

博士論文

マグネシウム合金の成形性向上  
メカニズムに対する実験および  
計算工学的検討

Experimental and Computational Investigations  
into the Mechanism of Formability  
Improvement of Magnesium Alloys

2024 年

松岡 佑亮

# 目次

1. 緒言	1
1.1. はじめに	1
1.2. マグネシウム合金	3
1.2.1. Mg および Mg 合金	3
1.2.2. 集合組織と成形性	6
1.3. 粒界偏析と Solute-drag 効果	9
1.3.1. 粒界偏析	9
1.3.2. Solute-drag 効果	9
1.4. 本論文の構成	11
1.5. 参考文献	12
2. 計算理論	16
2.1. Visco-plastic self-consistent モデル	16
2.1.1. 粘塑性構成式とセルフコンシステントモデル	16
2.1.2. 変形モードとしきい応力	18
2.2. CALPHAD 法	21
2.2.1. Hillert の粒界相モデルによる粒界偏析計算	22
2.2.2. 共偏析指数	25
2.3. フェーズフィールド法	27
2.3.1. 秩序変数	28
2.3.2. ギブスエネルギー	29
2.3.4. 発展方程式と Solute drag 評価	30
2.4. 参考文献	32
3. 塑性変形シミュレーションを活用した AZ31B 押出材の温間域での圧縮変形解析	35
3.1. 緒言	35
3.2. 実験・計算方法	37
3.2.1. 実験方法・材料	37
3.2.2. 計算方法	37
3.3. 結果	38
3.3.1. 変形前組織と圧縮曲線	39

3.3.3. 変形後組織の観察	42
3.3.4. VPSC シミュレーションと計算結果の妥当性の検証	45
3.4. 考察	53
3.4.1. 圧縮方向と変形メカニズムの関係	53
3.4.2. 圧縮温度と変形メカニズムの関係	56
3.4.3. 推定されたパラメータの一意性と解析結果の信頼性	57
3.5. 結言	64
3.6. 参考文献	65
4. 塑性変形シミュレーションを活用した希薄 Mg-Zn-Ca 合金の集合組織・力学特性解析	69
4.1. 緒言	69
4.2. 実験・計算方法	71
4.2.1. 実験方法・材料	71
4.2.2. 計算方法	71
4.3. 結果	73
4.3.1. 機械的特性	73
4.3.2. 集合組織・組織	76
4.3.3. VPSC シミュレーション	82
4.4. 考察	86
4.4.1. Zn 添加量と各変形モードの関係	86
4.4.2. Zn 添加量と集合組織の関係	89
4.5. 結言	92
4.6. 参考文献	93
5. CALPHAD 法とフェーズフィールド法による多成分マグネシウム合金の Solute drag・共偏析解析	98
5.1. 緒言	98
5.2. 計算方法	101
5.2.1. PF シミュレーション	101
5.2.2. 共偏析指数	102
5.3. 結果	103
5.3.1. Mg-Zn 合金における Solute drag	103

5.3.2. Mg-Zn-Ca 合金における Solute drag	104
5.3.3. Mg-Al-Zn 合金における Solute drag	105
5.3.4. 粒界拡散の影響	106
5.4. 考察	110
5.4.1. 共偏析と競合偏析	110
5.4.2. Mg 合金の集合組織弱化	113
5.5. 結言	116
5.6. 附録 共偏析傾向と熱力学パラメータ	117
5.7. 参考文献	119
6. 結言	126
6.1. 総括	126
6.2. 参考文献	131
7. 発表論文	132
8. 謝辞	134

# 1 章 緒言

## 1.1 はじめに

材料は、「ものを形作るもの」として、現代社会においてなくては欠かすことができないものとなっている。現代社会においては、プラスチック、セラミック、ゴム、ガラスなど様々な材料が用途に応じて使い分けられている。その中でも、金属材料が社会において果たす役割は非常に大きく、優れた強度や靱性、加工性を活かして、橋梁などの大型の用途から、鉄道・自動車などの車体、また、PC やスマートフォンの筐体のような比較的小型の用途まで幅広く利用されている。金属材料がここまで幅広い用途に利用されるのは、合金の種類や加工プロセスを変えることで特性を細かく調整でき、種々の用途それぞれに適した所望の特性を得ることができるという点による部分が大きいと思われる。この金属材料の変幻自在さは、材料の特性（強度、靱性、加工性等）がそのミクロな構造である材料組織に依存するという事実と密接に関連している。

材料組織とは、材料のミクロな構造のことを指し、例えば金属材料では結晶粒径、析出物の種類やサイズ、また、粒界の特性など、様々な材料組織に関わる因子が特性に影響を与えることが知られている。金属材料（合金）の材料組織について重要な事実の一つに、材料組織は合金の組成だけでなく、それを加工するプロセスにも依存するという点が挙げられる。これは、材料特性が材料組織に依存するという点と併せて、同じ組成の合金でも加工プロセスによって異なる特性を示すことを意味している。つまり、金属材料開発を行う上では、合金組成とプロセスの両方を同時に最適化することが不可欠であり、その組み合わせはまさに無限にも近い数が存在することとなる。

この組み合わせの数の膨大さは、金属材料をデザインする上での高い自由度を意味すると同時に、所望の特性を得るための最適な組成、プロセス条件探索の困難さも意味する。例えば、その組み合わせの膨大さに起因して、ある用途への材料について所望の特性を得るために組成やプロセスの条件全てを網羅的に探索することは、通常、非現実的である事が多い。このため、良好な特性を有する材料を効率的に開発するためには、材料特性発現のメカニズムの正確な理解と、それに基づく明確な材料開発指針の策定が重要である。そのような意味では、これまでの材料開発、研究の流れは現象の理解（材料特性発現メカニズムの解明）とそれに基づく探索の繰り返しであったと言っても過言

ではない。

従来、このプロセスは主に実験および理論的解析をベースに行われてきた。しかし、材料へのニーズが多様化し、材料開発のサイクルがますます高速化する現代社会においては、実験的なアプローチのみによってこのサイクルを維持することは容易ではない。このため、近年においては材料の研究開発には実験および理論的アプローチに加え、数値計算のアプローチを組み合わせられることも多い。例えば、材料分野においては第一原理計算[1,2]や分子動力学法[2]、フェーズフィールド法[3-5]や有限要素法[6]などの計算手法が利用されており、効率的な材料探索やシミュレーションに基づく材料特性発現メカニズムの解明などに貢献している。また、第一原理計算を始めとした原子論に基づく実験データによらない計算解析からは、従来の実験をベースにした研究では得ることの難しい様々な知見を得ることができ、現象・メカニズムの理解に極めて有用である一方、現代の技術では広範な空間スケールに渡る材料における各種現象の全てを、原子論からボトムアップ的に記述することはできない。

これらの点を踏まえると、材料開発のサイクルが高速化する現代社会において最先端の材料研究を行い続けるには、実験によるアプローチと計算のアプローチ別々に用いるだけではなく、計算を用いて実験データから最大限の情報を取り出したり、実験データに基づいて蓄積されてきたデータベースから計算によって有用な知見を取り出すなど、実験によって得られるデータと計算による解析を組み合わせたトップダウン的な解析アプローチが重要な役割を果たすと考えられる。

本論文では、その軽量性から様々な用途への利用が期待されつつも、その多くの用途が成形性の低さによって制限されているマグネシウム(Mg)合金を対象に、計算と実験を組み合わせられた解析によって成形性の改善メカニズムを検討する。具体的には、Mg合金の成形性に影響を与えるとされている加工温度と合金組成に着目し、塑性変形シミュレーションを用いた実験データ解析を行うことによって成形性と密接に関係する塑性変形メカニズムを調査した。さらに、合金組成の最適化による成形性改善と密接な関係を有するMg合金の集合組織に関して、計算機シミュレーションを用いて合金組成と集合組織形成の関係を調査した。

## 1.2 マグネシウム合金

### 1.2.1 Mg および Mg 合金

マグネシウム(Mg)は原子番号 12 のアルカリ土類元素であり、常温、常圧では六方最密充填構造(Hexagonal close-packed; HCP)をとる(Fig. 1-2-1)。現代において Mg は様々な用途 (Al 合金への添加剤、クロール法による Ti 精錬での還元剤など) に利用されているが、その中の一つに Mg をベースとした構造材 (Mg 基合金) としての利用がある。

構造材として見た際の Mg の特徴は何と言ってもその軽量性であり、比重にして  $1.7 \text{ g/cm}^3$  という非常に低い値を有している [7]。この値は鉄の  $7.9 \text{ g/cm}^3$  と比べて  $1/4$  以下、また一般に軽量性に優れるとされるアルミニウムの  $2.7 \text{ g/cm}^3$  と比べても  $2/3$  以下であり、Mg は実用金属中最軽量の金属元素と言われている。このため、Mg 合金は軽量性が必要とされる様々な用途、例えば、スマートフォン、ノートパソコン等の電子機器筐体や自転車、車椅子等のフレーム、さらには航空機の各種部品等に使用され、製品の重量低減に貢献している [8]。また、Mg は熱伝導性 [9] や制振性 [10] にも優れていることが知られている。これらの特性は電子機器筐体の放熱性や自転車・車椅子フレームの振動吸収性能の向上に有利であり、良好な熱伝導性や制振性が必要とされる用途において魅力的な材料となっている。特に、環境保全の観点から二酸化炭素の排出量削減が重視される現代においては、Mg 合金の優れた軽量性は自動車・鉄道の燃費向上にも有用であり、Mg 合金は産業においてますますその存在感を増していくことが期待される。

Mg は地殻中に 8 番目に多く存在する元素であり、資源の枯渇の懸念が少ないことも魅力の一つである。現在、Mg の精錬は主にピジョン法と呼ばれる熱還元法によって行われている [11]。この精錬法は、原料であるドロマイト ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) を焼成後、フェロシリコン (Fe-Si) 粉末を混合して真空容器中で加熱することによってフェロシリコン中に含まれる Si によって Mg が還元され、真空容器中の低温部に Mg 蒸気が凝縮して金属 Mg が得られるというものである。また、Mg は海水中の資源量としては Na に続いて 2 番目に多く、地球の海水中におよそ 1800 兆トン存在するとされている。この点に注目し、海水から”にがり” (塩化マグネシウム) を抽出し、熔融塩電解によって金属 Mg を得る方法も存在する [11]。この方法は精錬コストの問題からピジョン法に比べると産業規模は小さいものの、現在でも活発に研究が続けられている。今後技術開発が進展し、低コストで電解精錬が行われるようになれば、海水中の無尽蔵とも言える Mg を利用できることとなり、鉱産資源の少ない日本にとっても非常に有望な構造材料となるはずである。

他の多くの金属元素と同様、Mg も純粋な状態で利用されることは少なく、通常は何かの他元素を添加し、合金化した状態で利用される。一般に、市場に出回る Mg 合金は組成の判別が容易となるよう、ASTM 規格に基づいて合金添加元素の量と種類に応じた命名がなされる[12]。この命名規則は前半にアルファベットで主要添加元素を表し、後半にそれぞれの元素の質量%を続けるというものである。添加元素と対応するアルファベットの一覧は以下の通りである。

A: Al, C: Cu, E: 希土類元素, J: Sr, K: Zr, M: Mn, Q: Ag, S: Si, W: Y, X: Ca, Z: Zn

展伸材用の合金としては、Mg は主に Al や Zn と合金化され、強度や耐食性を向上させることが多い。中でも 3 wt.%の Al と 1 wt.%の Zn を添加した AZ31 はある程度の加工性と高い強度を両立した合金として、幅広い用途に用いられている。

しかし、Mg 合金はその優れた軽量性・熱伝導性・制振性にも関わらず、多くの用途で既存の材料を置き換えるには至っていない。これは、Mg 合金が抱えるいくつかの課題に起因するものである。以下でこの課題について簡単に説明する。

Mg および Mg 合金の抱える問題としてまず挙げられるのが低い成形性である[13]。これについては、本論文の主題でもあり、次項で詳しく説明するため、ここでは割愛する。

Mg の抱える問題として次に挙げられるのは燃焼性である。純粋な Mg は空气中で加熱すると白くまばゆい光を発生しながら激しく燃焼する。これは合金化した場合でも同様であり、例えば AZ91 は、空气中では 400~500 °C程度で発火する[14]。このような性質は、自動車や鉄道の車体として用いる場合、事故が発生した場合の安全性の観点から問題であり、難燃性 Mg 合金の開発が進められてきた。代表的なものは一般の Mg 合金に Ca を添加した合金であり、Ca の酸化被膜が Mg の燃焼を阻害することで発火点を 1000 °C程度まで大幅に引き上げることに成功している。最近では、このアプローチで燃焼性の課題を解決した複数種類の Ca 含有合金を組み合わせた高速鉄道車両部分構体の試作も行われており、実用化されれば車体の大幅な軽量化が期待できる。

Mg の耐食性に関しては、他の多くの構造材料と比較してもあまり良いとは言えず、改善に向けてコーティングや塗装、表面処理を初めとした様々な技術開発が行われている[15]。Mg の低い耐食性は主に Mg の高いイオン化傾向に起因している。以下に代表的な金属のイオン化傾向列を示す。Mg は K、Ca、Na に次いで 4 番目に高いイオン化



傾向を有しており、非常に化学的な活性の高い金属であることがうかがえる。

(高)  $K > Ca > Na > \mathbf{Mg} > Al > Mn > Zn > Cr > Fe > Cd > Co > Ni > Sn > Pb > (H)$   
>  $Cu > Hg > Ag > Au$  (低)

このような高い化学的活性は、効率的な化学電池の負極[16]や生体内分解材料[17]としての有効利用という正の側面にも繋がるものの、構造材料として使用する際はやはり高いイオン化傾向に起因する低い耐腐食性という、負の側面が問題となることが多い。Mgが他の多くの金属元素に比べて卑な金属であることは Mg 単体での低い耐食性という問題に加え、他の金属元素と接合した際に著しいガルバニック腐食を生じるという問題も引き起こす[18]。特に、複数の材料を要求される特性に応じて使い分けるマルチマテリアル化[19]が進展する現代において、Mg 合金には Alを初めとした他金属との接合の需要も多く、ガルバニック腐食を防止、抑制するための合金開発や表面処理技術の研究も活発に行われている。

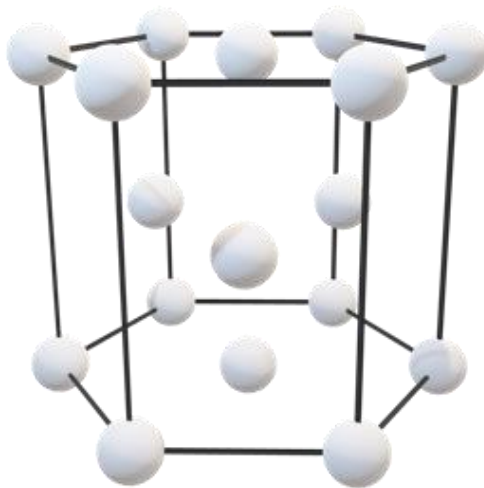


Fig. 1-2-1 Schematic illustration of hexagonal close-packed structure.

### 1.2.2 集合組織と成形性

前項で少し触れたように、Mg合金の抱える主な課題の一つに、展伸材の低い成形性が挙げられる。この問題は、Mgの結晶単位での塑性異方性が大きいこと、および、Mg圧延板材、押出材で形成される強い底面集合組織という2つの要因が組み合わさることで発現する[13]。以下では、この2つの要因それぞれについて説明する。

まず、Mgの結晶単位での塑性異方性の大きさの問題であるが、この問題は、Mgが六方最密充填構造(Hexagonal close-packed; HCP)を有することに起因する。多くの面心立方構造(Face-centered cubic; FCC)や体心立方構造(Body-centered cubic; BCC)を有する金属と異なり、HCP構造ではその結晶構造の対称性の低さから活動すべり系が制限される。主すべり系は金属ごとに異なるが、MgおよびMg合金では底面<a>すべり(Fig. 1-2-2 (a))が主な活動すべり系となることが知られている。しかし、底面<a>すべりでは独立なすべり系が2つしか存在せず、これだけは金属材料の任意の変形には5つの独立なすべり系が必要であるというフォン・ミーゼスの条件(von-Mises's condition)[20]を満たすことができない。このため、MgおよびMg合金の任意変形には底面<a>すべり以外の変形メカニズム、例えば、非底面すべり系(例: 柱面<a>すべり(Fig. 1-2-2 (b))、錐面<c+a>すべり(Fig. 1-2-2 (c)))や引張双晶(Fig. 1-2-2 (d))を始めとした双晶変形の活動が必要となる。しかし、室温での非底面すべりの臨界分解せん断応力(Critical resolved shear stress; CRSS)は底面すべりのそれに比べて非常に大きく、また、双晶変形が担うことのできるひずみ量も限られるため、必然的にMgは結晶単位での強い塑性異方性を有するという問題を抱えることになる[21]。

次に、集合組織に関しては、圧延板材、押出材それぞれで圧延/押出後の焼鈍において特徴的な底面集合組織を形成することが知られている[13,22]。それぞれ、合金ごとの差もあるものの、一般に普及しているMg合金に関しては、圧延板材ではHCPのc軸方向が板厚方向(Normal direction; ND)に向いた底面集合組織が、押出材ではHCPのc軸方向が押出方向(Extrusion direction; ED)と垂直な方向に配向した底面集合組織が生じることが知られている。上で述べたとおり、MgおよびMg合金には結晶単位での強い塑性異方性が存在するため、強い底面集合組織が形成した板材、押出材では、材料全体で強い塑性異方性を有することとなり、底面<a>すべりが活発に活動しない方向への変形が難しくなる。この問題は特に圧延板材で大きな問題となっており、プレス成形による複雑な形状への加工を難しくしている。この欠点はMg合金の利用の拡大を図る上で致命的であり、現在までにいくつかの解決策が考案されてきた。これまでに考案

されてきた解決策は、2種類のアプローチに大別される。

1つ目は加工温度の上昇である[21]。上で説明したとおり、Mg合金の室温での活動すべり系は底面<a>すべりに限定されるが、より高温(200°C~)で加工を行えば、柱面<a>すべりや錐面<c+a>すべりといった非底面すべり系が活動することができるようになり、成形性が向上する。しかし、この手法は加工の際に材料を加熱する必要があることから、生産性や加工コストの観点から不利になることが多く、特に省エネルギー化の重要性が叫ばれる今日においては、150°C以下の準温間域や、究極的には室温での加工を行えるようにするのが望ましい。

2つ目のアプローチは圧延板材、押出材で形成する集合組織の弱化(結晶方位のランダム化)によるものである。このアプローチは、さらに圧延プロセスの工夫と、新たな合金の開発という2つの区分に分けることができる。

圧延プロセスの工夫によるアプローチに関しては、圧延時のプロセス条件(圧延温度、圧下率等)を通常のものから変更し、強い底面集合組織の形成を抑制するというものである。これまでに、通常よりも高い温度で圧延を行う高温圧延[23]や、上下のロールで異なる周速度を用いる異周速圧延[24]、上下のロールの角度を変えて配置するクロス圧延[25]などが集合組織の弱化に有効であることが報告されている。

もう一方の新たな合金開発のアプローチに関しては、Mgに特定の合金添加元素を添加することで底面集合組織が弱化し、板材全体での塑性異方性が低減されることによって成形性が向上するといったものである。これまでに、Mgに希土類元素(Rare earth; RE)を添加したMg-RE系合金や、MgにZnとCaを添加したMg-Zn-Ca系合金などが弱化された底面集合組織を有することが報告されている。特に、Mg-Zn-Ca合金は構成元素がいずれも比較的安価であるにも関わらず低い集合組織強度と良好な室温成形性を示すことから大きな期待が寄せられている合金である。

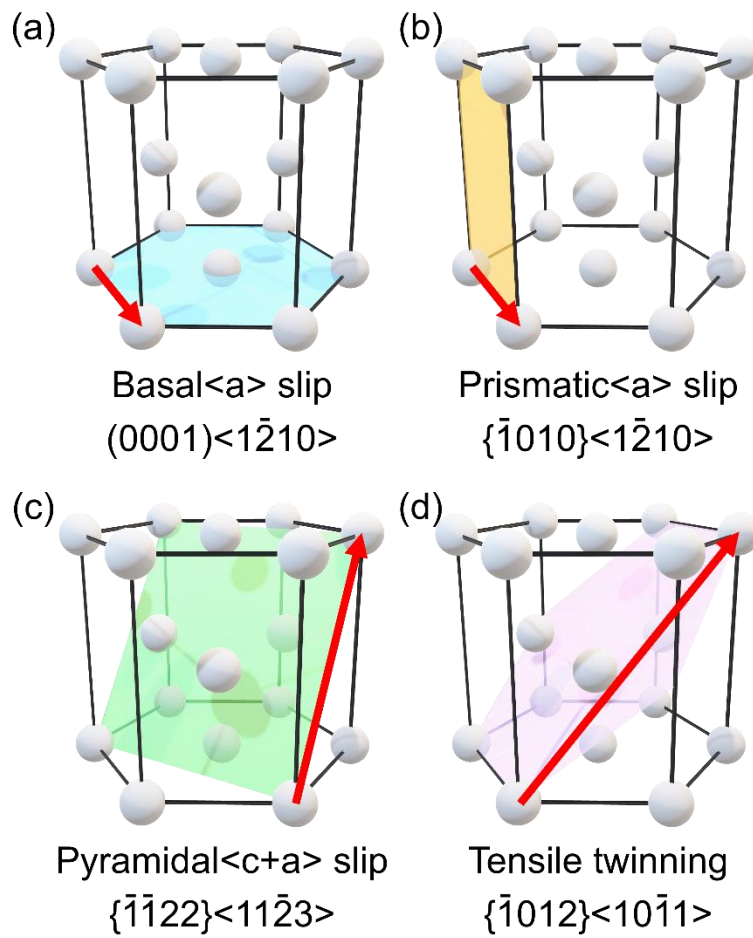


Fig. 1-2-2 Major slip and twinning systems in Mg.

