets, *Acta Mater.* 55 (2007) 2101–2112.
- [4] L. Mackenzie, M. Pegguleryuz: The Recrystallization and Texture of Magnesium–Zinc–Cerium Alloys, *Scr. Mater.* 59 (2008) 665–668.
- [5] Y. Chino, K. Sassa, M. Mabuchi: Texture and Stretch Formability of a Rolled Mg–Zn Alloy Containing Dilute Content of Y, *Mater. Sci. Eng. A.* 513–514 (2009) 394–400.
- [6] K. Hantzsche, J. Wendt, K.U. Kainer, J. Bohlen, D. Letzig: Mg Sheet: The Effect of Process Parameters and Alloy Composition on Texture and Mechanical Properties, *JOM.* 61 (2009) 38–42.
- [7] Y. Chino, X. Huang, K. Suzuki, M. Mabuchi: Enhancement of Stretch Formability at Room Temperature by Addition of Ca in Mg–Zn Alloy, *Mater. Trans.* 51 (2010) 818–821.
- [8] D.-W. Kim, B.-C. Suh, M.-S. Shim, J.H. Bae, D.H. Kim, N.J. Kim: Texture Evolution in Mg-Zn-Ca Alloy Sheets, *Metall. Mater. Trans. A.* 44 (2013) 2950–2961.
- [9] X. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, M. Mabuchi: Improvement of Stretch Formability of Mg–3Al–1Zn Alloy Sheet by High Temperature Rolling at Finishing Pass, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7579–7584.
- [10] X. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, M. Mabuchi: Influence of Initial Texture on Rolling and Annealing Textures of Mg–3Al–1Zn Alloy Sheets Processed by High Temperature Rolling, *J. Alloys Compd.* 537 (2012) 80–86.
- [11] X. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, M. Mabuchi: Influence of Rolling Temperature on Static Recrystallization Behavior of AZ31 Magnesium Alloy, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 4561–4567.
- [12] T. Nakata, C. Xu, H. Ohashi, Y. Yoshida, K. Yoshida, S. Kamado: New Mg–Al Based Alloy Sheet with Good Room-Temperature Stretch Formability and Tensile Properties, *Scr. Mater.* 180 (2020) 16–22.
- [13] Y. Sunaga, Y. Tanaka, M. Asakawa, M. Katoh, M. Kobayashi: Effect of Twin Formation by Repetitive Bending on Texture of AZ61 Magnesium Alloy Sheet and Improvement of Formability, *J. Japan Inst. Light Met.* 59 (2009) 655–658.
- [14] T. Sakai: Change of Crystallographic Orientation and Micromechanical Properties during Bending Deformation in an AZ31 Mg-Based Alloy, *J. Japan Inst. Light Met.* 55 (2005) 414–415.
- [15] H. Zhang, G. Huang, D. Kong, G. Sang, B. Song: Influence of Initial Texture on Formability of AZ31B Magnesium Alloy Sheets at Different Temperatures, *J. Mater. Process. Technol.* 211 (2011) 1575–1580.
- [16] M. Habibnejad-Korayem, M.K. Jain, R.K. Mishra: Microstructure Modification and Bendability Improvement of AZ31 Magnesium Sheet by Bending-Unbending and Annealing Process, *Mater. Sci. Eng. A.* 648 (2015) 371–384.
- [17] X. Huang, K. Suzuki, A. Watazu, I. Shigematsu, N. Saito: Improvement of Formability of Mg–Al–Zn Alloy Sheet at Low Temperatures Using Differential Speed Rolling, *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 263–268.
- [18] T. Noguchi, K. Suzuki, X. Huang, N. Saito, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino: Effects

## 第6章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

- of Bending and Tension Deformation on Texture Evolution and Room Temperature Formability of AZ31B Alloy Sheets, *J. Japan Inst. Met. Mater.* 83 (2019) 212–220.
- [19] Y. Chino, H. Iwasaki, M. Mabuchi: Stretch Formability of AZ31 Mg Alloy Sheets at Different Testing Temperatures, *Mater. Sci. Eng. A.* 466 (2007) 90–95.
- [20] K. Yamaguchi: Factors Affecting Forming Limit of Sheet Metals, *J. Japan Soc. Technol. Plast.* 49 (2016) 849–855.
- [21] Y. Takayama, J. Szpunar, H.-T. Jeong: Cube Texture Development in an Al-Mg-Mn Alloy Sheet Worked by Continuous Cyclic Bending, *Mater. Trans.* 42 (2001) 2050–2058.
- [22] Y. Takayama, Y. Saigo, R. Takahashi, H. Kato: Changes in Microstructure and Crystallite Orientation Distribution by Continuous Cyclic Bending and Annealing in a Commercial Purity Titanium., *J. Japan Inst. Light Met.* 52 (2002) 566–571.
- [23] M. Kobayashi, M. Kobori, Y. Takayama, H. Kato: Monte Carlo Simulation of Recrystallization in a Sheet Worked by Continuous Cyclic Bending, *J. Japan Inst. Met.* 68 (2004) 558–564.
- [24] J. Koike, T. Kobayashi, T. Mukai, H. Watanabe, M. Suzuki, K. Maruyama, K. Higashi: The Activity of Non-Basal Slip Systems and Dynamic Recovery at Room Temperature in Fine-Grained AZ31B Magnesium Alloys, *Acta Mater.* 51 (2003) 2055–2065.
- [25] Y. Chino, K. Kimura, M. Mabuchi: Twinning Behavior and Deformation Mechanisms of Extruded AZ31 Mg Alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 486 (2008) 481–488.
- [26] J. Koike, N. Fujiyama, D. Ando, Y. Sutou: Roles of Deformation Twinning and Dislocation Slip in the Fatigue Failure Mechanism of AZ31 Mg Alloys, *Scr. Mater.* 63 (2010) 747–750.
- [27] B.C. Suh, M.S. Shim, K.S. Shin, N.J. Kim: Current Issues in Magnesium Sheet Alloys: Where Do We Go from Here?, *Scr. Mater.* 84–85 (2014) 1–6.
- [28] J. He, B. Jiang, Q. Yang, J. Xu, B. Liu, F. Pan: Improved the Anisotropy of Extruded Mg 3Li 3Al Zn Alloy Sheet by Presetting Grain Re-Orientation and Subsequent Annealing, *J. Alloys Compd.* 676 (2016) 64–73.
- [29] J. He, B. Jiang, J. Xu, J. Zhang, X. Yu, B. Liu, F. Pan: Effect of Texture Symmetry on Mechanical Performance and Corrosion Resistance of Magnesium Alloy Sheet, *J. Alloys Compd.* 723 (2017) 213–224.
- [30] J. He, Y. Mao, Y. Fu, B. Jiang, K. Xiong, S. Zhang, F. Pan: Improving the Room-Temperature Formability of Mg-3Al-1Zn Alloy Sheet by Introducing an Orthogonal Four-Peak Texture, *J. Alloys Compd.* 797 (2019) 443–455.
- [31] T. Nakata, C. Xu, Y. Uehara, T.T. Sasaki, S. Kamado: Origin of Texture Weakening in a Rolled ZEX4101 Alloy Sheet and Its Effect on Room Temperature Formability and Tensile Property, *J. Alloys Compd.* 782 (2019) 304–314.
- [32] Z.H. Li, T.T. Sasaki, M.Z. Bian, T. Nakata, Y. Yoshida, N. Kawabe, S. Kamado, K. Hono: Role of Zn on the Room Temperature Formability and Strength in Mg–Al–Ca–Mn Sheet Alloys, *J. Alloys Compd.* 847 (2020) 156347.
- [33] P. Dobroň, J. Balík, F. Chmelík, K. Illková, J. Bohlen, D. Letzig, P. Lukáč: A Study of Mechanical Anisotropy of Mg–Zn–Rare Earth Alloy Sheet, *J. Alloys Compd.* 588 (2014) 628–632.
- [34] L. Jiang, J.J. Jonas, A.A. Luo, A.K. Sachdev, S. Godet: Influence of {10-12} Extension Twinning on the Flow Behavior of AZ31 Mg Alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 445–446 (2007) 302–309.
- [35] B. Wang, R. Xin, G. Huang, Q. Liu: Effect of Crystal Orientation on the Mechanical Properties and Strain Hardening Behavior of Magnesium Alloy AZ31 during Uniaxial Compression, *Mater. Sci. Eng. A.* 534 (2012) 588–593.
- [36] 長田修次, 柳本潤: 基礎からわかる塑性加工, コロナ社, 2010.
- [37] J.-Y. Lee, Y.-S. Yun, B.-C. Suh, N.-J. Kim, W.-T. Kim, D.-H. Kim: Comparison of