### 1.3 粒界偏析と Solute-drag 効果

#### 1.3.1 粒界偏析

粒界偏析とは、その名の通り合金中で特定の元素が粒界に偏析する現象である。粒界は、材料全体に占める割合としてはごく僅かではあるものの、材料全体としての特性に非常に大きな影響を及ぼすことが知られている。例えば、低合金鋼の低温焼戻し中に生じる P や S などの不純物元素の粒界偏析は低温焼戻し脆性の原因となることが知られており、他に Ni 鋼材での S 偏析は粒界割れの原因となることが知られている [26]。一方で、Ni 基超合金ではクリープ強度向上のために粒界強化元素として C や B、Zr などが添加されることも多く [27]、粒界偏析は材料や状況によって材料特性の向上にも低下にも寄与すると考えられている。

粒界偏析はその空間的スケールが 1 原子層~数 nm と非常に小さく、長らく定量的な実験的観察が不可能であった。しかし、近年、3次元アトムプローブ等の先進的なマイクロ観察技術の発展により粒界の組成の正確な測定が可能となった [28]。これによって材料中の諸現象と粒界偏析の関係が実験的に明らかにされるとともに、それまでに培われてきた数値予測モデルによる予測の定量的な検証も可能となった。例えば、舟本らは Hillert の粒界相モデル [29] と熱力学データベース [30] を組み合わせて用いることで、材料内に存在する析出相の存在を考慮しつつ多元系の合金の粒界組成の定量予測が可能であることを示している [31]。このように、粒界偏析に関しては近年のマイクロ観察技術の発展に後押しされて実験および計算の両側面から活発な研究が行われている。

#### 1.3.2 Solute-drag 効果

粒界偏析に関わる材料中の現象の一つに Solute-drag 効果 [32] がある。これは、再結晶や粒成長等による粒界の移動に伴って粒界が偏析した溶質原子を引きずって移動し、この際に粒界が溶質から抵抗力を受ける現象である。Mg 合金に関しては、前節で述べた集合組織弱化のメカニズムの一つとして Solute-drag 効果が関係するものが提唱されている [33]。この説は Solute-drag 効果によって再結晶中に底面集合組織を形成する結晶粒の優先成長が抑制され、結果的に Mg 合金の強い底面集合組織が弱化されるというものである。この説に関して、Robson [34] は二元系合金における粒界偏析と Solute-drag 効果の理論解析で、集合組織弱化効果を有することで知られる RE 元素は、他の合金元素 (Al、Zn 等) に比べて強い Solute-drag 効果を生じることを示している。しかし、集合組織の弱化が見られる合金系のうちの多くを占めるのは Mg-Zn-Ca を始めとした 3 つ

以上の元素からなる多元系合金であり、それにもかかわらず多元系合金における Solute-drag 効果と集合組織弱化を詳細に調査した事例は存在しない。

#### 1.4 本論文の構成

HCP 構造に起因した Mg の強い塑性異方性は、Mg 合金の低い成形性をもたらす原因となっており、その成形性の改善は Mg 合金のさらなる普及を図る上で、避けては通れない喫緊の課題である。一方で、この異方性は、結晶配向を完全に制御することができれば、強度/延性バランスの所望の方向への自在な配分が可能になる等、構造材料としての新たな強みとなる可能性も秘めている。実際に、自然界においては、木材や生物の骨など材料特性の異方性をうまく活かし、材料全体として優れた特性を発現する例も多く存在する。また、CFRP を始めとした各種複合材料など、異方性を容易にコントロールできる材料においては、すでに利用に際して、その異方性を考慮した製品設計がなされている。これらを踏まえると、Mg 合金展伸材に関しても、その異方性を所望の形に制御することが可能であれば、材料としての価値の向上に大きく資することが予測される。このためには、Mg 合金における集合組織制御技術の高度化、およびそのための Mg 合金における集合組織発現メカニズムと成形性を始めとした各種力学特性の正確な理解が不可欠であると考えられる。これを踏まえて、本研究では以下に示す 3~5 章の研究を行った。2 章では以下の研究で用いた計算理論について説明する。3 章では実用合金である AZ31B の押出材の圧縮変形について、比較的成形性の低い室温から成形性が向上する高温の遷移域である準温間域 (~150 °C) における各すべり系、および引張双晶の活動度を調査した結果を示す。4 章では、Zn と Ca の共添加により高い成形性が発現することが知られている Mg-Zn-Ca 系合金について、Mg- $x$ Zn-0.1Ca (wt.%)合金の Zn 希薄域における Zn 添加量と成形性、力学特性の関係を解析することで Zn が成形性向上に対して果たす役目を調査した結果を示す。5 章では、Mg 合金展伸材の集合組織弱化的メカニズムの一つとして提唱されている溶質引きずり (Solute-drag) 効果に着目し、Mg-Zn-Ca 合金と Mg-Al-Zn(AZ 系)合金の Solute-drag 効果を評価することで、特定の合金元素の組み合わせが集合組織弱化的に寄与するメカニズムを明らかにするとともに、本計算に基づく易成形性 Mg 合金の新たな開発指針を提案する。最後に、6 章では 3~5 章で得られた結果に対するまとめを示す。

## 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.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>.
- [2] S. Yip, ed., *Handbook of Materials Modeling*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2005. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-3286-8>.
- [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(材料学シリーズ), 内田老鶴圃, 2011.  
<https://cir.nii.ac.jp/crid/1020282257117560834>.
- [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. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130282273130071040>.
- [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.  
<https://cir.nii.ac.jp/crid/1130282271776074112>.
- [6] J. Fish, T. Belytschko, 有限要素法, 丸善出版, 2008.  
<https://cir.nii.ac.jp/crid/1020000782057088256>.
- [7] 日本金属学会, 金属データブック, 改訂4版, 丸善, 2004.  
<https://ci.nii.ac.jp/ncid/BA65939210>.
- [8] H. Friedrich, S. Schumann, Research for a “new age of magnesium” in the automotive industry, *J. Mater. Process. Technol.* 117 (2001) 276–281.  
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00780-4](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00780-4).
- [9] S. Li, X. Yang, J. Hou, W. Du, A review on thermal conductivity of magnesium and its alloys, *J. Magnes. Alloy.* 8 (2020) 78–90.  
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.08.002>.
- [10] K. Sugimoto, High Damping Alloys-Fundamentals and Prospects, *Bull. Japan Inst. Met.* 14 (1975) 491–498. <https://doi.org/10.2320/material1962.14.491>.
- [11] T. Ito, Smelting/alloying/casting of magnesium, *J. Japan Inst. Light Met.* 59 (2009) 371–381. <https://doi.org/10.2464/jilm.59.371>.
- [12] S. Kamado, Kinds of magnesium alloys and their application, *J. Japan Inst. Light Met.* 60 (2010) 100–105. <https://doi.org/10.2464/jilm.60.100>.



- [13] 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.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.04.017>.
- [14] Y. Chino, K. Shimizu, M. Noda, K. Yoshida, H. Ueda, T. Ishikawa, M. Taguchi, K. Yamada, T. Horiya, H. Mori, Development of high-performance flame-retardant wrought magnesium alloys and evolution for application of the alloys to high-speed railway body, *Keikinzoku/Journal Japan Inst. Light Met.* 69 (2019) 22–29. <https://doi.org/10.2464/jilm.69.22>.
- [15] K. Yamada, Corrosion Properties and Coating of Magnesium Alloys, *J. Surf. Finish. Soc. Japan.* 71 (2020) 224–232. <https://doi.org/10.4139/sfj.71.224>.
- [16] T. Yabe, A New Energy Cycle Utilizing Solar Pumped Laser and Magnesium, *Rev. Laser Eng.* 38 (2010) 176–179. <https://doi.org/10.2184/lsej.38.176>.
- [17] A. Yamamoto, Biomedical Application of Biodegradable Magnesium Alloys, *J. Surf. Finish. Soc. Japan.* 62 (2011) 204–210.
- [18] I. Nakatsugawa, Y. Chino, Effect of area ratio on the galvanic corrosion of AZX611 magnesium alloy / A6N01 aluminum alloy joint, *Keikinzoku/Journal Japan Inst. Light Met.* 71 (2021) 82–88. <https://doi.org/10.2464/jilm.71.82>.
- [19] K. Nakata, Trends of Joining Technology and Dissimilar Materials Joining in Multi-Materials Manufacturing Concept, *J. Surf. Finish. Soc. Japan.* 72 (2021) 642–648. <https://doi.org/10.4139/sfj.72.642>.
- [20] 加藤雅治, 入門転位論, 7版, 裳華房, 2020.  
<https://ci.nii.ac.jp/ncid/BD04660936>.
- [21] J. Kaneko, M. Sugamata, Mechanical properties and formability of magnesium alloy sheets, *Keikinzoku/Journal Japan Inst. Light Met.* 54 (2004) 484–492.  
<https://doi.org/10.2464/jilm.54.484>.
- [22] Y. Chino, K. Kimura, M. Hakamada, M. Mabuchi, Mechanical anisotropy due to twinning in an extruded AZ31 Mg alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 485 (2008) 311–317.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.076>.
- [23] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.132>.

- [24] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.029>.
- [25] Y. Chino, K. Sassa, M. Mabuchi, Enhanced stretch formability of Mn-free AZ31 Mg alloy rolled by cross-roll rolling, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1821–1827. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3248-7>.
- [26] Y. Murakami, K. Ohnishi, Relationship between Temper Embrittlement and Hydrogen Embrittlement in Low-Alloy Steels, *Bull. Japan Inst. Met.* 20 (1981) 784–793. <https://doi.org/10.2320/materia1962.20.784>.
- [27] R.C. Reed, *The Superalloys*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511541285>.
- [28] A.S. Ebner, S. Jakob, H. Clemens, R. Pippan, V. Maier-Kiener, S. He, W. Ecker, D. Scheiber, V.I. Razumovskiy, Grain boundary segregation in Ni-base alloys: A combined atom probe tomography and first principles study, *Acta Mater.* 221 (2021) 117354. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117354>.
- [29] M. Hillert, *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511812781>.
- [30] 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. <https://ci.nii.ac.jp/ncid/BB18953155>.
- [31] M. Funamoto, Y. Matsuoka, Y. Tsukada, T. Koyama, Prediction of grain boundary chemistry in multicomponent alloys, *Sci. Technol. Adv. Mater. Methods.* 2 (2022) 322–333. <https://doi.org/10.1080/27660400.2022.2112915>.
- [32] J.W. Cahn, The impurity-drag effect in grain boundary motion, *Acta Metall.* 10 (1962) 789–798. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(62\)90092-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(62)90092-5).
- [33] 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. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43415-z>.
- [34] 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 Phys.*

Metall. Mater. Sci. 45 (2014) 3205–3212. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1950-1>.

## 2 章 計算理論

### 2.1 Visco-plastic self-consistent モデル

Mg は結晶単位での塑性異方性が非常に大きく [1]、多結晶体の塑性変形を計算する場合でも個々の結晶粒の方位を考慮することが必要となる。また、Mg で最も活動しやすい底面  $\langle a \rangle$  すべりに関しては独立なすべり系が 2 つしか存在せず、任意の塑性変形に必要な独立な変形モードの数である 5 を下回っている [2]。このため Mg の塑性変形においては底面  $\langle a \rangle$  すべり以外の複数のすべり系・双晶変形も活動し、Mg 合金の塑性変形挙動を正しく計算するには、これらを考慮する必要がある。また、これらの変形モードの活動に伴い、多結晶中では結晶粒の方位回転が生じる。この方位回転に関しても、個々の変形モードの分解せん断応力を変化させるため、加工硬化を始めとした変形中の動的な塑性変形挙動を正しく計算するためにはこれらを考慮する必要がある。上記のような背景を考えると、Mg 合金の塑性変形において考慮の必要がある事柄（複数の変形モードの活動、結晶方位の影響、変形モードの活動による方位回転）は多岐にわたり、正確な塑性変形挙動の再現のためには複雑な計算が必要となる。

このような背景もあり、EBSD などで観察した多結晶粒場自体に対して結晶粒の配置を考慮した計算（いわゆる、full-field な計算）を行うことは計算コストが高く、何らかの近似を利用したアプローチが取られることが多い [3]。このような多結晶体における結晶塑性シミュレーションの中で最も原始的なものは、それぞれ Taylor モデルと Sachs モデルであろう。それぞれ、個々の結晶粒のひずみと応力が試料全体の平均（媒質）と等しいとおく仮定に基づくモデルであり、それぞれその物理的な描像から結晶粒とその周囲の媒質との拘束が「軟らかい」場合と「硬い」場合の極限に対応する。現実の現象での応力、ひずみ分配はこの中間であり、結晶粒の方位などに依存して結晶粒の応力、ひずみのいずれも媒質とは異なった値を取る。本研究で用いる Visco-plastic Self-consistent (VPSC) モデルはこの部分に関して Eshelby の等価介在物理論を用いることで Taylor、Sachs モデルよりもより現実に近い結晶粒-媒質相互作用を記述している [4]。

#### 2.1.1 粘塑性構成式とセルフコンシステントモデル

VPSC の "VP" は Visco-plastic、つまり粘塑性を表す。これは、ある変形モードへの分

解せん断応力(Resolved shear stress; RSS)が臨界分解せん断応力(Critical resolved shear stress; CRSS)を超えたらその変形モードが活動するという塑性変形の微視的な振る舞いを、粘塑性型の式としてすべり速度に依存する形式で定式化していることに由来する。以下に VPSC における各結晶粒の偏差ひずみ速度  $\dot{\epsilon}_{ij}$  が従う構成式を示す[4-6]。

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \sum_S m_{ij}^S \dot{\gamma}^S = \dot{\gamma}_0 \sum_S m_{ij}^S \left( \frac{m_{kl}^S \sigma_{kl}}{\tau^S} \right)^n \quad (2-1-1)$$

ここで、 $m^S$  はすべり系  $S$  のすべり面法線ベクトル  $n_i^S$  とすべり方向ベクトル  $b_j^S$  を用いて  $m_{ij}^S = 0.5(n_i^S b_j^S + n_j^S b_i^S)$  で表されるシュミットテンソル、 $\dot{\gamma}^S$  はせん断速度、 $\dot{\gamma}_0$  は規格化定数、 $\sigma$  は偏差応力、 $\tau^S$  はしきい応力、 $n$  はひずみ速度感受性を表す指数である。この式は結晶粒全体での偏差ひずみ速度  $\dot{\epsilon}_{ij}$  が各変形モードの活動  $\dot{\gamma}^S$  に伴うひずみ速度の和として表されることを意味している。また、通常計算に用いる  $n \gg 1$  の条件では、各変形モードの活動  $\dot{\gamma}^S$  (せん断ひずみ速度) は変形モードの分解せん断応力が各変形モードのしきい応力  $\tau^S$  を上回ると急激に増大し、 $RSS > CRSS$  の場合に変形モードが活動するという挙動がひずみ速度に依存した形式で表現された式であることがわかる。

VPSC の後半部分、“SC”の部分は、Self consistent、つまり自己無撞着形式の定式化がなされていることに由来する。上で説明したとおり、VPSC モデルでは結晶粒とその周囲の媒質が異なった応力/ひずみを取ることを許容する。具体的には、VPSC モデルでは、結晶粒の形状を回転楕円体で近似することによって、媒質(平均場)と結晶粒のひずみ速度を Eshelby の等価介在物理論を用いて結びつける。ここで重要なのは、媒質のひずみが求めれば Eshelby の等価介在物理論に基づいた一連の手続きによって結晶粒中のひずみ速度が求まるという点である。しかし、媒質とは試料全体の平均を指し、媒質のひずみ速度は個々の結晶粒のひずみ速度の(体積率による重み付き)平均と一致する必要がある (Fig. 2-1-1 参照)。つまり、結晶粒のひずみ速度を求めるのに必要な媒質のひずみ速度は、結晶粒のひずみ速度から決定されるということになる。このような関係はセルフコンシステントと呼ばれ、VPSC シミュレーションでは収束計算を用いてこの関係を満たした条件で計算を行っている。

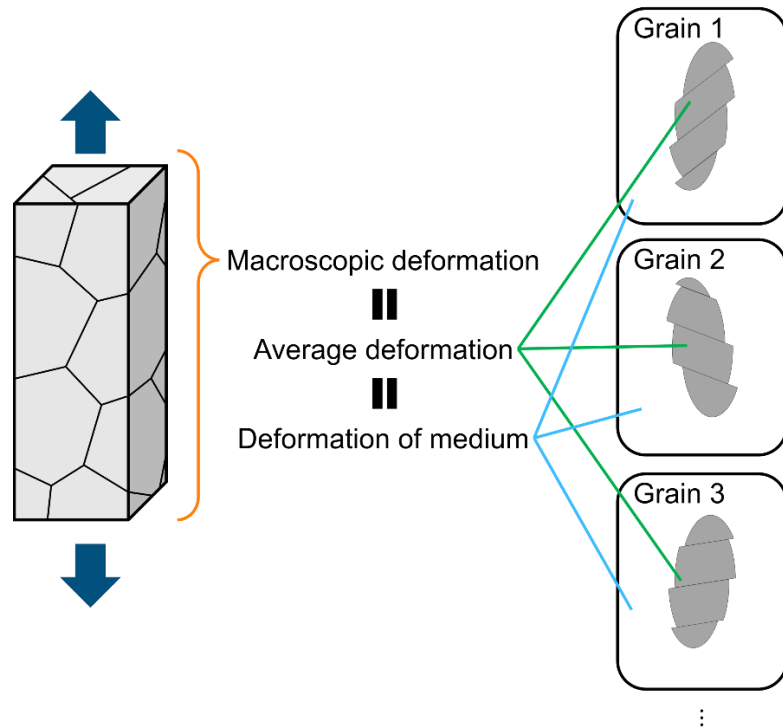


Fig. 2-1-1 Schematic illustration of self-consistent formulation.