## 第 6 章 集合組織を弱化した Mg 合金に対する曲げ引張加工

- Static Recrystallization Behavior in Hot Rolled Mg–3Al–1Zn and Mg–3Zn–0.5Ca Sheets, *J. Alloys Compd.* 589 (2014) 240–246.
- [38] H. Nakano, M. Yuasa, Y. Chino, M. Mabuchi: Twins in the Rolled Mg–Zn–Ca Alloy with High Formability, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 3024–3031.
- [39] Z. Horita, M. Furukawa, T.G. Langdon, M. Nemoto: Equal-Channel Angular Pressing(ECAP): A Novel Method for Microstructural Control., *Mater. Japan.* 37 (1998) 767–774.
- [40] T. Otsuka, Y. Tanaka, Y. Suwa, K. Ushioda: Prediction of Deformation Texture of FCC Metals Using Crystal Plasticity Self-Consistent Model and Its Comparison with Prediction Based on Taylor’s Uniform Strain Assumption, *J. Soc. Mater. Sci. Japan.* 68 (2019) 818–824.
- [41] T. Hama: Prediction of Deformation Behavior in Magnesium Alloy Using Crystal Plasticity Finite-Element Method Considering Detwinning, *J. Japan Inst. Light Met.* 65 (2015) 174–183.



# 第7章 結論

## 7-1 総括

本研究では、軽量構造材料としての活用が注目されている、Ti合金ならびにMg合金を対象として、それぞれの課題に対して計算的手法と実験的手法をそれぞれ活用して検討を行った。

3章では、Ti-Nb合金に対してOを添加した合金で形成するナノドメインと $\beta$ 相相分離の関係に注目し、拡散・変位型のナノドメイン形成プロセスを提案した。提案したナノドメイン形成プロセスに対応した、フェーズフィールド(PF)モデルを構築し、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)を計算した。Ti-Nb-O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、実験的に観察されているナノドメインに対応するものと考えられる。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することが示された。

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。Ti-Nb合金へのOの添加は高温での相分離を誘起し、高温域では拡散が速いため900~1073 Kにおいて極短時間(1~60 ms)で $\beta$ 相SDが進行した。1073 Kからの連続冷却曲線とTi-Nb-O合金の等温相分離曲線を比較すると、水冷に対応する冷却速度での連続冷却曲線は等温相分離曲線を通過しており、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が示された。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、冷却速度100~1000 K s<sup>-1</sup>の連続冷却中に $\beta$ 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る、非常に不均一な濃度プロファイルを有したSD組織が連続冷却によって形成した。このような水冷時の特異な

## 第7章 結論

不均一組織の形成が、Ti-Nb-O合金の特異な変態挙動ならびに力学応答に関係している可能性がある。

一連の解析から、Ti-Nb合金への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も $\beta$ 相SDが生じ、ナノスケールのNb濃度変調構造が形成する。局所的な濃度変調はMT挙動に影響を与え、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。一方で、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が発現すると考えられる。