### 2.1.2 変形モードとしきい応力

VPSC シミュレーションにおいて、各変形モードのしきい応力の記述には何種類かのとり方がある。その中で Mg に関する研究でよく用いられるのは以下の Voce 硬化型の形式である。

$$\tau^s = \tau_0^s + (\tau_1^s + \theta_1^s \Gamma) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\theta_0^s \Gamma}{\tau_1^s}\right) \right] \quad (2-1-2)$$

ここで、 $\Gamma$  は粒内に蓄積されたひずみ、 $\tau_0^s, \theta_0^s$ , および  $\theta_1^s$  はそれぞれ初期しきい応力、初期硬化率、および硬化率の飽和値であり、 $\tau_0^s + \tau_1^s$  は高ひずみ域での  $\tau^s(\Gamma)$  の接線の切片である (Fig. 2-1-2)。この式から明らかな通り、一つの変形モードの記述には4つのパラメータ ( $\tau_0^s, \tau_1^s, \theta_0^s, \theta_1^s$ ) が必要とされる。また、多くの VPSC シミュレーションを用いた Mg 合金の解析で解析対象とされる小～中程度の変形 (~30%) で主に活動する変形モードは底面<a>すべり、柱面<a>すべり、錐面<c+a>すべり、引張双晶の4つで

あり、これらのしきい応力の表現には合計で 16 ものパラメータが必要となる。しかし、このしきい応力は単結晶の CRSS から求まるものではなく、固溶強化、結晶粒微細化強化などの影響を含む材料固有の未知数である。このため、一般的にこれらのパラメータはシミュレーションの結果が実験データ（SS 曲線や双晶分率、集合組織等）を再現するように決定される。

従来、この過程は人の手による試行錯誤によって行われてきたが、上で述べたように、Mg 合金ではパラメータ数が 16 にものぼるため、パラメータの決定にかかる労力は非常に大きい。また、複数のパラメータの組がほぼ同一の変形曲線を再現する、といったパラメータの非唯一性の問題に起因して容易に作業員によるバイアスが入り込みやすいといった問題があり、実験データを元に変形モードなどの情報を得ることは容易ではない。

このため、本研究では最適化アルゴリズムの一種である Nelder-Mead 法[7]をもとにしたパラメータフィッティングの自動化手法を開発し、フィッティングにかかる労力を大幅に削減するとともに作業員由来のバイアスの除去を試みた。本手法の概略図を Fig. 2-1-3 に示す。この手法では、実験データ（圧縮曲線、引張曲線、双晶分率等）と対応する計算データとの誤差を表す評価関数  $J$  を Voce 硬化パラメータの関数として定義し、最適化アルゴリズムの一種である Nelder-Mead 法を用いて評価関数を最小化するパラメータの探索を行う。各解析で用いた評価関数  $J$  の定義は対応する章で説明する。

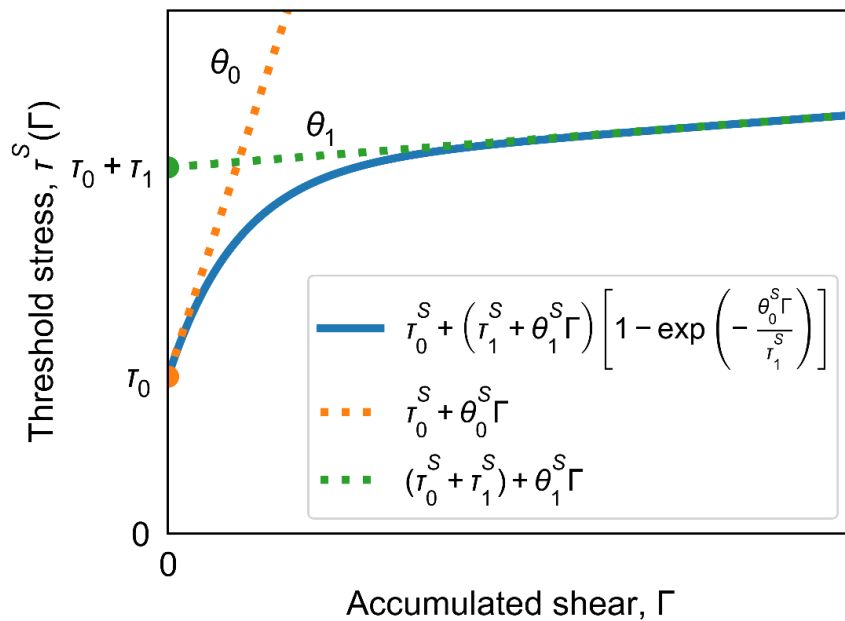


Fig. 2-1-2 Schematic illustration of Voce-hardening curve.

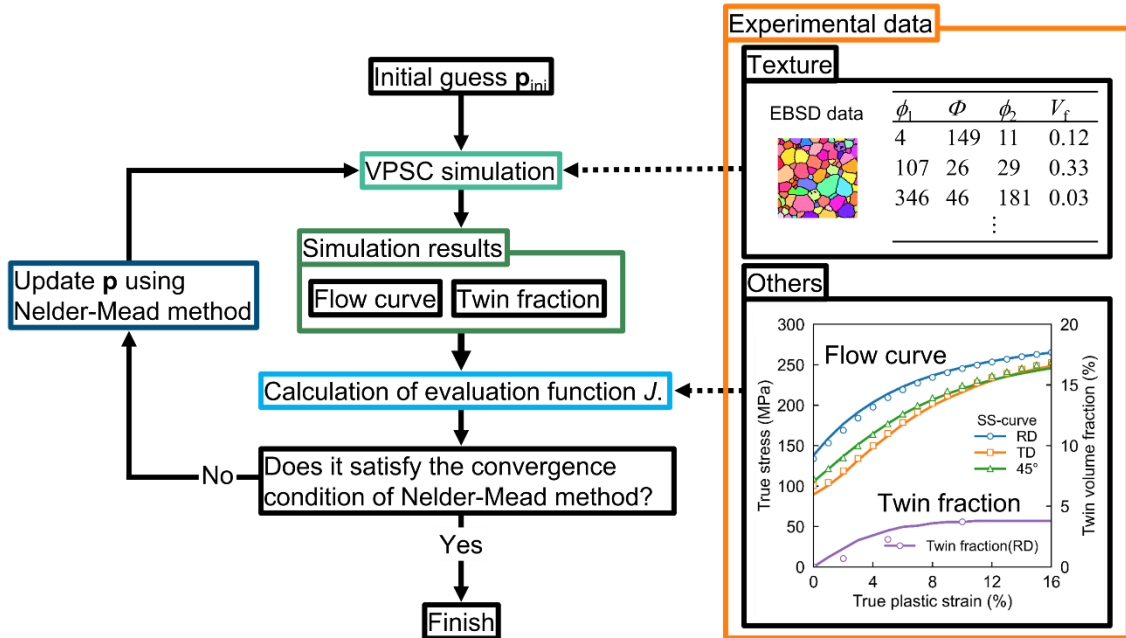


Fig. 2-1-3 Schematic illustration of parameter fitting process using Nelder-Mead method.



## 2.2 CALPHAD 法

多くの金属材料は複数の相(Phase)からなり、それらの間の相平衡(Phase equilibria)の正確な理解と予測は多くの金属材料の材料開発における共通の課題である。このようなか中で、CALPHAD (Calculation of phase diagram) 法[8,9]は材料中の相平衡、ひいては状態図を予測する手法として材料系研究者の間に広く受け入れられてきた。CALPHAD 法では様々な相のギブスエネルギーを組成や温度に依存した形式でデータベース化し、これに基づいて各種計算を行う。例えば、最も代表的な適用例である相平衡(状態図)の計算においては、CALPHAD 法に基づきデータベース化された各相のギブスエネルギーを用いて、各相のエネルギーを存在割合で重み付き平均して得られる系全体のエネルギーが最も小さくなるよう、各相の存在割合と組成が決定される(共通接線則 (Fig. 2-2-1))。CALPHAD 法の適用先は相平衡の計算のみにとどまらず、ギブスエネルギーを用いて記述できる各種現象(凝固、析出現象、比熱、拡散、粒界偏析)の計算に用いることができる。

CALPHAD 法においては、各相のギブスエネルギーは種々の実験データ(相平衡、比熱、生成エンタルピー等)を再現するように決定される。これまでに、実用上重要である合金系を中心に多くの系のギブスエネルギーがデータベース化されてきた。

近年においては、多くの市販ソフト(ThermoCalc、Pandata、CatCalc 等)が普及し、材料熱力学の専門家でなくとも CALPHAD 法を用いた計算が利用できるようになったことで、多くの材料系研究者に利用されている。また、最近ではいくつかの市販ソフトがプログラミングインターフェースを提供し始めたことにより、これまでに開発されてきたギブスエネルギーに基づく各種理論計算やシミュレーションを、有償の高精度な熱力学データベースと組み合わせて柔軟に利用できるようになった。

本研究では、ThermoCalc 社製 Mg 合金用熱力学データベース TCMG6[10]から HCP 相と液相のエネルギーを用い、熱力学計算ソフト ThermoCalc の Python インターフェースである TC-Python を通じて Python プログラム中で計算に利用することで、次項で説明する粒界偏析計算および次節で説明するフェーズフィールドシミュレーションを行った。

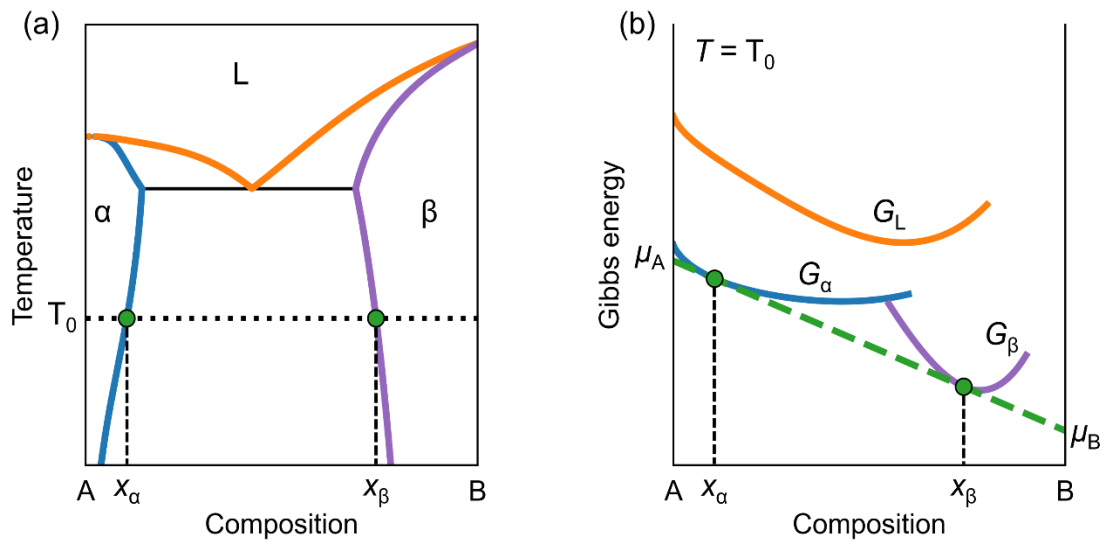


Fig. 2-2-1 Schematic representation of phase diagram (a) and common-tangent construction to the Gibbs energy curve (b) at temperature  $T_0$ .

### 2.2.1 Hillert の粒界相モデルによる粒界偏析計算

現在に至るまで、粒界偏析現象に関してはいくつかの計算モデルが提案されてきた。その多くが母相中の溶質原子の粒界への偏析によるエネルギー緩和を考慮し、エネルギー最小化条件を解くものである。このような手法の中で最も単純なものの一つに以下の McLean の式[11]が挙げられる。

$$X^{\text{gb}} \approx \frac{x^\alpha \exp(\Delta\varepsilon_x^{\text{gb}} / k_B T)}{1 + x^\alpha \exp(\Delta\varepsilon_x^{\text{gb}} / k_B T)} \quad (2-2-1)$$

ここで、 $X^{\text{gb}}$ 、 $x^\alpha$  はそれぞれ粒界、母相中での溶質濃度、 $\Delta\varepsilon_x^{\text{gb}}$  は溶質元素 1 原子あたりの粒界偏析エネルギー、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度である。この式は非常に単純でありながらも粒界偏析現象の重要な振る舞いをうまく再現できることが知られており、多くの研究に利用されている [12]。

他のアプローチとしては第一原理計算を用いたものが挙げられる。この手法では他の手法で考慮することが難しい粒界構造の影響を取り入れることができ、粒界構造との関係が重要とされるケース等で多く用いられている [13] 一方、比較的計算コストは高いとされており、対象とする問題や現象に応じて手法を使い分けることが重要である。

本研究で用いる Hillert の粒界相モデル [14] は体積分率一定条件下でのギブスエネルギー

ギーの最小化を基本的な考え方とした粒界偏析計算モデルである。この手法の利点は多元系の粒界偏析や粒界偏析の温度依存性を自然かつ高速（1回1s未満）に取り扱える点であり、また、熱力学データベースを使用した平衡計算と組み合わせれば、母相以外の相の存在をモデル内で自然に考慮して取り扱うことができる。以下では、Hillertの粒界相モデルの導出を行う。

Hillertの粒界相モデルでは、粒界を固有のギブスエネルギーと一定の厚みを有する均一な相（粒界相）とみなす。粒界相と母相のギブスエネルギーをそれぞれ $G_g$ と $G_m$ とすると、系の自由エネルギー $G$ は粒界体積分率 $f_g$ を用いて以下で表される。

$$G = G_g(\mathbf{x}_g)f_g + G_m(\mathbf{x}_m)(1 - f_g) + \lambda^T(\mathbf{c}_0 - \mathbf{x}_g f_g - \mathbf{x}_m(1 - f_g)) \quad (2-2-2)$$

ここで、 $\mathbf{x}_g$ 、 $\mathbf{x}_m$ はそれぞれ粒界相、母相の濃度ベクトルであり、 $N$ 元系の系について各相中の各成分の濃度 $c_i^p$ を用いて以下で表される。

$$\mathbf{x}_g = (c_1^{gb}, c_2^{gb}, \dots, c_{N-1}^{gb})^T \quad (2-2-3)$$

$$\mathbf{x}_m = (c_1^m, c_2^m, \dots, c_{N-1}^m)^T \quad (2-2-4)$$

また、 $\mathbf{c}_0$ は系の平均濃度である。また、 $\lambda \in \mathbb{R}^{N-1}$ はラグランジュの未定定数である。 $\mathbf{x}_g$ と $\mathbf{x}_m$ はエネルギー最小化条件を満たすように決定される。しかし、Hillertの粒界相モデルでは粒界の厚さを一定とみなすため、考えるべき条件は体積分率可変の条件下でのエネルギー最小化（共通接線則）ではなく、体積分率（ $f_g$ ）一定条件下でのエネルギー最小化となる。この条件により以下の式が得られ、

$$\frac{\partial G}{\partial \mathbf{x}_g} = \left( \frac{\partial G_g}{\partial \mathbf{x}_g} - \lambda \right) f_g = 0 \quad (2-2-5)$$

$$\frac{\partial G}{\partial \mathbf{x}_m} = \left( \frac{\partial G_m}{\partial \mathbf{x}_m} - \lambda \right) (1 - f_g) = 0 \quad (2-2-6)$$

$$\frac{\partial G}{\partial \lambda} = \mathbf{c}_0 - \mathbf{x}_g f_g - \mathbf{x}_m (1 - f_g) = 0 \quad (2-2-7)$$

更に整理して

$$\frac{\partial G_g}{\partial \mathbf{x}_g} = \frac{\partial G_m}{\partial \mathbf{x}_m} \quad (2-2-8)$$

$$\mathbf{c}_0 = \mathbf{x}_g f_g + \mathbf{x}_m (1 - f_g) \quad (2-2-9)$$

の関係が得られる。この関係を図に表すと Fig. 2-2-2 のようになり、通常の相平衡（共通接線則, Fig. 2-2-1）と対比して平行接線則と呼ばれている。

Eq. 2-2-8 の計算を行う上で重要となるのが、粒界相のエネルギーの選択である。粒界相は Hillert の粒界相モデルの計算を行う上で仮定される仮想の相であり、通常の熱力学データベースには含まれない。このため、何らかの方法で適切な粒界相のエネルギーを設定する必要がある。本研究では、いくつかの研究で高角のランダム粒界の粒界偏析に関する実験による観察結果を良い精度で再現することが報告されている、液相のエネルギーを粒界相のエネルギーとして代用する手法を採用した[15,16]。この選択方法は、高角のランダム粒界が液相と同様に多くの間隙を有する乱雑な構造を取っていることに基づくものであり、本研究における粒界偏析の計算結果は高角のランダム粒界を対象としたものとなる。

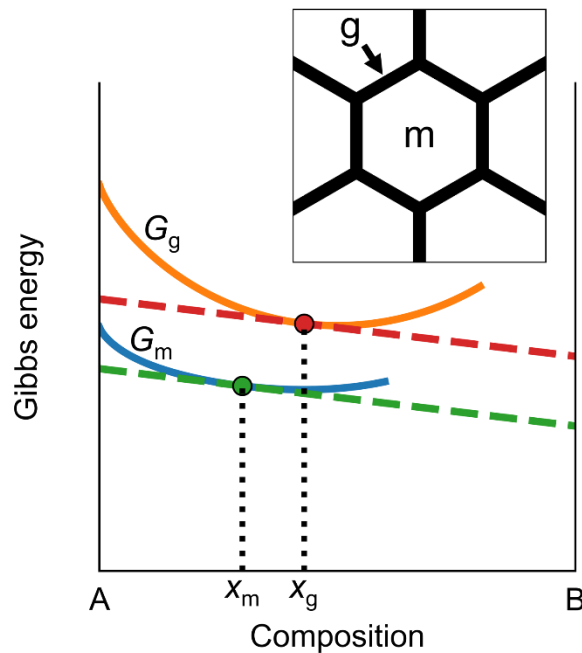


Fig. 2-2-2 Schematic illustration of parallel-tangent construction to the Gibbs energy curve.

### 2.2.2 共偏析指数

多成分系における粒界偏析では溶質間に相互作用が生じ、合金元素の組み合わせによって、ある元素の添加が他の元素の粒界組成を高めたり、逆に低めたりすることもある。このような多成分系における溶質-溶質相互作用が粒界組成に及ぼす影響を Hillert の粒界相モデルに基づいて定量的に評価する指標として、ここでは新たな指標「共偏析指数」を提案する。

共偏析指数  $m_{ij}$  の定義は以下の通りである。

$$m_{ij} = \frac{\partial x_g^i}{\partial x_m^j} \quad (2-2-10)$$

この式から明らかな通り、共偏析指数  $m_{ij}$  は粒界組成の母相組成による微分値であり、粒界偏析について溶質同士が正の相互作用を有する場合、つまり母相中の元素  $j$  濃度の増加によって粒界中の元素  $i$  濃度が増加する場合、 $m_{ij}$  は正の値を取る。また、この逆も成立し、負の相互作用を有する場合は負の値を取るため、 $m_{ij}$  の符号から相互作用

が正負のいずれであるかを、その絶対値の大きさで相互作用の大きさを評価することができる。ここで、 $x_g^i$ 、 $x_m^j$ はEq. 2-2-8の平行接線則の関係を満たすため、 $\mathbf{x}_g$ 、 $\mathbf{x}_m$ は以下の陰関数 $\mathcal{F}_i=0$ を満たすことになる。

$$\mathcal{F}_i(\mathbf{x}_m, \mathbf{x}_g) = \frac{\partial G_m}{\partial x_m^j}(\mathbf{x}_m) - \frac{\partial G_g}{\partial x_g^j}(\mathbf{x}_g) = 0 \quad (2-2-11)$$

ここで、 $\mathcal{F}_i$ に陰関数定理[17]を適用することで、

$$\begin{aligned} m_{ij} &= \frac{\partial x_g^i}{\partial x_m^j} \\ &= \frac{\partial g_i}{\partial x_m^j}(\mathbf{x}_m) \\ &= - \left( \frac{\partial \mathcal{F}_i}{\partial x_g^j}(\mathbf{x}_m, g(\mathbf{x}_m)) \right)^{-1} \frac{\partial \mathcal{F}_i}{\partial x_m^j}(\mathbf{x}_m, g(\mathbf{x}_m)) \\ &= \left( \frac{\partial G_g}{\partial x_g^i \partial x_g^j}(g(\mathbf{x}_m)) \right)^{-1} \frac{\partial G_m}{\partial x_m^i \partial x_m^j}(\mathbf{x}_m) \\ &= \mathbf{H}_g(g(\mathbf{x}_m))^{-1} \mathbf{H}_m(\mathbf{x}_m) \end{aligned} \quad (2-2-12)$$

として、母相と粒界相のギブスエネルギー関数のヘッセ行列から $m_{ij}$ を計算することができる。ただし、 $g$ は $\mathbf{x}_g = g(\mathbf{x}_m)$ を満たす関数、 $\mathbf{H}_g$ と $\mathbf{H}_m$ はそれぞれ粒界相、母相のギブスエネルギー関数のヘッセ行列である。

### 2.3 フェーズフィールド法

1 章でも述べたように、材料特性はその材料の組織に大きく左右される。このため、材料開発において材料組織の理解と予測は常に中心的な役割を果たしてきた。フェーズフィールド法[18-20]は材料組織のシミュレーション手法の一つで、材料組織の複雑な形状、トポロジーを陽に扱うことなく組織の時間発展を再現できることや、ギブスエネルギーという単一の枠組みで拡散、相変態、弾性相互作用、磁気相互作用、転位のすべりなど、広範な現象を記述することができるなどの利点により、多くの研究で利用されている。また、フェーズフィールド法はその計算アルゴリズムの関係上、Graphical processing unit (GPU)などを用いた並列計算との相性も良く、近年の機械学習ブームに後押しされた並列計算技術の発展の恩恵を余すことなく受けることができる点も、近年急速に利用が進んでいる理由の一つであると考えられる[21]。

フェーズフィールド法は時間および場所の関数として表された保存場（濃度等）と非保存場（相分率場や転位場等）それぞれに対し、以下の Cahn-Hilliard 方程式と Allen-Cahn 方程式を用いて組織場の時間発展の計算を行う[18-20]。

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot M \nabla \left( \frac{\delta G}{\delta c} \right) \quad (2-3-1)$$

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

ここで、 $G$  は系の全自由エネルギー、 $M$  は拡散モビリティ、 $L$  は緩和係数、 $\mathbf{r}$ 、 $t$  はそれぞれ、空間座標ベクトル、時間である。

系の全自由エネルギーには状態図を決定づける化学的自由エネルギー、秩序変数の空間勾配に伴って生じる勾配エネルギー、材料内の弾性ひずみにより生じる弾性ひずみエネルギーなど、様々な項を取り入れることができ、対象とする現象に応じて様々なモデルが考案されている。

本研究では、Cha らによって提案された二元系合金における Solute-drag 効果のフェーズフィールドモデル[22]を多成分系に拡張し、いくつかの Mg 合金の Solute drag の評価を行った。以下では本研究で用いたモデルについて説明する。

### 2.3.1 秩序変数

粒界偏析傾向を有する合金元素を含む合金では、粒界と溶質元素の間には引力が生じる。粒界が静止している状況では粒界の左右に存在する溶質から受ける力が釣り合うため、粒界が溶質元素から正味の力を受けない (Fig. 2-3-1 (a))。一方、粒界が移動している状況では、溶質元素は粒界に引きずられる形で粒界から遅れて移動するため、粒界周りの濃度プロファイルが粒界に対して左右非対称となる。このため、粒界が溶質元素から受ける引力の釣り合いが破れ、結果的に粒界には移動方向とは逆向きの力 (Solute-drag 力) が働くこととなる (Fig. 2-3-1 (b))。これを踏まえ、このモデルでは熱力学的に等価な 2 つの母相に挟まれた粒界が一定の速度で移動する場合の溶質濃度場の定常プロファイルを計算し、得られた定常濃度プロファイルを基に Solute-drag 効果の評価を行う。このために、本モデルでは秩序変数として粒界の右側と左側の母相を区別するフェーズフィールド変数  $\phi(\mathbf{r})$  と溶質濃度  $c_i(\mathbf{r})$  を採用する。通常、フェーズフィールド法ではフェーズフィールド変数  $\phi$  を用いて異なる相を区別する。しかし、本モデルでは  $\phi=0$  と  $\phi=1$  は粒界の左右の母相を指し、粒界はそれら 2 つの中間領域として定義される。粒界の局所体積分率  $h(\phi)$  は以下で表される。

$$h(\phi) = 4\phi(1-\phi) \quad (2-3-3)$$

この関数は  $\phi=0.5$  で最大値  $h(\phi)=1$  を取る関数である。また、粒界と母相の混合領域は合金系のフェーズフィールドモデルとして広く使用されている KKS モデル [23] に倣い、各相の溶媒を基準とした化学ポテンシャルが等しい、異なる溶質濃度 (相濃度) を有する相の混合として取り扱う。粒界相濃度、母相濃度をそれぞれ  $c_i^g$ 、 $c_i^m$  とした場合に局所濃度  $c$  との間に以下の関係が成立する。

$$\mathbf{c} = h(\phi)\mathbf{c}_g + (1-h(\phi))\mathbf{c}_m \quad (2-3-4)$$

ただし、 $\mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots, c_N)^T$ 、 $\mathbf{c}_g = (c_1^g, c_2^g, \dots, c_N^g)^T$ 、 $\mathbf{c}_m = (c_1^m, c_2^m, \dots, c_N^m)^T$  はそれぞれ局所濃度、粒界相濃度、母相濃度ベクトルを表す。



### 2.3.2 ギブスエネルギー

本モデルにおいて、系の全ギブスエネルギーは以下で表される。

$$G_{\text{sys}} = \int_{\mathbf{r}} \left[ G_{\text{chem}}(\mathbf{c}, \phi) + wp(\phi) + \frac{\kappa_{\phi}}{2} |\nabla \phi|^2 \right] d\mathbf{r} \quad (2-3-5)$$

ここで、 $G_{\text{chem}}(\mathbf{c}, \phi)$  はギブスエネルギー密度、 $p(\phi) = \phi^2(1-\phi)^2$  はダブルウェルポテンシャル、 $w$  はポテンシャル障壁の高さ、 $\kappa_{\phi}$  は  $\phi$  に対する勾配エネルギー係数である。ここで、ギブスエネルギー密度  $G_{\text{chem}}$  は以下で表される。

$$G_{\text{chem}}(\mathbf{c}, \phi) = h(\phi)G_{\text{g}}(\mathbf{c}_{\text{g}}) + (1-h(\phi))G_{\text{m}}(\mathbf{c}_{\text{m}}) \quad (2-3-6)$$

ただし、 $G_{\text{g}}$  と  $G_{\text{m}}$  はそれぞれ粒界相、母相のギブスエネルギー密度を表す。また、上で述べたように、このモデルでは異なる相の溶質濃度間に各相の溶媒を基準とした化学ポテンシャルが等しいという条件を課す。このため、 $\mathbf{c}_{\text{g}}$  と  $\mathbf{c}_{\text{m}}$  は以下の関係を満たす。

$$\tilde{\mu}_i \equiv \frac{\partial G_{\text{g}}(\mathbf{c}_{\text{g}})}{\partial c_{\text{g}}^i} = \frac{\partial G_{\text{m}}(\mathbf{c}_{\text{m}})}{\partial c_{\text{m}}^i} \quad (2-3-7)$$

これは Eq. 2-2-8 で表される Hillert の粒界相モデル[14]と同一の関係である。これに起因して、本モデルで静止した粒界に対して計算される粒界組成は 2.2.1 で説明した Hillert の粒界相モデルから得られる粒界組成と一致する。

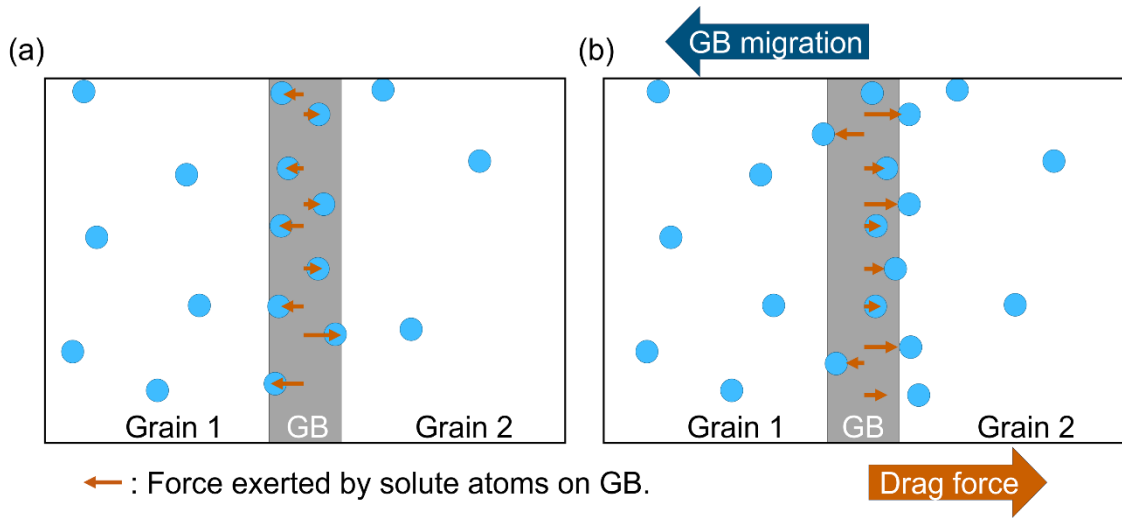


Fig. 2-3-1 Schematic illustration of GB and solute atoms around stationary GB (a) and migrating GB (b).

### 2.3.3 発展方程式と Solute-drag 評価

このモデルでは、無限に続く平面の粒界が粒界面と垂直な方向に一定速度  $V$  で移動する状況を考える。これに基づき、粒界とともに移動する座標系を考えることで、 $\phi$ 、 $c_i$  の発展方程式はそれぞれ Allen-Cahn、Cahn-Hilliard 方程式に移流項を加えた以下の式で表される [22]。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M_\phi \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta \phi} - V \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2-3-8)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_j \frac{\partial}{\partial x} \left( M_{ij} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c_j} \right) - V \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2-3-9)$$

ここで、 $M_\phi$  と  $M_{ij}$  はそれぞれフェーズフィールドモビリティと拡散モビリティである。拡散モビリティ  $M_{ij}$  は以下の式で表される [24,25]。

$$M_{ij} = \sum_k (\delta_{ik} - c_i^0)(\delta_{jk} - c_j^0) c_k^0 M_k^{\text{Mg}} \quad (2-3-10)$$

ただし、 $\delta_{ij}$  はクロネッカーのデルタ、 $c_i^0$  は成分  $i$  の合金組成、 $M_k^{\text{Mg}}$  は原子拡散モビリティである。また、本研究における計算対象は溶質濃度が数%程度の比較的希薄な Mg 合金であるため、原子拡散モビリティは  $M_k^{\text{Mg}}$  は以下の式で近似した。

$$M_k^{\text{Mg}} = \frac{D_k^{\text{Mg}}}{RT} \quad (2-3-11)$$

ただし、 $D_k^{\text{Mg}}$  は成分  $k$  の Mg 中における不純物、もしくは自己拡散係数であり、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。

Solute-drag 効果の評価は、Cha らによる評価手法[22]を基に行われた。定常状態では、Eq. 2-3-9 に粒界を一定速度  $V$  で動かすための仮想の熱力学的な力を追加で考慮して、以下の関係が成立する。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M_\phi \left\{ -\kappa_\phi \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial G_{\text{chem}}}{\partial \phi} + wp'(\phi) + f_v \right\} - V \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad (2-3-12)$$

ここで、 $f_v$  は粒界を一定速度  $V$  で動かすために必要な項であり、これに  $\partial \phi / \partial x$  を乗じて  $x$  で積分することで、一定速度  $V$  での粒界の移動に要する駆動力  $F_v$  が得られる。Eq. 2-3-12 の両辺に  $\partial \phi / \partial x$  を掛けて  $x$  で積分することで、以下の関係が得られる。

$$F_v = \frac{V}{M_\phi} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 dx + \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{\partial G_{\text{chem}}}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} dx \quad (2-3-13)$$

ここで、右辺第一項目は溶質元素の存在とは関係なく生じる抵抗力、右辺第二項目が Solute-drag 効果に対応する抵抗力となる。本研究では、モル体積  $V_m$  を用いて以下の式で表される Solute-drag 圧をもとに溶質間相互作用が Solute-drag におよぼす影響や Solute-drag と Mg の集合組織の間の関係について検討を行った。

$$P_d = \frac{1}{V_m} \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{\partial G_{\text{chem}}}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} dx \quad (2-3-14)$$

## 2.4 参考文献

- [1] 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.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.04.017>.
- [2] 加藤雅治, 入門転位論, 7版, 裳華房, 2020.  
<https://ci.nii.ac.jp/ncid/BD04660936>.
- [3] 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, *Zair. Soc. Mater. Sci. Japan.* 68 (2019) 818–824. <https://doi.org/10.2472/jsms.68.818>.
- [4] R.A. Lebensohn, C.N. Tome, A self-consistent anisotropic approach for the simulation of plastic deformation and texture development of polycrystals: Application to zirconium alloys, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 2611–2624.  
[https://doi.org/10.1016/0956-7151\(93\)90130-K](https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90130-K).
- [5] C.N. Tome, R.A. Lebensohn, U.F. Kocks, A model for texture development dominated by deformation twinning: Application to zirconium alloys, *Acta Metall. Mater.* 39 (1991) 2667–2680. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(91\)90083-D](https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90083-D).
- [6] B. Raeisinia, S.R. Agnew, A. Akhtar, Incorporation of solid solution alloying effects into polycrystal modeling of Mg alloys, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 42 (2011) 1418–1430. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0527-5>.
- [7] J.A. Nelder, R. Mead, A Simplex Method for Function Minimization, *Comput. J.* 7 (1965) 308–313. <https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308>.
- [8] 阿部太一, CALPHAD法による熱力学計算および解析, 内田老鶴圃, 2011.  
<https://ci.nii.ac.jp/ncid/BB06209165>.
- [9] 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. <https://ci.nii.ac.jp/ncid/BB18953155>.
- [10] Thermo-Calc Software TCMG Magnesium-based alloys database version 6,  
<https://thermocalc.com/products/databases/magnesium-based-alloys/>.

- [11] D. McLean, *Grain Boundary in Metals*, Oxford University Press, Oxford, 1957.
- [12] 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 Phys. Metall. Mater. Sci.* 45 (2014) 3205–3212. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1950-1>.
- [13] M. Yamaguchi, First-Principles Calculations of the Grain-Boundary Cohesive Energy, *J. Japan Inst. Met.* 72 (2008) 657–666. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.72.657>.
- [14] M. Hillert, *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511812781>.
- [15] M. Funamoto, Y. Matsuoka, Y. Tsukada, T. Koyama, Prediction of grain boundary chemistry in multicomponent alloys, *Sci. Technol. Adv. Mater. Methods.* 2 (2022) 322–333. <https://doi.org/10.1080/27660400.2022.2112915>.
- [16] H. Ohtani, M. Enoki, Thermodynamic study on grain boundary segregation, *Proc. 5th Int. Symp. Steel Sci.* (2017) 65–70.
- [17] S.G. Krantz, H.R. Parks, *The Implicit Function Theorem: History, Theory, and Applications*, Birkhäuser, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5981-1>.
- [18] 日本計算工学会, 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. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130282271776074112>.
- [19] 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. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130282273130071040>.
- [20] 敏幸小山, 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(材料学シリーズ), 内田老鶴圃, 2011. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1020282257117560834>.
- [21] A. Yamanaka, T. Aoki, S. Ogawa, T. Takaki, GPU-accelerated phase-field simulation of dendritic solidification in a binary alloy, *J. Cryst. Growth.* 318 (2011) 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.096>.
- [22] P.R. Cha, S.G. Kim, D.H. Yeon, J.K. Yoon, A phase field model for the solute drag on moving grain boundaries, *Acta Mater.* 50 (2002) 3817–3829. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00187-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00187-8).

- [23] S.G. Kim, W.T. Kim, T. Suzuki, Phase-field model for binary alloys, *Phys. Rev. E.* 60 (1999) 7186–7197. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.7186>.
- [24] L. Zhang, Q. Chen, CALPHAD-Type Modeling of Diffusion Kinetics in Multicomponent Alloys, in: *Handbook of Solid State Diffusion*. Vol. 1, Elsevier, 2017: pp. 321–362. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804287-8.00006-3>.
- [25] T. Wang, G. Sheng, Z.-K. Liu, L.-Q. Chen, Coarsening kinetics of  $\gamma'$  precipitates in the Ni–Al–Mo system, *Acta Mater.* 56 (2008) 5544–5551. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.07.024>.

## 3 章

# 塑性変形シミュレーションを活用した AZ31B 押出材の温間域での圧縮変形解析

### 3.1 緒言

Mg 合金はその軽量性に由来する高い比強度、比剛性や、優秀な熱伝導性、振動吸収性など、魅力的な特性を有しながらも、その低い成形性によって未だ利用範囲が限られている[1]。この低い成形性は Mg の HCP 構造中において、底面<a>すべりと非底面すべりの CRSS の差が大きく、室温では底面<a>すべり以外のすべり系が活動しづらいことに起因する[2]。一方で、250 °C程度の高温の条件では柱面<a>すべりや錐面<c+a>すべりの CRSS の低下に伴いこれらの非底面すべりが活動可能となり、成形性が向上することが知られている[1,3]。しかし、高温での加工は消費エネルギーや生産性の観点から不利であることに加え、150 °Cを超える高温では潤滑剤として通常の潤滑油を用いる事ができず、高温用の潤滑油が必要となるといった欠点も存在する。このため、工業的にはより低い温度域、例えば、通常の潤滑油が使用できる 100 °C~150 °Cの準温間域や、室温での加工が求められており、準温間域での加工に関する技術開発が活発に行われている[4]。このような比較的低温における加工においては、Mg 合金中の活動変形モード（すべり系、双晶変形）を材料の塑性変形挙動（加工硬化、破壊）と結びつけて正確に理解し、これに基づいた加工プロセス設計を行うことが肝要である。しかし、Mg 合金中の活動すべり系の定量的解析自体の難しさの問題もあり、準温間域での塑性変形中の活動変形モード、特に押出材の圧縮変形に関する解析例は、その工学的な重要度にもかかわらず、未だ存在しない。

これまでに、Mg 合金中の活動すべり系は Slip-trace 解析[5]や IGMA 解析[5]などのいくつかの実験的な手法によって解析されてきた。しかし、これらの方法は変形後の試験片の観察に基づくすべり系解析手法である。このため、方位回転や加工硬化により変形中に動的に変化する活動すべり系を評価するのは容易ではない。また、Mg 合金中のすべり系の活動は集合組織や粒径など、材料固有の条件を含んだ各種条件（温度、集合組織、粒径、合金組成、変形方向）に依存する複雑な現象であることが知られており、例えば単結晶における各すべり系の CRSS から計算機シミュレーションのみを用いてすべり系の活動を評価することは不可能である[6]。このような中で、VPSC シミュレ

ーションを用いて変形曲線などの実験データから活動変形モードの情報を得る変形モード解析アプローチは、実験データを元に材料固有の諸条件（集合組織、粒径、合金組成）の影響を取り入れることができ、変形中の動的な変形モード変化の解析も可能であり、Mg合金に関する解析でも積極的に利用されている[7-12]。

本研究では、展伸材として最も広く実用されているMg合金であるAZ31Bの押出材に関し、室温、100℃、150℃で圧縮試験を行い、得られた実験データを基にVPSCシミュレーションを用いて活動すべり系解析を行う。これにより、AZ31B押出材の準温間域における圧縮変形について、圧縮温度と圧縮方向のそれぞれが活動すべり系に及ぼす影響を定量的に明らかとする。また、本研究では、VPSCモデル中に含まれないいくつかの現象（動的再結晶、粒界すべり）について実験的に塑性変形、およびVPSCによるすべり系解析に及ぼす影響を確認するとともに、限られた実験データからVPSCシミュレーションを用いてすべり系解析を行う際の解析結果の信頼性の定量的な評価についても検討する。



## 3.2 実験・計算方法

### 3.2.1 実験方法・材料

AZ31B(Mg-3.0mass%Al-0.9mass%Zn-0.3mass%Mn) 合金押出材について、ED (Extrusion direction)、TD (Transverse direction)、ND (Normal direction) が各面に向くように一辺 3 mm の立方体上の試料を切り出し、圧縮試験片を作製した。作製した試料に対し、室温、100 °C、150 °C で圧縮試験を実施した。この際、圧縮方向は ED、TD、ND の 3 方向について行い、圧縮速度は 1 mm/min とした。また、試料と試験装置間の摩擦の軽減のために潤滑剤として機械油を使用し、圧縮試験の停止条件は試験機ロードセルの耐荷重を元に判断した。

圧縮前後の組織観察は JEOL 製走査型電子顕微鏡 (JSM-IT500) を用いて電子線後方散乱回折 (Electron backscatter diffraction; EBSD) 測定によって行った。EBSD データは EBSD パターン自動収集・分析ソフトウェア (OIM Analysis 7.0) によって解析し、逆極点図 (Inverse pole figure map; IPF) マップによる圧縮変形前後の組織と集合組織の評価や双晶面積率の測定、局所方位差 (Kernel average misorientation; KAM) マップによる動的再結晶の有無の確認を実施した。

### 3.2.2 計算方法

本研究では、Lebensohn と Tome によって開発されたプログラム[13]を用い、2 章で説明した VPSC シミュレーションを用いたすべり系・双晶変形解析を行った。VPSC シミュレーションを利用して塑性変形シミュレーションを行うためには初期集合組織と各すべり系の Voce 硬化パラメータセット ( $\tau_0^s, \tau_1^s, \theta_0^s, \theta_1^s$ ) が必要である。今回、初期結晶方位情報には EBSD 観察によって得られた変形前試料の集合組織情報を用いた。また、Voce 硬化パラメータに関しては、ED、TD、および ND の圧縮曲線の実験データを元に以下の評価関数を定義し、Nelder-Mead 法を用いて各圧縮温度それぞれにおける最適値 (評価関数を最小化するパラメータセット) を探索した。

$$J(\mathbf{p}) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} \left\{ \left( \sigma_{\text{ED}}^{\text{sim}}(\mathbf{p}, \varepsilon_i) - \sigma_{\text{ED}}^{\text{exp}}(\varepsilon_i) \right)^2 + \left( \sigma_{\text{TD}}^{\text{sim}}(\mathbf{p}, \varepsilon_i) - \sigma_{\text{TD}}^{\text{exp}}(\varepsilon_i) \right)^2 + \left( \sigma_{\text{ND}}^{\text{sim}}(\mathbf{p}, \varepsilon_i) - \sigma_{\text{ND}}^{\text{exp}}(\varepsilon_i) \right)^2 \right\} \quad (3-2-1)$$

ここで、 $p$  は Voce 硬化パラメータ、 $\sigma^{\text{sim}}$  と  $\sigma^{\text{exp}}$  はそれぞれ応力の計算値と実験値、 $\varepsilon_i$  は  $i$  番目の計算ステップにおけるひずみである。また、 $\sigma$  と  $f$  の下付き文字は引張方向を表す。推定の際は、本計算で考慮する 4 つの変形モード（底面<a>すべり、柱面<a>すべり、錐面<c+a>すべり、引張双晶）それぞれに対する 4 つのパラメータ、つまり合計 16 のパラメータを同時に推定した。これに基づき、Eq. 3-2-1 中の  $\mathbf{p}$  は以下のように表される。

$$\mathbf{p} = \left[ \tau_0^{\text{bas}}, \tau_1^{\text{bas}}, \theta_0^{\text{bas}}, \theta_1^{\text{bas}}, \tau_0^{\text{pri}}, \tau_1^{\text{pri}}, \theta_0^{\text{pri}}, \theta_1^{\text{pri}}, \tau_0^{\text{pyr}}, \tau_1^{\text{pyr}}, \theta_0^{\text{pyr}}, \theta_1^{\text{pyr}}, \tau_0^{\text{ttw}}, \tau_1^{\text{ttw}}, \theta_0^{\text{ttw}}, \theta_1^{\text{ttw}} \right]^T \quad (3-2-2)$$