本研究では、O添加が誘起する $\beta$ 相SDとTi-Nb-O合金のナノドメイン形成の関係を指摘した。 $\beta$ 相SDによるNb濃度変調についてはTi2448合金に対する3D-APT (三次元アトムプローブ) 観察で確認されているものの[1-3]、Ti-Nb-O合金に関しては報告がない。近年では、3D-APT、TEM (透過型電子顕微鏡) -EDS (エネルギー分散型X線分光法)、TEM-EELS (電子線エネルギー損失分光法) によってナノスケールの元素分布を確認することができるようになっており、Ti-Nb-O合金の $\beta$ 相SDについても実験的な検証が期待される。一方で、Ti-Nb-O合金の相分離は非常に高速であり、水冷中においても生じうる。このような相分離挙動を実験的に解析し、Ti-Nb-O合金の力学特性を最適化するのは困難である。本研究で構築したPFモデルでは、 $\beta$ 相SDからその後の力学応答まで計算することが可能であり、今後のTi-Nb-O合金の開発の効率化に寄与すると考えられる。また、本研究では $\beta$ 相SDと $\beta \rightarrow \alpha''$  MTに注目したが、O添加によって誘起される $\beta$ 相SDによって形成する濃度変調構造は、焼鈍時の $\alpha$ 相形成や $\omega$ 相形成にも影響を及ぼすと考えられ、 $\beta$ 相SDを活用することで新規の組織構造をTi合金に導入することができる可能性がある。さらに、侵入型元素の添加による $\beta$ 相相分離の駆動力の増加はTi-Nb-O系合金における特有の現象ではなく、Ti-Nb-N合金やTi-Mo-O合金、Ti-Cr-O合金、Ti-V-O合金においても、OやNの添加によって $\beta$ 相相分離の駆動力が増加した。合金種ごとに、 $\beta$ 相の相分離能と $\beta$ 相の安定性が異なるため、 $\beta$ 相相分離ならびに、その後の組織変化プロセスは合金系毎に異なると考えられる。侵入型元素の添加による $\beta$ 相相分離が、各合金の組織形成に与える影響については今後さらなる解析が必要

## 第7章 結論

である。

5章では、TD-split texture の形成が確認されている Mg-Zn-Ca 合金について粒界偏析に注目し、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、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、Mg-Zn-Sc 合金では化合物形成によって  $\alpha$ -Mg 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 量が少なかった。Mg-Al-Ca 合金、Mg-Zn-Sc 合金では集合組織強度の弱化効果が、Mg-Zn-Ca 合金と比べて弱いのはこのためであると考えられる。Mg-Zn-Ca 合金の圧延温度での Ca 偏析量と最大集合組織強度は高い相関を示し、Ca 偏析量の増加が集合組織の弱化と関係することが示された。一方で、成形性に関しては、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の関係については Mg-Re 合金においても指摘されているが[4-6]、Mg-Re 合金、Mg-Zn-Re 合金、Mg-Zn-Ca 合金の集合組織弱化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、試料表層部を中心として集合組織の改質が生じ、加工回数の増加に伴い TD-split texture から RD-split texture に変質した。試料の中央部には 7pass 材においても TD-split texture が残存しており、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、非常に良好なエリクセン値 (9.6 mm) が発現した。ZEK100 合金についても、AZ31B 合金高温圧延材と同様に 7pass 材でエリクセン値が急激に低下した。曲げ引張加工材では加工による蓄積エネルギーの傾斜を駆動力として試料表層部において粗大粒の形成が生じ、加工回数の増加に伴って粗大粒領域が成長した。AZ31B 合金高温圧延材ならびに