また、パラメータの一意性と解析結果の信頼性の評価のため、ネルダーミード法の初期推定値を AZ31 の常温での文献値[14]から乱数を用いて  $\pm 50\%$  の範囲で変更し、各温度で 32 回の推定を行った。

### 3.3 結果

#### 3.3.1 変形前組織と圧縮曲線

Fig. 3-3-1 に圧縮変形前の試験片の組織と集合組織を示す。測定された EBSD データから計算された平均結晶粒径は  $46.9 \mu\text{m}$  であり、比較的粗大な結晶粒からなる完全再結晶組織であることが確認された。集合組織については、HCP 構造の  $\{0002\}$  面が押出材の ED 方向と垂直な TD-ND 面に分布する典型的な Mg 押出材の集合組織[15]を有することが確認された。

Fig. 3-3-2 (a) ~ (c) に、今回行った室温、 $100^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ での圧縮試験から得られた圧縮曲線を、圧縮方向ごとに分けて示す。いずれの圧縮方向においても、圧縮温度の増加に伴って流動応力が低下することが確認できる。また、各圧縮方向間での違いについては、TD および ND への圧縮 (Fig. 3-3-2 (b), (c)) については、いずれも降伏後、比較的緩やかに加工硬化するのに対し、ED への圧縮 (Fig. 3-3-2 (a)) では、降伏後しばらくの間顕著な加工効果を伴わずに圧縮変形が進行し、圧縮ひずみが 8% 付近を超えた段階で急激に加工硬化が進展する。このような圧縮方向による加工硬化挙動の違いは Chino らによるもの[15]を始め多くの研究で報告されており、Mg 合金押出材特有の集合組織に起因した引張双晶の形成によるものであると考えられている。なお、今回行った圧縮試験のいずれの条件においても圧縮後試験片の形状はほぼ直方体形状を保持しており、顕著なバルジングは認められなかった。このため、今回の条件においては変形は均一変形とみなすことができると考えられる。

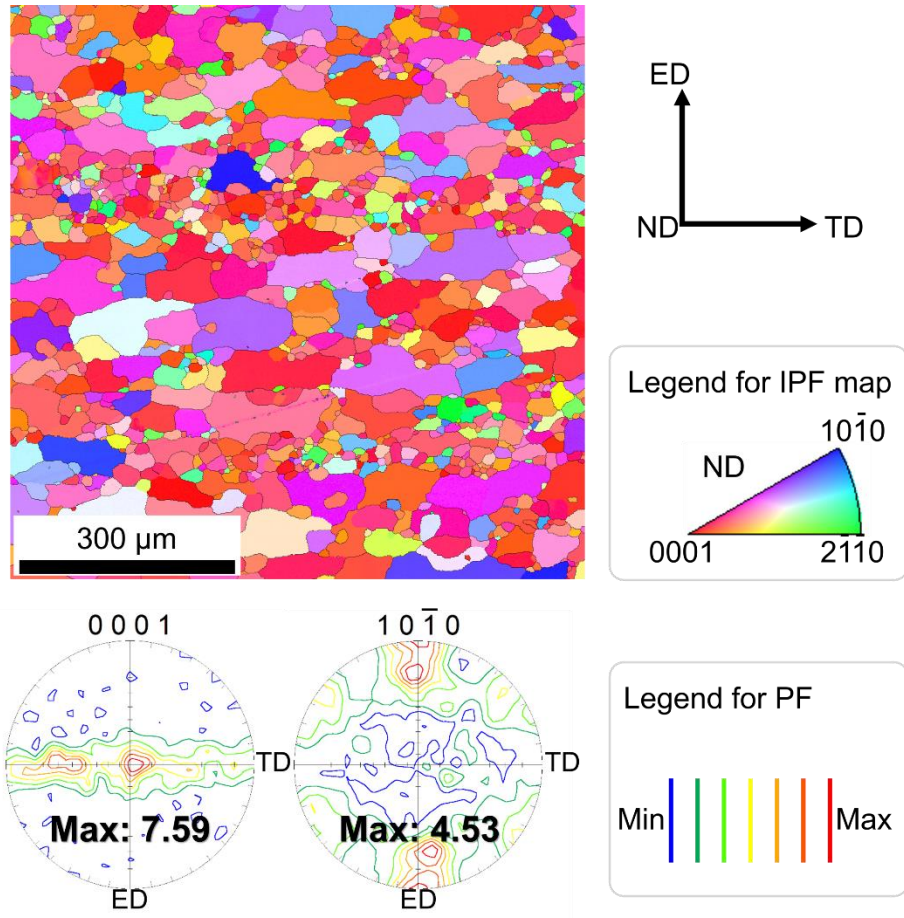


Fig. 3-3-1 EBSD inverse pole figure map and pole figures of AZ31B sample.

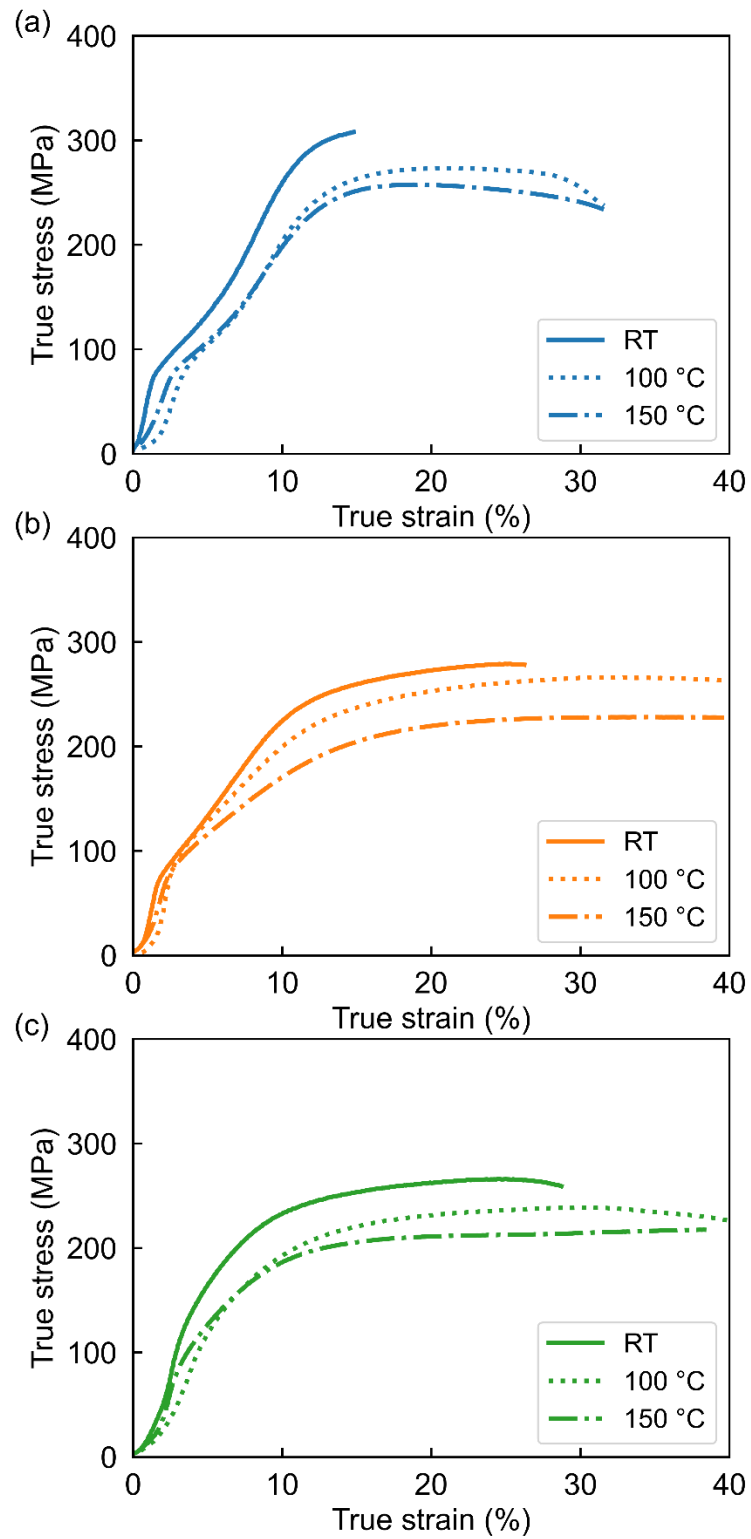


Fig. 3-3-2 The measured stress-strain curves of AZ31B sample compressed along (a) ED, (b) TD and (c) ND at RT, 100 °C and 150 °C.

### 3.3.2 変形後組織の観察

2章で説明したように、VPSC シミュレーションでは、各すべり系と引張双晶の活動による結晶方位の回転と各変形モードの加工硬化を考慮して塑性変形の過程が計算される。このため、圧縮変形中に動的再結晶が生じ、新たな結晶粒が生じた場合、VPSC シミュレーションの計算の仮定と乖離が生じるため、すべり系解析結果に悪影響を及ぼす可能性がある。そこで、本研究では今回扱った条件の中で動的再結晶と粒界すべりが最も生じやすいと考えられる 150 °Cでの圧縮について、両現象の実験的確認を行った。まず、動的再結晶については、150 °Cでの圧縮後試験片の EBSD 観察を行い、KAM マップにより蓄積ひずみを確認することで動的再結晶粒の有無を調査した。Fig. 3-3-3 に 150 °Cでの圧縮後の試料の IPF マップと KAM マップを示す。なお、ED、TD、ND の圧縮試験片の組織観察時におけるひずみはそれぞれ 31 %、39 %、38 %である。Fig. 3-3-3 (d-f)に示された KAM マップより、いずれの条件においてもほぼ全域で 1 ° 以上の値を有しており、組織の大半を多くのひずみが蓄積された変形粒が占めていることがわかる。今回動的再結晶粒の確認を行った 150 °C圧縮の条件は本研究で取り扱った中で最も圧縮温度が高く、動的再結晶が生じやすい条件である。このため、本研究で取り扱った他の条件（室温、100 °C）についても、動的再結晶は生じていないと結論づけることができる。

Mg は他の多くの金属材料に比べても比較的低温から粒界すべりが生じることが報告されている[16,17]。粒界すべりについても VPSC シミュレーションで考慮されない塑性変形メカニズムである。このため、顕著な粒界すべりが生じる場合も VPSC シミュレーションの計算上の仮定からの乖離が生じ、解析上の問題となることが懸念される。本研究では、高加速電圧 EBSD によるスキャンを用いた試料表面へのマーキング手法[18]を用いて圧縮前試料の表面に直線上のマーキングを施し、圧縮変形後のマーキング線に粒界付近でのずれが生じているかどうかを確認することで、粒界すべりの有無の確認を行った。マーキングには加速電圧 29 kV の電子線による EBSD スキャンを用い、観察対象は 150 °Cで ND に 13.6 %圧縮した試料とした。Fig. 3-3-4 に変形後試験片の表面 SEM 像、および同じ表面 SEM 像にマーキング線をハイライト表示した写真を示す。Fig. 3-3-4 (b)より、圧縮試験前に施したマーキング線は個々の結晶粒の圧縮変形量の違いによって粒界で屈曲することはあるもののいずれの粒界でも連続しており、不連続な点は見受けられない。このため、粒界すべりに関しても今回の解析では無視できるものと考えられる。Mg 合金において粒界すべりの生じやすさは粒径に依存し、粒径が小さい条

件ほど粒界すべりが生じやすいとされている[16]。例えば、粒径 8  $\mu\text{m}$  の微細粒試料では室温でも粒界すべりが生じることが報告されている[17]。これに対し、今回用いた試料の粒径は 46.9  $\mu\text{m}$  と比較的粗大であり、このために粒界すべりがほぼ生じなかったと考えられる。粒界すべりに関しても動的再結晶と同じく、高温ほど生じやすい現象であるため、本研究で取り扱った他の条件（室温、100  $^{\circ}\text{C}$ ）についても、顕著な粒界すべりは生じていないと結論づけることができる。

以上の検証により、VPSC シミュレーションを用いた解析に悪影響を及ぼす可能性のある動的再結晶、粒界すべりの影響は、今回対象とした準温間域における AZ31B 押出材の圧縮変形においては無視できることが明らかとなった。このため、この条件においては、転位のすべりと双晶変形の 2 つが主要な変形メカニズムであると考えられる。本研究では、これらの検証結果に加えて過去の VPSC シミュレーションによる Mg 合金の変形解析事例[6,7,9,14,19]を参考にして底面 $\langle a \rangle$ すべり、柱面 $\langle a \rangle$ すべり、錐面 $\langle c+a \rangle$ すべり、引張双晶の 4 つの変形モードを考慮して VPSC シミュレーションによる変形モード解析を行った。

変形曲線などの実験データに基づく Voce 硬化パラメータの決定に関して、用いる実験データの種類や量が十分でない場合や、決定の必要のあるパラメータの数が多い場合などでは、実験データから Voce 硬化パラメータが一意に決定できない場合があることが報告されている[11]。VPSC シミュレーションでは Voce 硬化パラメータから決定されるしきい応力に基づいて各変形モードの活動による塑性変形が計算されるため、Voce 硬化パラメータが正しく決定できない場合、活動変形モードを始めとした解析結果の信頼性に疑問が生じることとなる。このような背景を踏まえ、従来の研究では、Voce 硬化パラメータの決定の際に複数種類の実験データを利用するといった対策や、VPSC シミュレーションが Voce 硬化パラメータの決定に用いていない実験データを再現することを確認し、計算結果の妥当性の検証を行う、といった対策が取られてきた。本研究では、これらの背景を踏まえ VPSC シミュレーションにより Voce 硬化パラメータの決定に用いない実験データを再現することを確認することで、計算結果の妥当性を検証した。また、本研究ではこれに加え、Nelder-Mead 法によるパラメータフィティングの探索初期値を様々に変えた 32 回のパラメータ推定を実施し、得られるパラメータを比較することで Voce 硬化パラメータの一意性とこれに起因する解析結果の信頼性の評価を試みた。以下の結果・考察の節では、得られた複数のパラメータセットから圧縮温度ごとに一つ代表値を選び、解析を行った結果を示す。この際、代表値となるパラメータセット

は、VPSC シミュレーションによる解析結果（しきい応力、変形モード）が最も複数回の解析結果の平均に近いものを選択した。複数回のパラメータ推定における Voce 硬化パラメータのばらつきと、それによる変形モード解析結果への影響については、3.4.3 項で詳しく述べる。

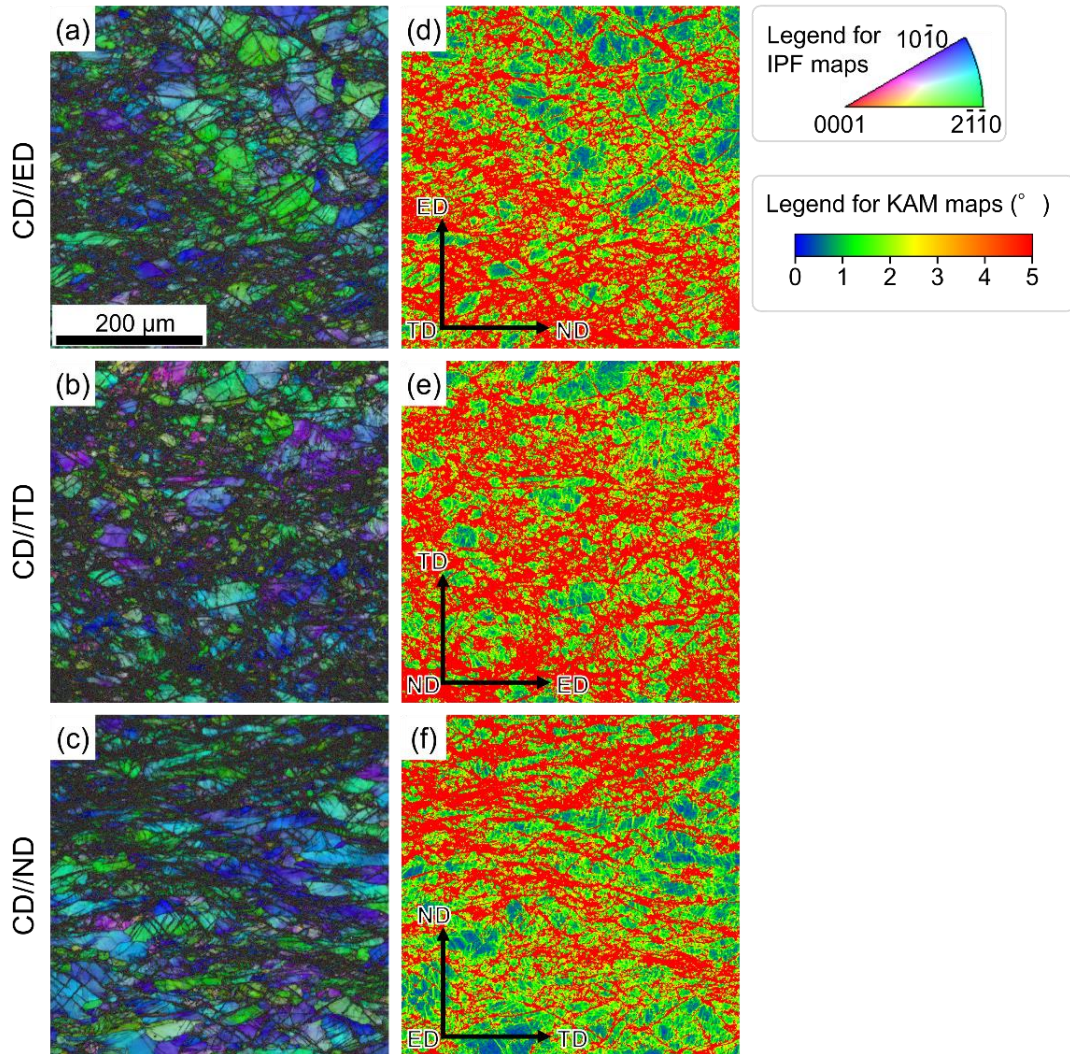


Fig. 3-3-3 EBSD inverse pole figure maps (a-c) and KAM maps (d-f) obtained from AZ31B sample compressed along (a,d) ED, (b, e) TD and (c, f) ND at 150 °C.



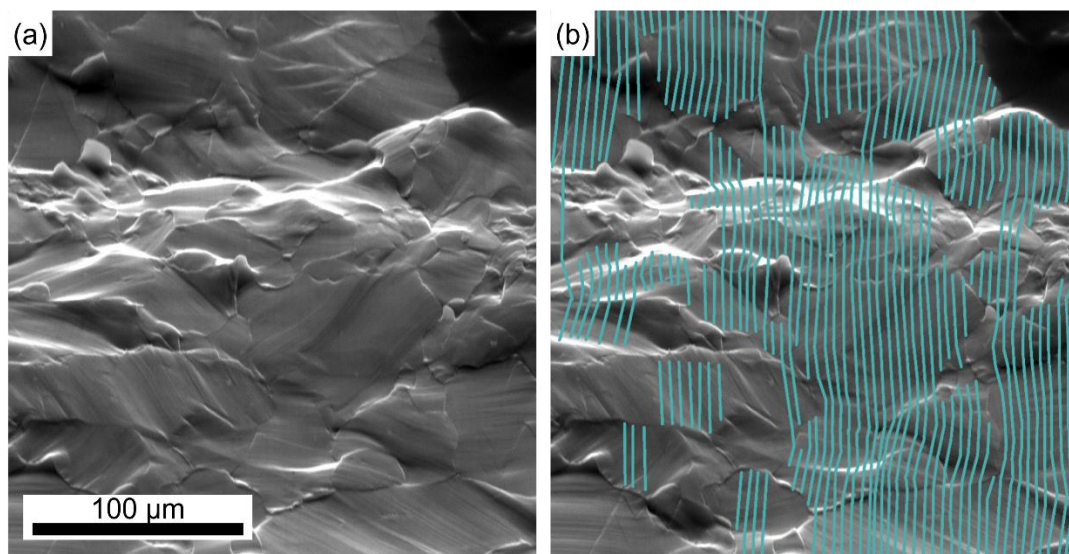


Fig. 3-3-4 Surface image of the AZ31B sample compressed by 13.6% along ND (a) and the same image with highlighted surface marking.

### 3.3.3 VPSC シミュレーションと計算結果の妥当性の検証

Table 3-3-1 にパラメータフィッティングによって得られた各温度における Voce 硬化パラメータを、Fig. 3-3-5 にこのパラメータを用いて計算された圧縮曲線、引張双晶分率曲線と、それに対応する実験データを示す。なお、引張双晶分率の実験データに関しては、別に EBSD 観察を行い、圧縮前後での EBSD 観察結果を比較する事により算出している。また、Fig. 3-3-5 において各温度でフィッティング対象としたひずみ域（室温: 0~12 %、100 °C: 0~20 %、150 °C: 0~15 %）は、クラックの形成などによる均一変形からのずれや顕著な動的回復の影響が無視できると考えられる範囲を圧縮曲線をもとに判断して選択した。いずれの温度、圧縮方向に関しても、VPSC モデルによって計算された圧縮曲線と実験結果はよく対応していることが確認できる。また、今回パラメータフィッティングには用いていない引張双晶分率に関してもシミュレーション結果と実験結果の間に大きな乖離は確認されなかった。

今回の解析において、圧縮曲線はフィッティング対象の値であるため、VPSC シミュレーションによる計算結果が実際の試料中で生じる物理現象を正しく再現していることを確認するためには、圧縮曲線以外の指標を用いて計算結果が実験結果を再現することを確認する必要がある。一つは Fig. 3-3-5 に示した引張双晶分率であるが、本研究で

はこれに加え、いくつかの研究で VPSC のパラメータフィッティングにおける重要性が示されている変形軸方向と垂直なひずみの比[20]、および VPSC シミュレーションの妥当性の検証のために比較されることの多い集合組織[11,12,21]の2つについて、実験結果と計算結果の比較を行った。

Fig. 3-3-6 に圧縮軸に垂直な方向へのひずみに関する VPSC シミュレーションの結果と実験結果の比較を示す。なお、今回圧縮方向に垂直なひずみの実験データは圧縮試験後の試料の寸法測定の結果から得られたものを示している。Fig. 3-3-6 より、いずれの温度においても圧縮方向が TD、ND の場合は圧縮方向に垂直な 2 方向の間でのひずみに比較的大きな差があり、一貫して ED へのひずみが他の方向へのひずみに比べて小さいことが確認できる。一方、圧縮方向が ED の場合は圧縮方向に垂直な TD、ND の間でのひずみに大きな差は生じず、両者は比較的近い値を有することが確認できる。このような挙動の違いは、今回用いた AZ31B 押出材試料の集合組織に起因するものと考えられる。今回用いた試料は Fig. 3-3-1 に示したとおり、HCP 構造の(0001)面が ED と垂直な方向に配向した、Mg 合金押出材特有の集合組織を呈している。これにより、圧縮方向が TD、ND の場合は底面<a>すべりによる変形が難しい ED への変形量が相対的に少なくなり、圧縮方向が ED の場合は TD、ND 間のひずみ量の差が比較的小さくなったと考えられる。また、これらの傾向は圧縮温度に大きな影響を受けず、計算結果は上記の傾向を含めて実験結果を比較的よく再現している。このため、今回得られたパラメータにより集合組織の影響を含めた AZ31B 試料の塑性変形挙動が正しく再現されていることが確認された。

Fig. 3-3-7 には集合組織に関する VPSC シミュレーションと実験結果の比較を示す。比較対象は 100 °C の条件とし、ED、TD、ND にそれぞれ 4.2、4.0 および 4.1 % 圧縮した試験片を EBSD により観察して得た集合組織と VPSC シミュレーションによって各方向 4.0 % の圧縮時点での集合組織を計算して得られた結果を比較した。実験、計算のいずれにおいても、4.0 % 程度の圧縮時点で(0001)極点図に圧縮方向に近い成分が増加していることが確認できる。これについては、主に引張双晶の形成によるものと考えられる。引張双晶は、HCP の(0001)面に引張の応力、またはそれに垂直な方向に圧縮の応力が負荷された際に生じ、HCP 構造の c 軸が約 86 ° 回転して圧縮応力方向に近い方向を向く。このため、今回の確認された集合組織変化は引張双晶の活動によって期待される集合組織変化と一致する。また、同じひずみ量で観察した引張双晶分率 (Fig. 3-3-2) は、ED、TD、ND の圧縮方向それぞれで 39.1 %、19.4 %、8.6 % と比較

的多く、これらはこのひずみ域において引張双晶の形成が集合組織変化の主要因となっていることを表している。また、以上で説明した傾向は実験と計算の双方で一貫しており、VPSC シミュレーションによる計算は圧縮中の集合組織変化に関しても高い精度で再現できていることが確認された。

以上の検証により、本解析で得られた Voce 硬化パラメータを用いた VPSC シミュレーションにより、フィッティング対象である圧縮曲線に加え、圧縮方向に垂直なひずみ、集合組織、引張双晶分率の実験結果が精度よく再現されることが明らかとなった。このため、少なくとも本研究で解析の対象とする範囲では、得られたパラメータを用いた計算結果は一定の妥当性を有したものであると言える。

得られた Voce 硬化パラメータ (Table 1) から計算したしきい応力 (Eq. 2-1-2) を Fig. 3-3-8 に示す。2章で説明したとおり、しきい応力は VPSC モデル中で各変形モードの活動に必要な分解せん断応力を表しており、その意味では各変形モードの Critical resolved shear stress (CRSS) と似た意味を有している。しかし、しきい応力は各変形モードのひずみ硬化挙動を粒内のせん断ひずみの総量( $\Gamma$ )の関数として表しており、また、無ひずみ状態( $\Gamma=0$ )の場合においても、しきい応力は結晶粒微細化強化の影響を含んだ実効的な値であるため、単結晶を用いて測定した各変形モードの CRSS とは一致しない[6]。実際に、Fig. 3-3-8 に示された各変形モードのしきい応力の大小関係は一般的な Mg 合金における CRSS の大小関係(底面 $\langle a \rangle$ すべり  $\approx$  引張双晶  $<$  柱面 $\langle a \rangle$ すべり  $<$  錐面 $\langle c+a \rangle$ すべり) [3]と一致するものの、無ひずみ状態のしきい応力に対応する  $\tau_0$  は単結晶を用いた実験で測定された各変形モードの CRSS[22-24]に比べて高い値を有している。

Table 3-3-1 The obtained Voce-hardening parameters of AZ31B extruded plate at different temperatures.

Temperature	Deformation Mode	Voce-Hardening parameter (MPa)			
		$\tau_0$	$\tau_1$	$\theta_0$	$\theta_1$
RT	Basal<a>	21	7	4760	117
	Prismatic<a>	33	40	348	41
	Pyramidal<c+a>	114	24	8876	0
	Tensile twin	40	0	0	0
100 °C	Basal<a>	18	7	4136	101
	Prismatic<a>	40	20	261	59
	Pyramidal<c+a>	61	50	8249	0
	Tensile twin	38	0	0	0
150 °C	Basal<a>	27	3	5142	33
	Prismatic<a>	36	20	215	39
	Pyramidal<c+a>	64	52	7845	0
	Tensile twin	37	0	0	0

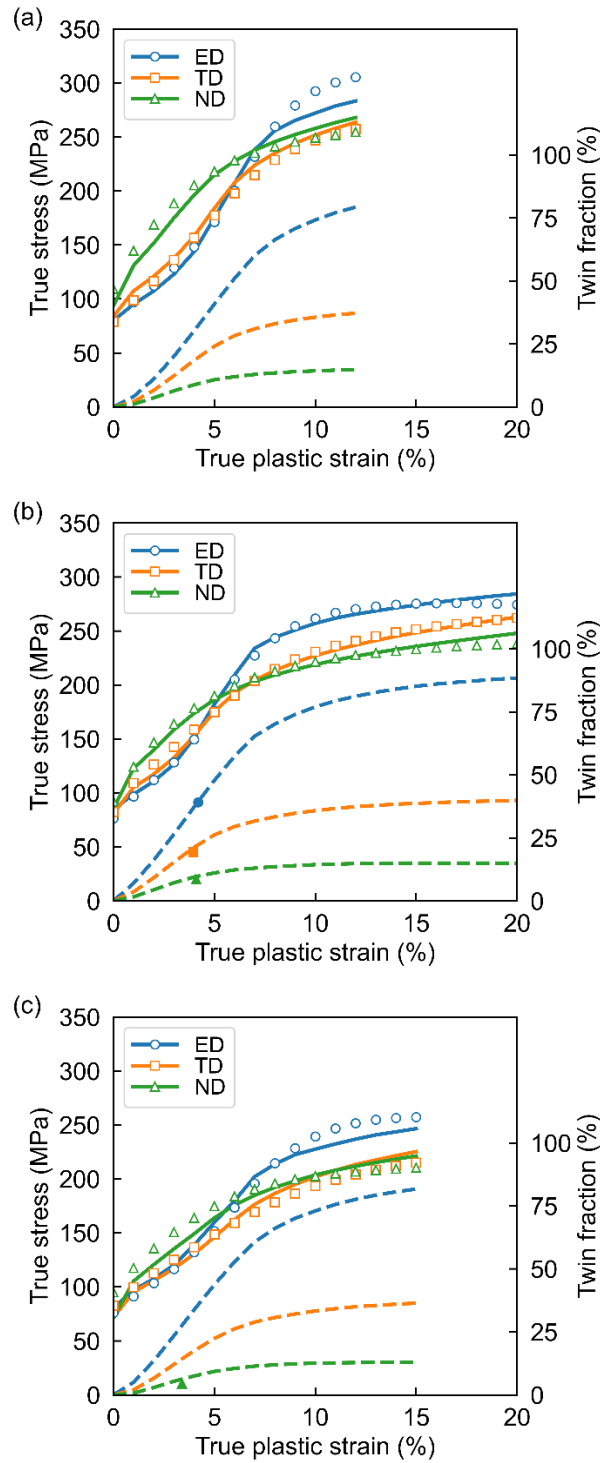


Fig. 3-3-5 Stress-strain and tensile twin fraction curves of AZ31B compressed at (a) RT, (b) 100° C, and (c) 150° C. The compression curve is shown by solid lines and open markers, and twinning fraction is shown by dotted line and solid markers. For both cases, the experimental data are shown by markers, and simulation results are shown by curves.

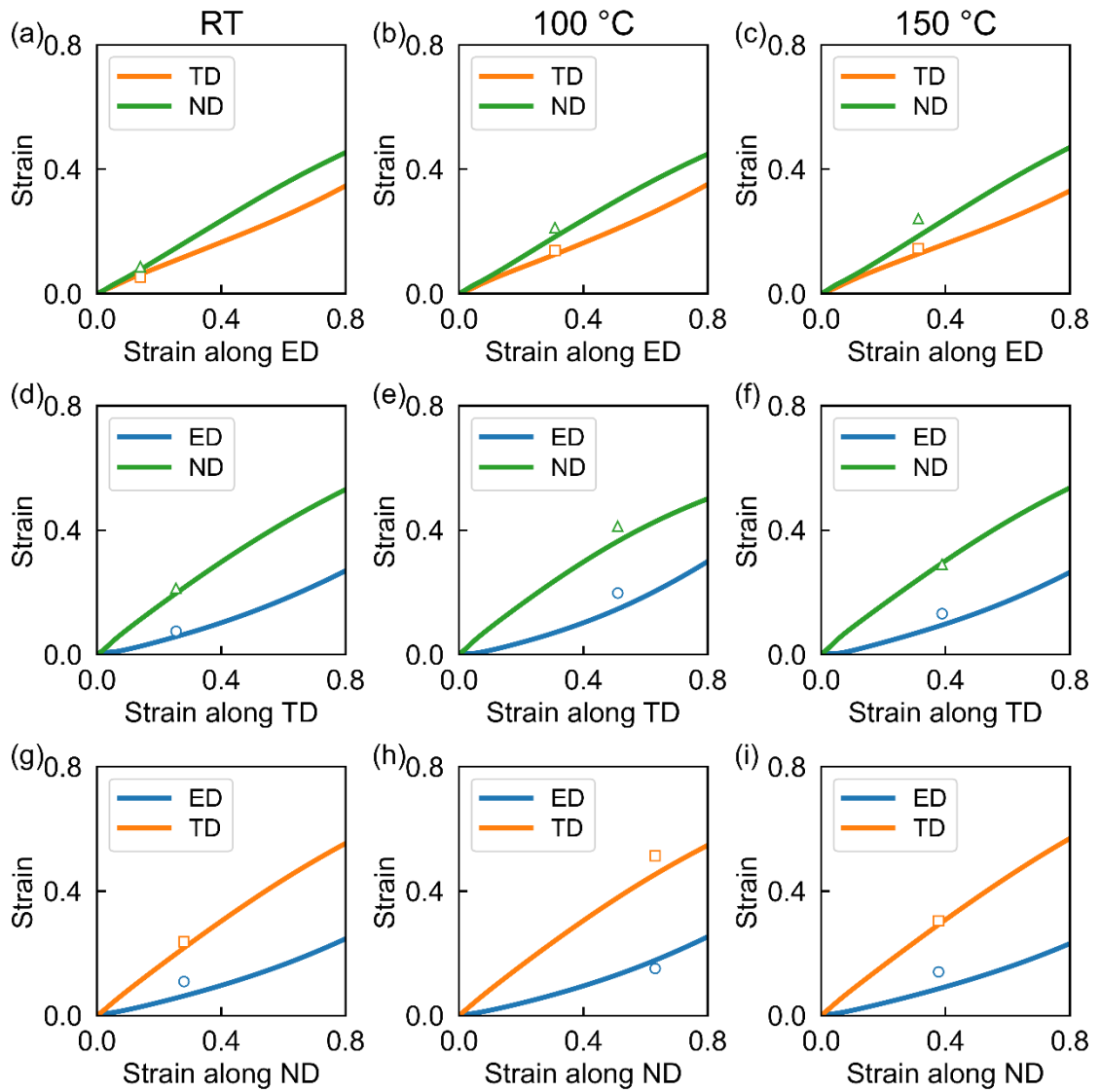


Fig. 3-3-6 The measured and calculated strain perpendicular to the compression axis when compressed at (a,d,g) RT, (b,e,h) 100 °C and (c,f,i) 150 °C along (a-c) ED, (d-f) TD and (g-i) ND. The VPSC simulation result is shown by curves, and experimental data is shown by markers.

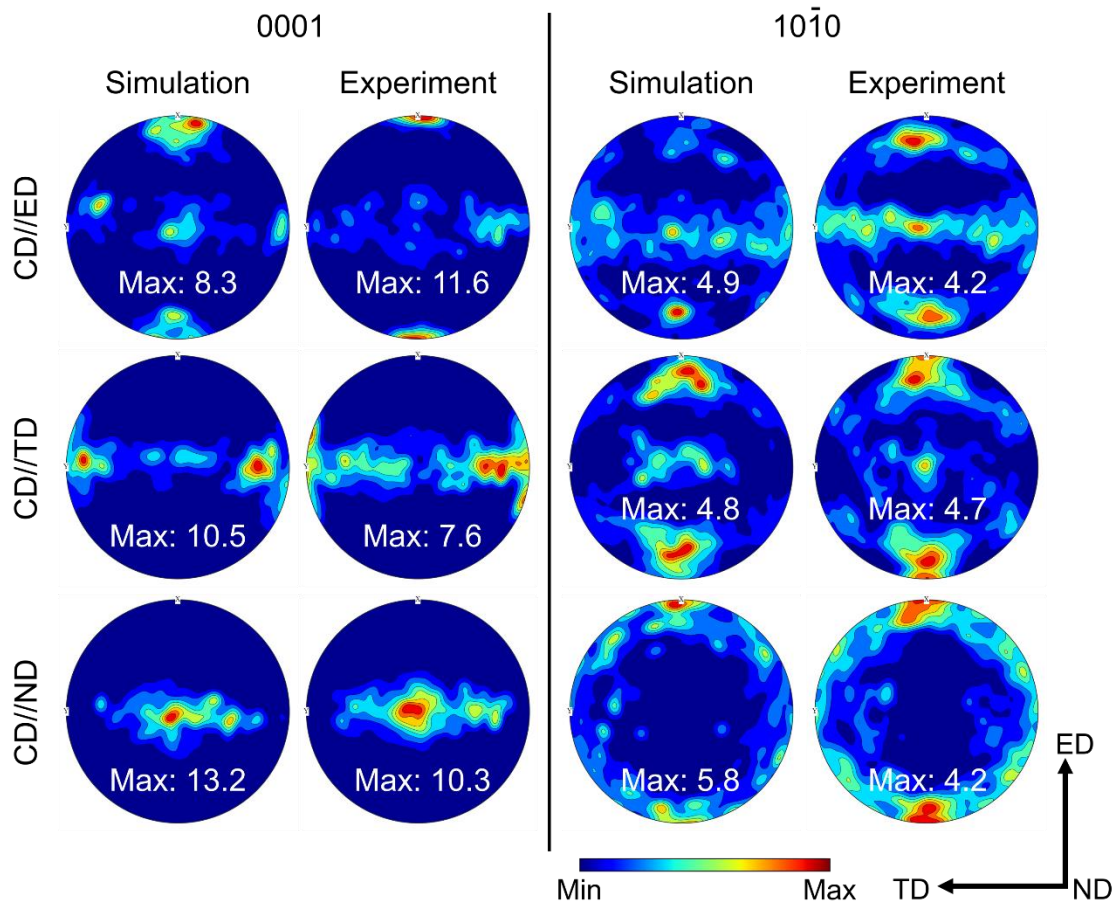


Fig. 3-3-7 Experimental and simulated pole figures of AZ31B samples compressed at 100 °C along ED, TD and ND. The experimental data are for 4.2 %, 4.0 % and 4.1% compression along ED, TD and ND, respectively. The simulation data are for 4.0 % compression in all directions.

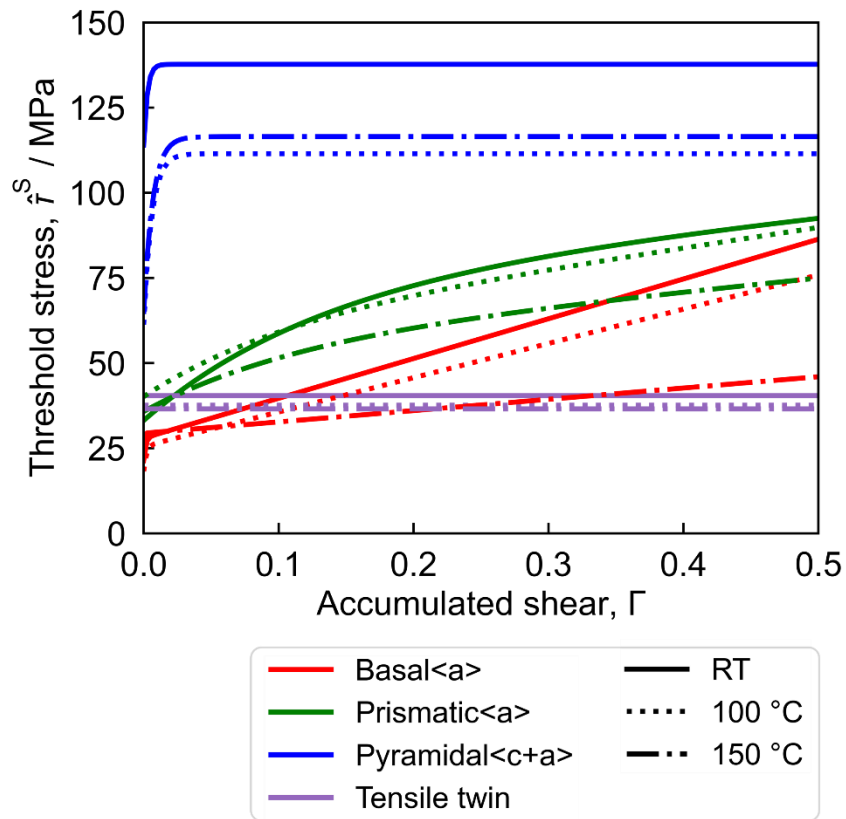


Fig. 3-3-8 The calculated voce hardening curves of deformation modes at different temperatures.