## 第7章 結論

ZEK100 合金の 7pass 材における成形性の低下には、この粗大粒領域の形成によるものであると考えられる。

RD-split texture を有する AZ31B 合金高温圧延材に対して TD に曲げ引張加工を行ったところ、曲げ引張加工方向への極の傾斜 (TD-split texture の形成) は生じなかった。先行研究では曲げ引張加工の集合組織改質と底面すべりの活動による結晶回転の関係が指摘されているが[7]、AZ31B 合金高温圧延材の TD 曲げ引張加工材にて集合組織の改質が生じなかったことを含めて、曲げ引張加工に伴う集合組織の改質プロセスについては不明な点が残っており、さらなる解析が必要である。曲げ引張加工に伴う集合組織の改質では、試料表面に形成する粗大粒領域にて、RD-split texture の形成に寄与する結晶配向性を有した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可能性がある。一方で、粗大粒領域の成長は成形性低下につながると考えられ、集合組織改質と粗大化のバランスを取った合金設計が必要となる。曲げ引張加工に伴った集合組織改質プロセスの解析には結晶塑性セルフコンシステント法や結晶塑性有限要素法などの計算的アプローチが有効であると考えられる。ZEK100 合金の曲げ引張加工まま材では、T-side にて RD への伸張変形では説明のできない引張双晶が形成しており、曲げ戻し時の圧縮変形も材料の変形に寄与していると考えられるため、前述の計算解析にあたっては、単なる曲げ変形のみでなく曲げ戻し変形も考慮した計算が必要である。曲げ引張加工材は焼鈍時に再結晶を生じるため、集合組織の改質には再結晶も寄与する。曲げ引張加工では、加工まま材が湾曲しており、焼鈍時に試料を矯正する必要があるため、矯正に伴う弾性場が再結晶集合組織に寄与する可能性がある。しかし、再結晶に伴う集合組織と内部応力場の関係については不明な点が多く、今後、実験と計算の両側面からの解析が必要である。

近年では、材料に対するニーズの多様化が進み、各種材料がその特性に応じて活用されるマルチマテリアル社会が到来している。Ti 合金は優れた比強度、耐食性、耐熱性、生体適合性を有しており、構造相変態を示すことから、相変態を活用した組織設計が可能な金属材料である。また、本研究で示したように、Ti 合金への侵入型元素の添加は  $\beta$  相相分離を誘起し、特異な組織変化を誘発する可能性がある。また、 $\alpha$  相、熱的  $\omega$  相、非熱的  $\omega$  相の形成や、 $\alpha''$  相の SD にも侵入型元素の添加が寄与する可能性があり、侵入型元素の活用により Ti 合金の組織・特性のバリエーションが拡充し、社会ニーズに対応した新規の Ti 合金開発につながると期待される。一方で、Mg 合金は実用金属材料中で最も密度が低く、軽量構造材料として注目されているが、室温成形性が低く利用が制

## 第7章 結論

限されている。しかし、本論文で示したように、特定元素の添加や機械加工プロセスの最適化ならびにその複合化によって、Mg合金圧延材の集合組織を改質することで、室温成形性を大きく改善することが可能である。一連のプロセスの最適化によって、今後Mg合金の活用の幅が広がると考えられる。