### 3.4 考察

本研究では、AZ31B 押出材の室温、100 °C、150 °Cでの圧縮試験を行い得られたデータを元に VPSC シミュレーションによって圧縮中の塑性変形挙動を再現することに成功した。VPSC シミュレーションでは、複数の変形モードの活動を足し合わせて全体の変形を記述する。このため、VPSC シミュレーションによって試料の塑性変形挙動を再現できれば、試料全体の変形量に対する個々の変形モードの寄与の情報を得ることができる。以下では、VPSC シミュレーションによって各変形モードの活動度を予測し、圧縮方向や温度が活動変形モードに及ぼす影響、および各変形モードのしきい応力との関係について考察する。

#### 3.4.1 圧縮方向と変形メカニズムの関係

Fig. 3-4-9 に VPSC シミュレーションで予測された各温度での圧縮変形の進行に伴う変形モードの相対的な活動度（各変形モードによるせん断ひずみの比）の推移を各圧縮方向ごとに分けて示す。Fig. 3-4-9 (a-c)より、各変形モードの活動度は圧縮温度と方向の両方に依存して変化し、特に圧縮方向に大きな影響を受けることが読み取れる。個々の圧縮方向について確認すると、圧縮方向が ED の場合では、ひずみ量が5%以下の変形初期には引張双晶と柱面<a>すべりが多く活動し、その後変形が進行するに従って底面<a>すべりと錐面<c+a>すべりの活動が増加している。対して、TD もしくは ND に向けて圧縮した場合は、いずれの圧縮温度・ひずみ域についても底面<a>すべりによる変形が支配的である。このような挙動の違いは試料の集合組織に起因するものと考えられる。今回実験に用いた AZ31B 試料は押出材であり、その集合組織も底面が ED と垂直な方向に配向する典型的な Mg 押出材の集合組織 (Fig. 3-3-1 参照) を呈している。このような集合組織では、Fig. 3-4-10 の模式図に示すように、底面<a>すべりのシュミット因子が大きい TD および ND への圧縮変形についてはその大部分が底面<a>すべりで賄われるものの、底面<a>すべりのシュミット因子が小さい ED への圧縮変形については底面<a>すべり以外の変形モードの活動を多く要することになる。このため、ED への圧縮変形ではしきい応力が非底面すべりに比べて比較的 low、ED 圧縮時のシュミット因子も大きい引張双晶が変形初期に多く活動したと考えられる。Mg 押出材の ED 圧縮時の引張双晶の活発な活動については、同様の傾向が実験[15,25]および計算[8]の両方で報告されており、Mg 合金押出材における普遍的な傾向であると考えられる。3.3 節で述べたように、TD、ND の二方向と ED の間の挙動の違いは Fig. 3-

3-2 の圧縮曲線からも確認でき、TD および ND の圧縮曲線では降伏後緩やかに加工硬化が進展するのに対して ED の圧縮曲線では塑性変形量が 6 % 程度を超えた段階で急激に加工硬化が進展している。この挙動を Fig. 3-4-9 (a) の結果と照らし合わせると、急激な加工硬化が進展する 7 % 程度のひずみ域において主要な変形モードが引張双晶と柱面  $\langle a \rangle$  すべりの 2 つから底面  $\langle a \rangle$  すべりと錐面  $\langle c+a \rangle$  すべりに変化していることが確認できる。このような変形モードの変化に伴う加工硬化能の回復 [26] については、Zheng らによる研究で Mg 合金の超微細粒化により引張変形時に同様の現象が生じることが報告されており [27]、強度を保ったまま伸びを改善する材料設計アプローチとして注目を浴びている。ただし、本研究で用いた AZ31B 押出材試料は  $46.9 \mu\text{m}$  という比較的粗大な粒径を有しているため、今回観察された変形中の変形モードの急激な変化は微細粒化の効果によるものではなく、各変形モードの活動による結晶方位回転、特に引張双晶の活動による急激な方位回転によるものであると考えられる。これらの結果は、集合組織形成メカニズムの正確な理解とそれに基づく精密な集合組織設計が可能となれば、結晶方位回転を利用した複数変形モードの活性化によって Mg 合金を高強度、高延性化することができることを表しており、新たな Mg 合金開発アプローチの可能性を示唆するものであると言える。

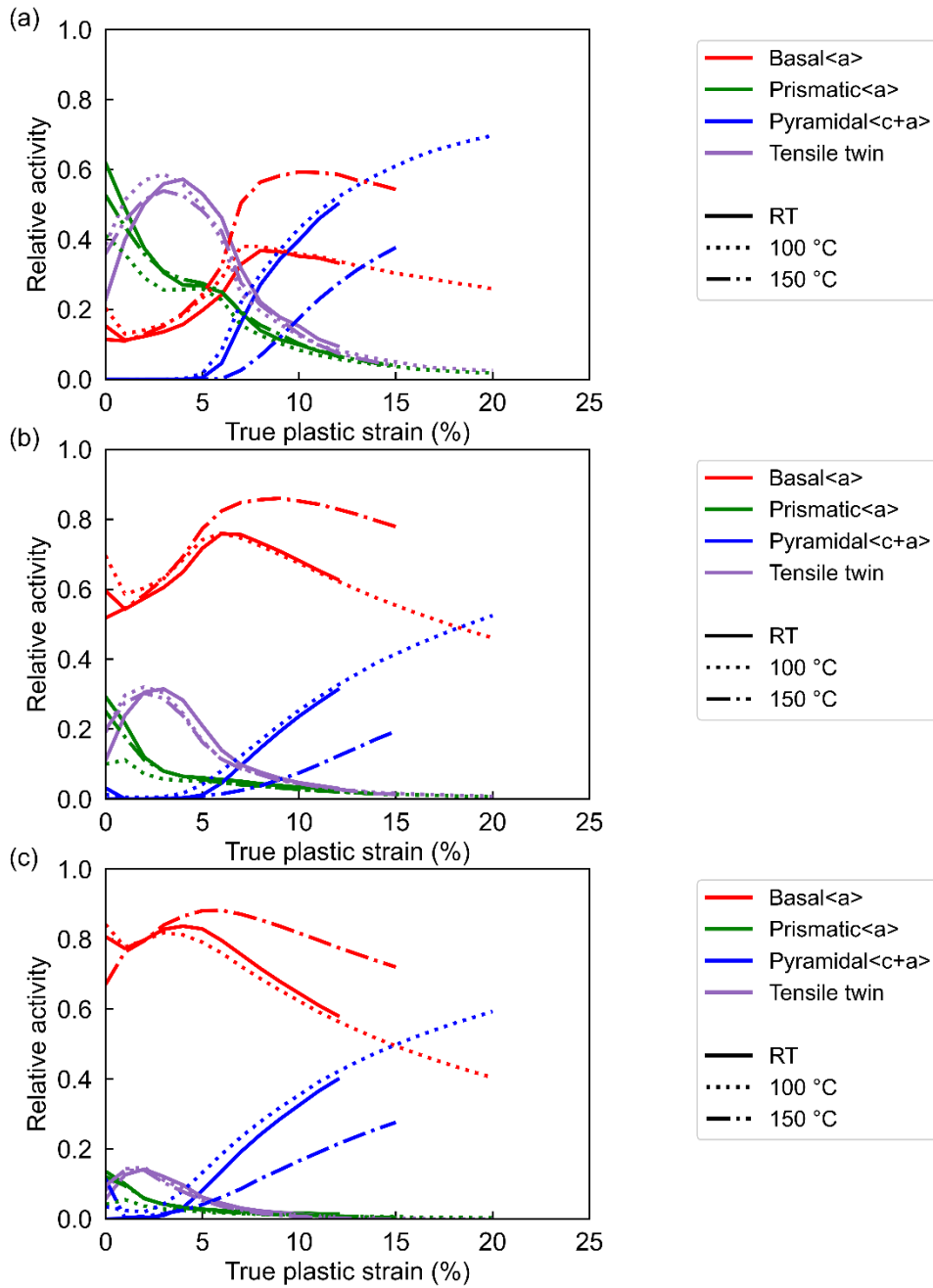


Fig. 3-4-9 The calculated relative activities of deformation modes during compression along (a) ED, (b) TD and (c) ND at different temperatures.

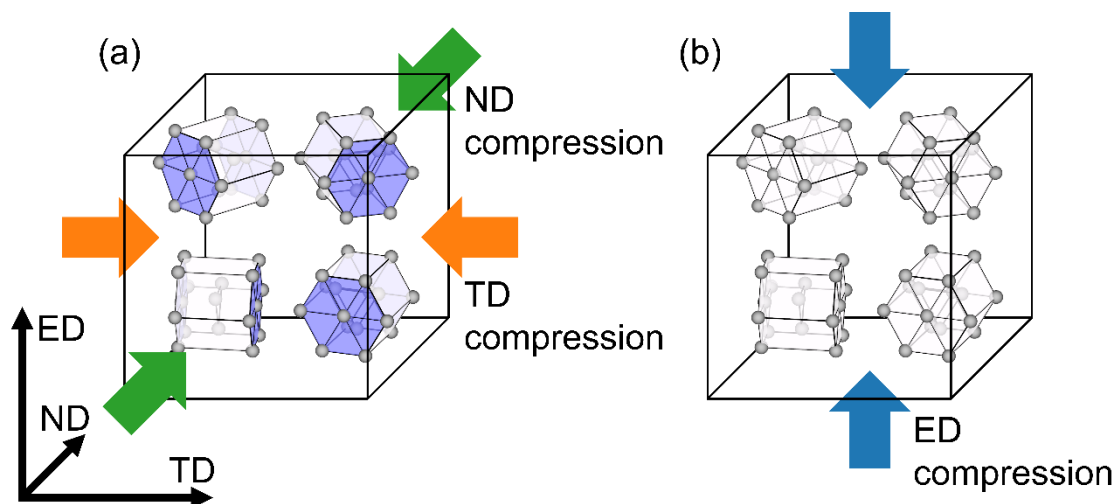


Fig. 3-4-10 Schematic illustration of the orientation of basal plane and the compression direction of (a) TD, ND and (b) ED.

### 3.4.2 圧縮温度と変形メカニズムの関係

Fig. 3-4-9 より、今回試験を実施した室温から 150 °C の範囲では、圧縮方向の影響に比べると小さいものの、圧縮温度は活動変形モードに影響を及ぼし、各圧縮温度において異なる変形モード活動度を有することが確認できる。具体的にまとめると、室温から 100 °C の間についてはいずれの圧縮方向でも錐面  $\langle c+a \rangle$  すべりの活動が若干増加し、他の変形モードはほぼ変化しない、もしくはわずかに減少している。一方で、100 °C から 150 °C の間では、底面  $\langle a \rangle$  すべりと柱面  $\langle a \rangle$  すべりの活動が増加しており、変形モードの活動度の温度依存性は温度域によって異なることがわかる。今回行った VPSC シミュレーションでは、各圧縮温度での計算上の差はフィッティングで得た Voce 硬化パラメータのみであり、他の条件は完全に統一されている。このため、各温度での活動度の差の原因は Voce 硬化パラメータの差に帰着される。また、Voce 硬化パラメータは VPSC シミュレーション中でしきい応力を通じてのみ計算結果に影響することを考慮して、以下では各温度でのしきい応力に着目して、室温から 100 °C、および 100 °C から 150 °C での変形モード活動度の温度依存性について詳しく検討を行った。

Fig. 3-3-8 を確認すると、室温から 100 °C の間では錐面  $\langle c+a \rangle$  すべりのしきい応力が 20 MPa 程度減少している一方、底面  $\langle a \rangle$  すべり、柱面  $\langle a \rangle$  すべり、引張双晶のしきい応力については大きく変化していない。しきい応力は各変形モードの活動に要するせん断応力であり、室温から 100 °C の間で錐面  $\langle c+a \rangle$  すべりの活動が増加したのは錐面

<c+a>すべりのしきい応力の減少により、100 °Cでは室温に比べ相対的に錐面<c+a>すべりが活動しやすくなったであると考えられる。

100 °Cから 150 °Cの間について同様に Fig. 3-3-8 に示されるしきい応力の変化を確認すると、室温-100 °C間とは対照的に錐面<c+a>すべりのしきい応力はほとんど変化しておらず、代わりに底面<a>すべりと柱面<a>すべりのしきい応力が低下していることが確認できる。これらの傾向は 100 °Cから 150 °Cの間で底面<a>すべりと柱面<a>すべりの活動が増加したという挙動とも合致し、これを説明するものであると考えられる。

一般的に、Mg 合金では温度上昇は非底面すべりの CRSS を減少させ、非底面すべりの活動を増加させるとされている[1]。しかし、今回の解析では 100 °Cから 150 °Cの間において、50 °Cの温度上昇にも関わらず錐面<c+a>すべりのしきい応力は大きく変化しなかった。一方で、純 Mg 単結晶を用いた錐面<c+a>すべりの CRSS の測定では、基本的には温度の上昇に伴って CRSS が減少するものの、100 °C付近の準温間域においては極大値を持ち、CRSS が温度に大きく依存しない領域が存在することが報告されている[28]。これを踏まえると、今回観察された準温間域における複雑な活動すべり系の温度依存性は、錐面<c+a>すべりの CRSS が温度域によって異なる温度依存性を有することに起因して、各変形モードのしきい応力の相対的な大小関係が複雑に変化した事によるものであると考えられる。

### 3.4.3 推定されたパラメータの一意性と解析結果の信頼性

本研究では、AZ31B 試料に対して圧縮試験を実施し、得られた圧縮曲線から Voce 硬化パラメータを推定して VPSC シミュレーションによる変形モード解析を行った。この方法では、変形モードの解析結果は計算に用いる Voce 硬化パラメータに依存し、その信頼性もパラメータの推定の精度に依存することとなる。一方で、VPSC シミュレーションを用いたパラメータ推定は対象とするデータの条件によってはパラメータが一意に決定できず、解析結果に悪影響を及ぼすことが知られている[11]。この問題は長らく認識されてきたものの、従来殆どの場合においてパラメータフィッティングが人の手による試行錯誤で行われてきたこともあり、パラメータの非唯一性とそれが変形モード解析結果に及ぼす影響の定量的な検証は行われてこなかった。本研究では、Nelder-Mead 法によるパラメータフィッティングの自動化を活用し、複数回のパラメータ推定の結果を比較することで、パラメータの非唯一性の程度と、それによる各種解析結果のばらつきに

関する検証を行った。

Fig. 3-4-11 に室温、100 °C、150 °Cでの各 32 回分のパラメータ推定から、同程度の精度で圧縮曲線を再現することに成功した 19、19、12 回分の推定で得られたパラメータで計算された圧縮曲線と引張双晶分率の平均と標準偏差を示す。なお、ここに示さない室温、100 °C、150 °C圧縮の 13、13、20 回分の条件に関しては、Nelder-Mead 法の収束に失敗し、圧縮曲線が実験結果から大きく乖離する結果となったため、ばらつきの評価の対象外とした。いずれの条件においても実験結果と計算結果の圧縮曲線は良い対応を示しており、また標準偏差もおよそ 3 MPa 程度と比較的小さいことから、いずれの圧縮方向、温度においても複数回分の条件全てで VPSC シミュレーションによって良好な精度で圧縮曲線が再現されていることがわかる。また、特筆すべきは引張双晶分率に関しても実験値に近い平均値と比較的小さな標準偏差を有していることであり、これはいずれの条件においても安定して正しい引張双晶分率を予測できていることを表している。

これら複数回の推定によって得られた Voce 硬化パラメータからしきい応力を計算し、複数回分の結果の平均と標準偏差を計算した結果を Fig. 3-4-12 に示す。なお、図の視認性のために室温-100 °C間の比較と 100 °C-150 °C間の比較を分けて示した。しきい応力の標準偏差は条件によっては最大で 15 MPa 程度と比較的大きな値を有していることがわかる。圧縮曲線の標準偏差が 3MPa 程度と小さな値を取っていることを踏まえると、この結果は異なるしきい応力によってほぼ同一の圧縮曲線が再現されうることを示している。本研究のように異なる条件（温度等）ごとのしきい応力を比較して議論する際は、このばらつきを考慮することが重要であると考えられる。今回の場合では、議論の対象とした①室温-100 °Cの間での錐面<c+a>すべりのしきい応力の低下、② 100 °C-150 °C間での底面<a>すべりと柱面<a>すべりのしきい応力の低下③100 °C-150 °C間では錐面<c+a>すべりのしきい応力は大きく変化しない、といった傾向は平均と標準偏差を考慮した Fig. 3-4-12 でも同様に読み取る事ができる。

複数回の推定の間でしきい応力にばらつきが生じることに伴い、変形モードの活動度にもばらつきが生じる。このため、VPSC シミュレーションによって予測された変形モードから情報を読み取る際においても、このばらつきの存在に留意する必要がある。Fig. 3-4-13 および Fig. 3-4-14 にそれぞれ室温-100 °Cおよび 100 °C-150 °Cでの各変形モードの活動度の複数回の推定分に対応する平均と標準偏差を示す。いずれの温度、圧縮方向、変形モードにおいてもある程度のばらつきが確認できるものの、その標準偏差

の大きさは圧縮方向や変形モードの種類ごとの差に比べて小さいことが確認できる。また、今回の解析において他2つの要因（圧縮方向、変形モードの種類）に比べて比較的変形モード活動度への影響の小さかった圧縮温度についても、今回議論の対象とした①室温-100℃間での錐面<c+a>すべりの活動の若干の増加、②100℃-150℃間での底面<a>すべりと柱面<a>すべりの活動の増加とそれに伴う錐面<c+a>すべりの活動の減少、といった傾向は問題なく読み取ることができる。

本研究によって VPSC シミュレーションを用いたパラメータフィッティングと変形モード解析におけるパラメータの非唯一性とそれが解析結果に及ぼす影響が初めて評価された。パラメータの非唯一性が存在する場合においては、従来行われてきたような人力での試行錯誤によるパラメータフィッティングは作業員由来のバイアスが入り込みやすい。こうした状況の中で VPSC シミュレーションを用いてしきい応力や変形モード活動度に関する信頼できる情報を得るため、また、限られた実験データから最大限に情報を取り出すためには、本研究で試みたようなフィッティングの自動化手法とそれを用いたばらつきの評価アプローチが有効であると考えられる。

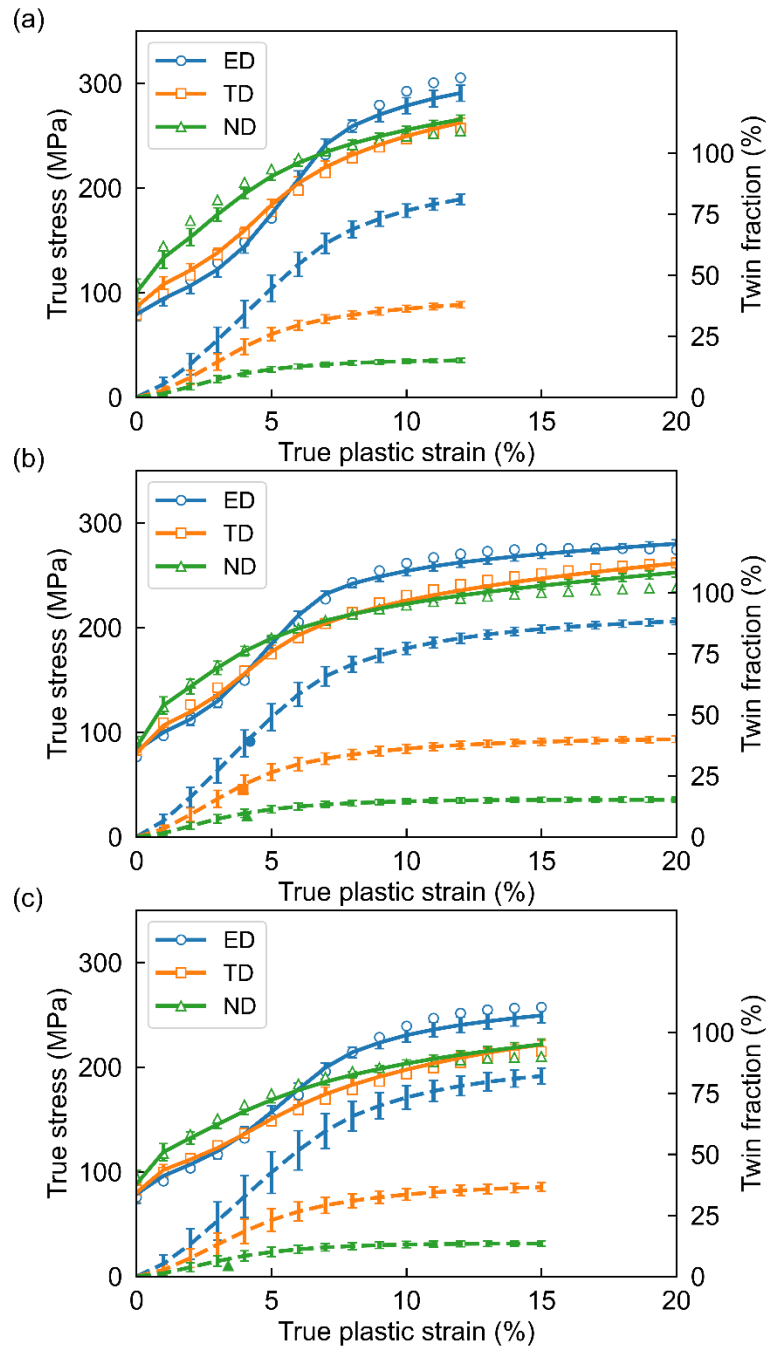


Fig. 3-4-11 Stress-strain and tensile twin fraction curves of AZ31B compressed at (a) RT, (b) 100° C, and (c) 150° C. The compression curve is shown by solid lines and open markers, and twinning fraction is shown by dotted line and solid markers. For both cases, the experimental data are shown by markers, and simulation results are shown by curves. The mean and standard deviation of the results for successful parameter estimations in each temperature are also shown for the simulation results.