最後に、Ti合金およびMg合金における組織制御に関する今後の可能性について言及する。本研究では、Ti合金におけるナノスケールのSDとMTを解析した。MTに伴う変態ひずみは異方性を有しており、結晶配向性はMT挙動に寄与するため、Ti合金の集合組織はマクロ的なTi合金の形状記憶・超弾性特性に影響を与える。6章では曲げ引張加工によってMg合金の集合組織を改質することができることを示した。Ti合金においても曲げ引張加工によって集合組織を制御できる可能性がある。特に、ZEK100合金に対する曲げ引張加工では、板厚方向への集合組織の傾斜を有した組織が形成した。このような組織を超弾性Ti合金に導入した場合、板厚方向にMTが開始する応力の傾斜が生じることが予想でき、曲げ引張加工による集合組織の傾斜をTi合金の力学特性制御に活用できる可能性がある。また、曲げ引張加工では板厚方向に結晶粒径の傾斜も形成した。結晶粒径は材料の変形に大きく寄与し、MTや双晶変形に影響を与える。本研究ではMTに呼応した力学特性について解析を行ったが、Ti合金においても双晶変形が生じることが知られており、結晶粒径と集合組織の傾斜をTi合金に導入することによって、TRIP（変態誘起塑性）とTWIP（双晶誘起塑性）の両者を組み合わせた力学特性のデザインが可能になる可能性がある。一方で、Ti合金に対して解析を行ったSDとMTは、一部のMg合金においても生じることが報告されている。Mg-Li-X系の $\beta$ -Mg合金ではSDが生じることが報告されており[8,9]、Mg-Sc系の $\beta$ -Mg合金ではMTが生じることが報告されている[10]。Mg-Sc合金ではMTに由来した形状記憶・超弾性特性が発現しており、 $\beta$ -Mg合金では $\beta$ -Ti合金と類似の相変態が生じる。そのため、Ti合金と同様に、Mg合金においてもSDとMTを組み合わせた新規の合金設計を行える可能性があると考えられる。

## 第 7 章 結論

### 7-2 参考文献

- [1] H.L. Wang, Y.L. Hao, S.Y. He, T. Li, J.M. Cairney, Y.D. Wang, Y. Wang, E.G. Obbard, F. Prima, K. Du, S.J. Li, R. Yang: Elastically confined martensitic transformation at the nano-scale in a multifunctional titanium alloy, *Acta Mater.* 135 (2017) 330–339.
- [2] H.L. Wang, S.A.A. Shah, Y.L. Hao, F. Prima, T. Li, J.M. Cairney, Y.D. Wang, Y. Wang, E.G. Obbard, S.J. Li, R. Yang: Stabilizing the body centered cubic crystal in titanium alloys by a nano-scale concentration modulation, *J. Alloys Compd.* 700 (2017) 155–158.
- [3] Y.L. Hao, H.L. Wang, T. Li, J.M. Cairney, A.V. Ceguerra, Y.D. Wang, Y. Wang, D. Wang, E.G. Obbard, S.J. Li, R. Yang: Superelasticity and Tunable Thermal Expansion across a Wide Temperature Range, *J. Mater. Sci. Technol.* 32 (2016) 705–709.
- [4] J.P. Hadorn, K. Hantzsche, S. Yi, J. Bohlen, D. Letzig, J.A. Wollmershauser, S.R. Agnew: Role of solute in the texture modification during hot deformation of Mg-rare earth alloys, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 43 (2012) 1347–1362.
- [5] N. Stanford, G. Sha, J.H. Xia, S.P. Ringer, M.R. Barnett: Solute segregation and texture modification in an extruded magnesium alloy containing gadolinium, *Scr. Mater.* 65 (2011) 919–921.
- [6] M. Bugnet, A. Kula, M. Niewczas, G.A. Botton: Segregation and clustering of solutes at grain boundaries in Mg-rare earth solid solutions, *Acta Mater.* 79 (2014) 66–73.
- [7] T. Noguchi, K. Suzuki, X. Huang, N. Saito, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino: Effects of Bending and Tension Deformation on Texture Evolution and Room Temperature Formability of AZ31B Alloy Sheets, *J. Japan Inst. Met. Mater.* 83 (2019) 212–220.
- [8] M. Heidari-Rarani, K. Bashandeh-Khodaei-Naeini: Micromechanics based damage model for predicting compression behavior of polymer concretes, *Mech. Mater.* 117 (2018) 126–136.
- [9] B. Bhattacharya, T. Bhattacharyya, A. Haldar: Influence of Microstructure on the Mechanical Properties of a Pearlitic Steel, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 51 (2020) 3614–3626.
- [10] Y. Ogawa, D. Ando, Y. Sutou, J. Koike: A lightweight shape-memory magnesium alloy, *Science.* 353 (2016) 368–370.

## 発表論文

### 【学術論文】

- [1] Y. Ishiguro, Y. Tsukada, T. Koyama: Phase-field simulation of spinodal decomposition and its effect on stress-induced martensitic transformation in Ti–Nb–O alloys, *Comput. Mater. Sci.* 151 (2018) 222–230. (3 章)
- [2] Y. Ishiguro, Y. Tsukada, T. Koyama: Phase-field study of the spinodal decomposition rate of  $\beta$  phase in oxygen-added Ti–Nb alloys, *Comput. Mater. Sci.* 174 (2020) 109471. (4 章)
- [3] Y. Ishiguro, X. Huang, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino: Calculated Grain Boundary Segregation in Mg–Zn–Ca Alloys and Its Correlation to the Texture Formation and Formability of the Alloys, *J. Japan Inst. Met. Mater.* 84 (2020) 318–325. (5 章)
- [4] Y. Ishiguro, X. Huang, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino: Effect of Bending-Tension Deformation on Texture Evolution and Room Temperature Formability of AZ31 Alloy Sheet Rolled at High Temperature, *J. Japan Inst. Met. Mater.* (2021) accepted. (6 章)

### 【国際会議論文】

- [5] Y. Ishiguro, Y. Tsukada, T. Koyama: Significantly fast spinodal decomposition and inhomogeneous nanoscale martensitic transformation in Ti–Nb–O alloys, *MATEC Web Conf.* 321 (2020) 11049. (4 章)

## 謝辞

# 謝辞

本研究は一部、共晶会八田基金の支援を受けて行われたものです。ご支援に対する感謝を記させていただきます。

本研究の遂行にあたり、学部4年生から6年間にわたり、指導教員として終始適切なご指導を賜りました、名古屋大学 小山敏幸 教授、塚田祐貴 准教授に心より感謝を申し上げます。博士後期課程2年次より指導を賜りました、産業技術総合研究所 千野靖正 先生（連携大学院 名古屋大学 客員教授）にも心より感謝いたします。また、ご多忙の中、本論文の副査をご担当頂きました、名古屋大学 小橋眞 教授、愛媛大学 小林千悟 教授に深く感謝いたします。

本論文の6章の研究は、産業技術総合研究所 中部センター 軽量金属設計グループの皆様のご協力なくしては達成できないものでした。千野先生、黄新ショウ様、Bian Mingzhe 様、斎藤尚文様、中津川勲様、渡津章様、丸山豊様に感謝いたします。

研究の遂行ならびに研究成果の発表にあたり、事務的・環境的な面からサポートを頂きました、小山・塚田研究室 元技術補佐員 三摩唱子様、技術補佐員 佐々木康俊様、技術補佐員 堀田依里様に感謝いたします。堀田様には共晶会の事務手続きでもお世話になりました。

日々の研究活動にて様々なご助言を賜りました、名古屋大学 村田純教 教授(当時)、湯川宏 助教、鈴木飛鳥 助教に感謝を申し上げます。

6年間の研究室メンバーとの議論は理論式を理解、研究結果の解釈に必要な不可欠なものでした。研究室の皆様に感謝いたします。特に、河合雄一郎先輩、本多由明先輩、伊藤大輔先輩、大島亮太先輩、曾根豊大先輩、川出隼也君、原田絵美さん、村瀬直人君、河合大輔君、石戸大貴君、毛利優斗君、加藤大暉君、近藤祥介君、城秀幸君、松浦祐樹君、松岡佑亮君、水谷巧君、森祥吉君、安原達也君には活発な意見交換に協力頂き、意義深い議論を行うことができました。また、野口智之君が実施した研究は、本論文の5章ならびに6章の研究において参考になるものでした。宮原広行君にはTi-Nb-N合金のシミュレーションに関して、プログラムの検証に協力頂きました。併せて感謝を申し上げます。

最後に、博士課程での研究活動を支持し応援してくれた、家族と友人に感謝いたします。

2021年 石黒 雄也