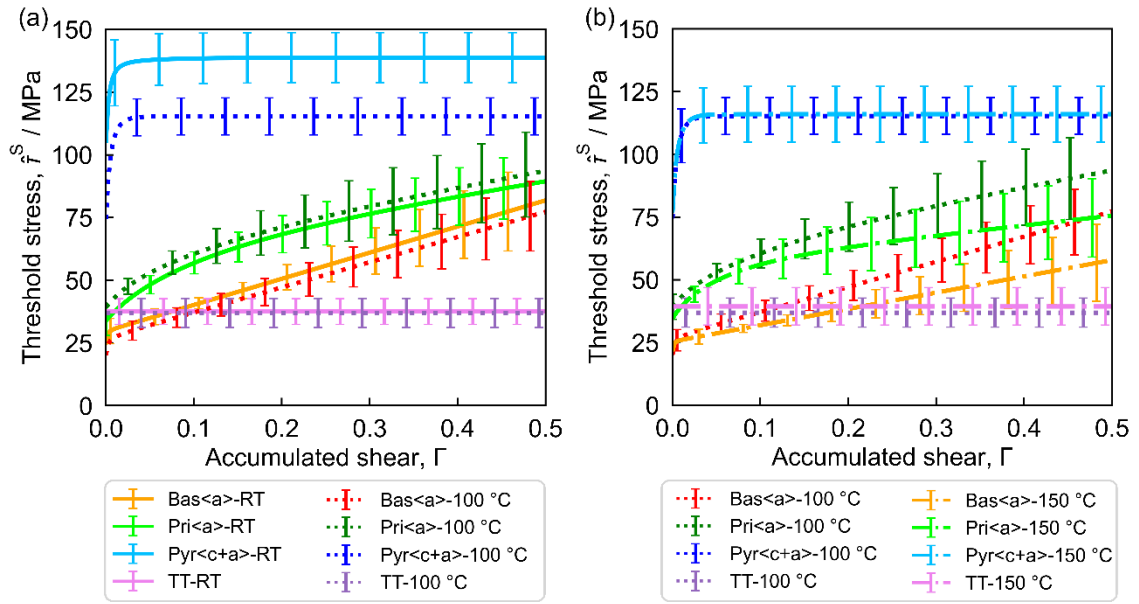


Fig. 3-4-12 The calculated voce hardening curves of deformation modes at (a) RT and 100 °C and (b) 100 °C and 150 °C. The mean and standard deviation of the results for successful parameter estimations in each temperature are also shown.

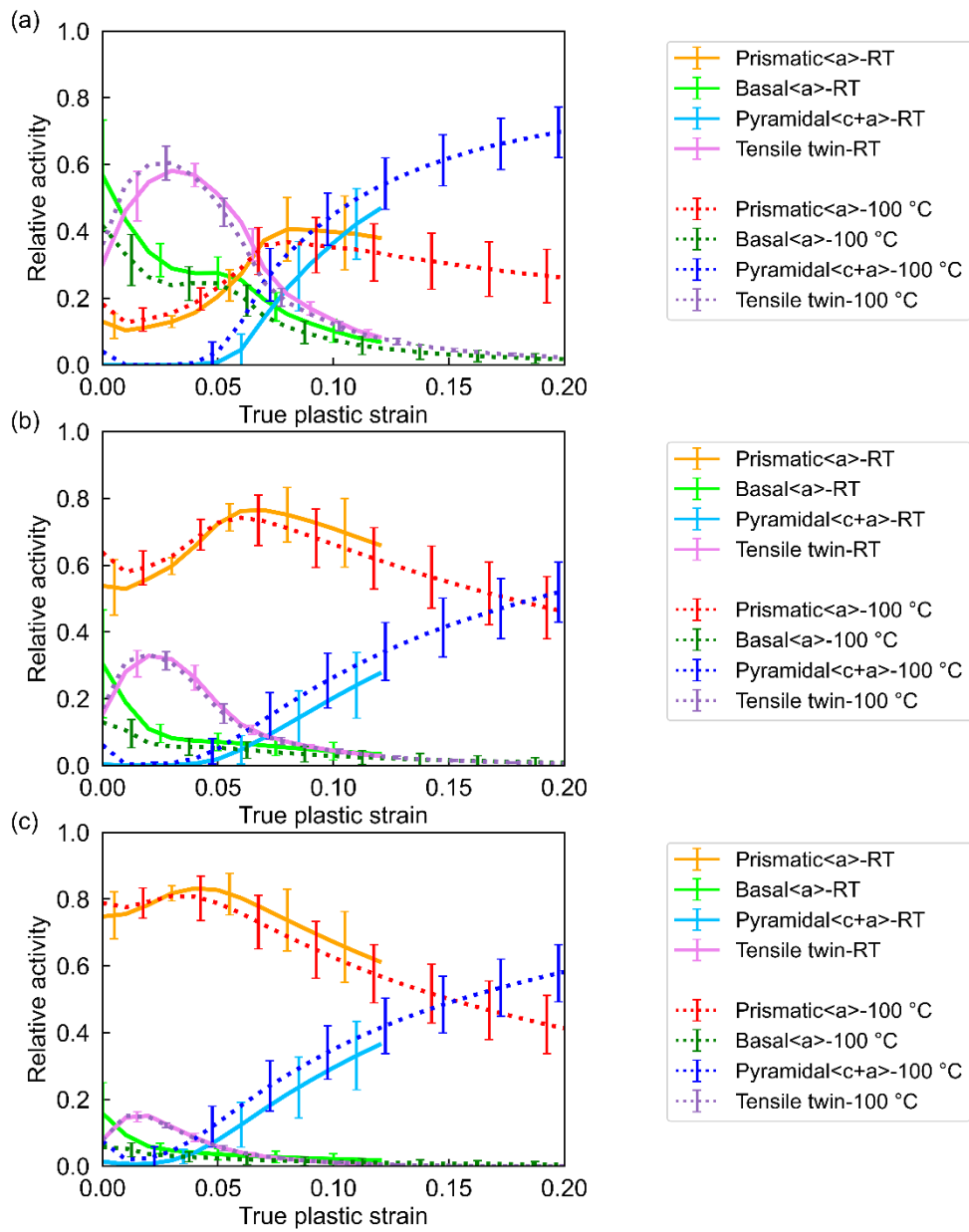


Fig. 3-4-13 The calculated relative activities of deformation modes during compression along (a) ED, (b) TD and (c) ND at RT and 100 °C. The mean and standard deviation of the results for successful parameter estimations are also shown.

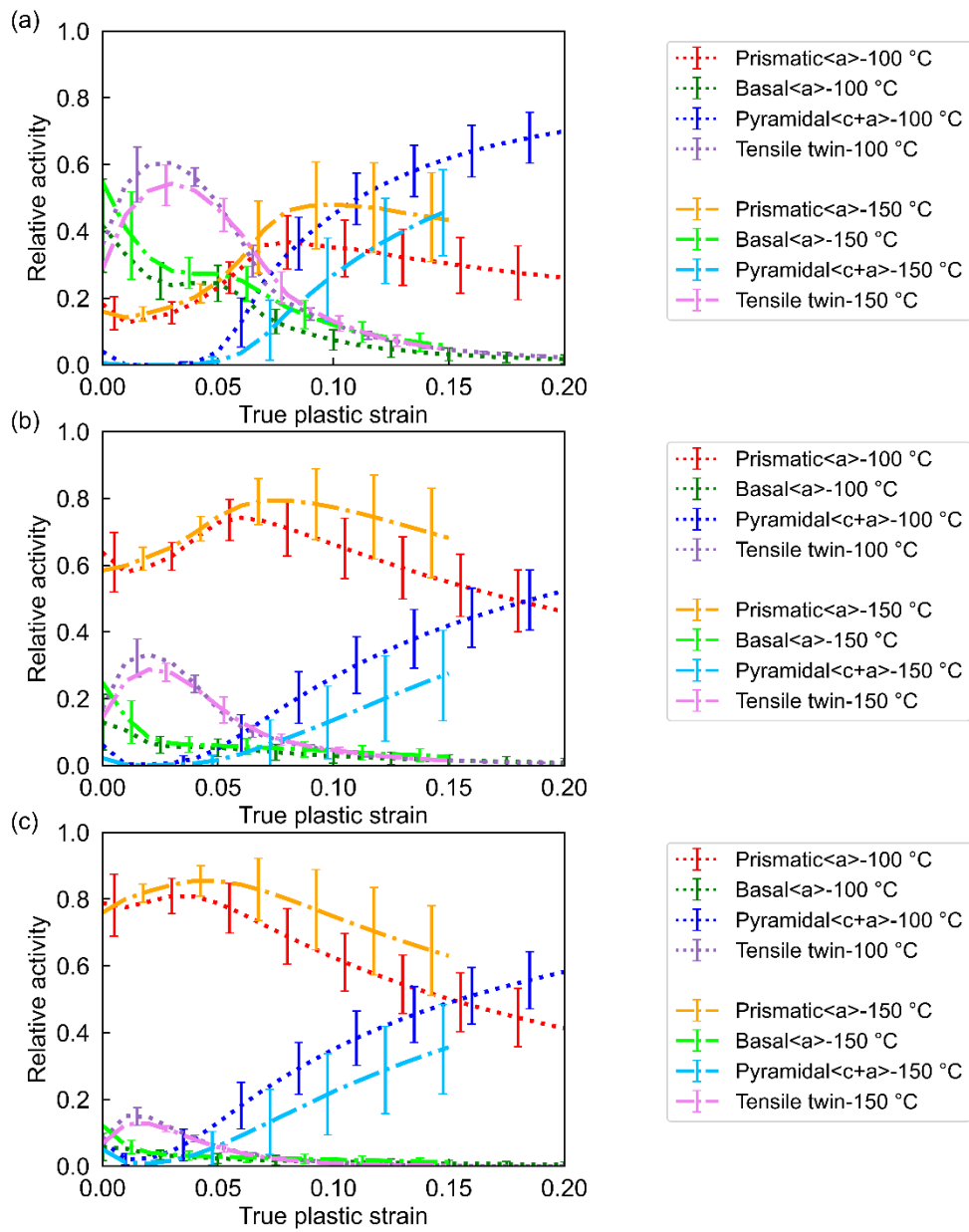


Fig. 3-4-14 The calculated relative activities of deformation modes during compression along (a) ED, (b) TD and (c) ND at 100 °C and 150 °C. The mean and standard deviation of the results for successful parameter estimations are also shown.

### 3.5 結言

本研究では AZ31B 押出材の室温および準温間域 (100 °C~150 °C) における圧縮変形に対し、VPSC シミュレーションを用いた活動変形モード解析を行うことで、以下の知見を得た。

- (1) 150 °C までの準温間域における圧縮変形については顕著な動的再結晶、粒界すべりは確認されず、この温度域における主要な変形メカニズムは転位のすべりと引張双晶による変形であることが明らかとなった。
- (2) ED に沿った圧縮では、いずれの圧縮温度においても変形途中で急激な加工硬化が生じることが明らかとなった。また、VPSC シミュレーションの解析により、この急激な加工硬化は主要な変形メカニズムが引張双晶と柱面<a>すべりの2つから底面<a>すべりと錐面<c+a>すべりの2つへの入れ替わりに伴い生じていることが確認された。
- (3) ND および TD への圧縮においては、いずれの圧縮温度においても底面<a>すべりによる変形が支配的であるが、塑性ひずみ 6 % 以下の変形初期では引張双晶と柱面<a>すべり、6 % 以上の変形後期では錐面<c+a>すべりの活動も確認された。
- (4) 各変形モードの活動度は、室温 - 100 °C 間では錐面<c+a>すべりが増加するのに対し、100 °C - 150 °C 間では底面<a>すべりと柱面<c+a>すべりが増加するといった、温度域によって異なる複雑な挙動を取った。これは、錐面<c+a>すべりの CRSS が 100 °C 付近で極大値を有することと関連した現象であると考えられる。
- (5) VPSC シミュレーションを用いたパラメータフィッティングと変形モード解析におけるパラメータの非唯一性とそれが解析結果に及ぼす影響が初めて評価された。VPSC シミュレーションから信頼性の高い情報を得るためには、フィッティングの自動化手法とそれを用いたばらつきの評価アプローチが有効であると考えられる。

### 3.6 参考文献

- [1] H. Yoshinaga, Crystal plasticity of magnesium, *Keikinzoku/Journal Japan Inst. Light Met.* 59 (2009) 450–457. <https://doi.org/10.2464/jilm.59.450>.
- [2] P.R. Cha, S.G. Kim, D.H. Yeon, J.K. Yoon, A phase field model for the solute drag on moving grain boundaries, *Acta Mater.* 50 (2002) 3817–3829. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00187-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00187-8).
- [3] J. Koike, Deformation mechanisms of magnesium alloys at ambient temperature, *Keikinzoku/Journal Japan Inst. Light Met.* 59 (2009) 272–276. <https://doi.org/10.2464/jilm.59.272>.
- [4] Y. Chino, X. Huang, I. Nakatsugawa, M. Sato, K. Yamazaki, T. Kozaki, M. Umeda, M. Haruki, R. Takayama, K. Nakamura, H. Yuchi, T. Horiya, Research for application of newly-developed magnesium alloy sheet to front hood of automobiles, *Keikinzoku/Journal Japan Inst. Light Met.* 73 (2023) 168–174. <https://doi.org/10.2464/jilm.73.168>.
- [5] C.M. Cepeda-Jiménez, J.M. Molina-Aldareguia, M.T. Pérez-Prado, EBSD-Assisted Slip Trace Analysis During In Situ SEM Mechanical Testing: Application to Unravel Grain Size Effects on Plasticity of Pure Mg Polycrystals, *JOM.* 68 (2016) 116–126. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1521-6>.
- [6] B. Raeisinia, S.R. Agnew, A. Akhtar, Incorporation of solid solution alloying effects into polycrystal modeling of Mg alloys, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 42 (2011) 1418–1430. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0527-5>.
- [7] Y. Matsuoka, M. Bian, X. Huang, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino, Simulation-aided analysis on mechanical properties of dilute Mg-Zn-Ca alloy sheets, *J. Alloys Compd.* 906 (2022) 164285. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164285>.
- [8] M.Z. Bian, A. Tripathi, H. Yu, N.D. Nam, L.M. Yan, Effect of aluminum content on the texture and mechanical behavior of Mg-1wt% Mn wrought magnesium alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 639 (2015) 320–326. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.022>.
- [9] M. Bian, X. Huang, Y. Chino, A combined experimental and numerical study on

- room temperature formable magnesium–silver–calcium alloys, *J. Alloys Compd.* 834 (2020) 155017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155017>.
- [10] S.R. Agnew, M.H. Yoo, C.N. Tome, Application of texture simulation to understanding mechanical behavior of Mg and solid solution alloys containing Li or Y, *Acta Mater.* 49 (2001) 4277–4289. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00297-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00297-X).
- [11] A. Chapuis, Q. Liu, Investigating the temperature dependency of plastic deformation in a Mg-3Al-1Zn alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 725 (2018) 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.019>.
- [12] A. Jain, S.R. Agnew, Modeling the temperature dependent effect of twinning on the behavior of magnesium alloy AZ31B sheet, *Mater. Sci. Eng. A.* 462 (2007) 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.03.160>.
- [13] R.A. Lebensohn, C.N. Tome, A self-consistent anisotropic approach for the simulation of plastic deformation and texture development of polycrystals: Application to zirconium alloys, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 2611–2624. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(93\)90130-K](https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90130-K).
- [14] H. Wang, B. Raeisinia, P.D. Wu, S.R. Agnew, C.N. Tomé, Evaluation of self-consistent polycrystal plasticity models for magnesium alloy AZ31B sheet, *Int. J. Solids Struct.* 47 (2010) 2905–2917. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2010.06.016>.
- [15] Y. Chino, K. Kimura, M. Hakamada, M. Mabuchi, Mechanical anisotropy due to twinning in an extruded AZ31 Mg alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 485 (2008) 311–317. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.076>.
- [16] M.G. Zelin, H.S. Yang, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee, Interaction of high-temperature deformation mechanisms in a magnesium alloy with mixed fine and coarse grains, *Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.* 23 A (1992) 3135–3140. <https://doi.org/10.1007/BF02646132>.
- [17] J. Koike, R. Ohyama, T. Kobayashi, M. Suzuki, K. Maruyama, Grain-Boundary Sliding in AZ31 Magnesium Alloys at Room Temperature to 523 K, *Mater. Trans.* 44 (2003) 445–451. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.445>.
- [18] Y.H. Huang, S.W. Xu, W.N. Tang, J.F. Nie, A new nano-scale surface marking

- technique for the deformation analysis of Mg-based alloys, *J. Magnes. Alloy.* (2022) 5–10. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.05.005>.
- [19] T. Ebeling, C. Hartig, T. Laser, R. Bormann, Material law parameter determination of magnesium alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2009) 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.07.072>.
- [20] T. Hama, Y. Tanaka, M. Uratani, H. Takuda, Deformation behavior upon two-step loading in a magnesium alloy sheet, *Int. J. Plast.* 82 (2016) 283–304. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2016.03.009>.
- [21] G. Zhou, M.K. Jain, P. Wu, Y. Shao, D. Li, Y. Peng, Experiment and crystal plasticity analysis on plastic deformation of AZ31B Mg alloy sheet under intermediate temperatures: How deformation mechanisms evolve, *Int. J. Plast.* 79 (2016) 19–47. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2015.12.006>.
- [22] H. Conrad, W.D. Robertson, Effect of temperature on the flow stress and strain-hardening coefficient of magnesium single crystals, *JOM.* 9 (1957) 503–512. <https://doi.org/10.1007/BF03397908>.
- [23] R.E. Reed-Hill, W.D. Robertson, Deformation of magnesium single crystals by nonbasal slip, *JOM.* 9 (1957) 496–502. <https://doi.org/10.1007/BF03397907>.
- [24] T. Obara, H. Yoshinga, S. Morozumi,  $\{112^{-2}\} \langle 1123 \rangle$  Slip system in magnesium, *Acta Metall.* 21 (1973) 845–853. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90141-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90141-7).
- [25] Y.N. Wang, J.C. Huang, The role of twinning and untwinning in yielding behavior in hot-extruded Mg-Al-Zn alloy, *Acta Mater.* 55 (2007) 897–905. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.09.010>.
- [26] N. Tsuji, T. Shimokawa, K. Shizawa, M. Murayama, Realizing Structural Metallic Materials with Both High Strength and Large Ductility through Nucleation Control of Different Deformation Modes, *Mater. Japan.* 60 (2021) 8–12. <https://doi.org/10.2320/materia.60.8>.
- [27] R. Zheng, T. Bhattacharjee, S. Gao, W. Gong, A. Shibata, T. Sasaki, K. Hono, N. Tsuji, Change of Deformation Mechanisms Leading to High Strength and Large Ductility in Mg-Zn-Zr-Ca Alloy with Fully Recrystallized Ultrafine Grained Microstructures, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–2. <https://doi.org/10.1038/s41598-019->

48271-5.

- [28] P.J.F. Stohr, J.P. Poirier, Etude en Microscopie Electronique du Glissement Pyramidal  $\{1122\}\langle 1123\rangle$  dans le Magnesium, *Philos. Mag.* 25 (1972) 1313–1329. <https://doi.org/10.1080/14786437208223856>.



## 4 章

# 塑性変形シミュレーションを活用した 希薄 Mg-Zn-Ca 合金の集合組織・力学特性解析

### 4.1 緒言

Mg 合金圧延材の低い成形性は、Mg の HCP 構造に由来する結晶単位での塑性異方性の大きさと、圧延後の焼鈍時に形成する強い底面集合組織に起因する[1]。この2つの原因のうち前者を解決するものとして、高温での加工が試みられてきた。しかし、この方法には加工に要するエネルギーの増加や生産性の悪化など、工業的な利用に際していくつかの欠点が存在する。後者の強い底面集合組織を解決するアプローチとしては、圧延プロセスの工夫によるアプローチと、新たな合金の開発によるアプローチが存在する。このうち、特殊な圧延プロセスの工夫に関しては通常よりも高温で圧延を行う高温圧延[2,3]や、上下のロールで異なる周速度を用いて圧延を行う異周速圧延[4]などが報告されているが、これらの方法も工業的に用いる際には新たな設備投資を要するため、工業的に用いる際のコストは比較的高いと言える。新しい合金の開発によるアプローチは、Mg に特定の元素、もしくはその組み合わせを添加することで、底面集合組織を弱化して成形性を向上させるというものである。例えば、Mg-Zn 合金に希土類元素 (RE) を添加した Mg-Zn-RE 系合金は、圧延後の焼鈍時に形成される底面集合組織を弱化し、成形性を大幅に向上させることが報告されている[5-13]。しかし、RE 元素は比較的高価であるため、安価な代替合金系の探索が進められてきた。Mg-Zn-Ca 系合金はこうした合金のうちの一つであり、RE 含有合金と同様、底面集合組織の弱化による高い成形性を達成できることと、Zn、Ca のいずれの元素も比較的安価であることから、大きな注目を集めている合金である[14-21]。

Mg 合金はその軽量性に加え、良好な振動吸収性や高い熱伝導率でも注目を集めている材料であり、これらの特性は自転車、車椅子のフレームの振動特性の向上や電子機器筐体の放熱性の向上に生かされている。このため、Mg 合金には高い室温成形性に加え、良好な振動吸収性と高い熱伝導率が望まれている[22]。しかし、一般にこれら2つの特性は合金元素の添加量の増加とともに悪化することが知られており、純 Mg の良好な振動吸収性と高熱伝導率を維持するには、合金元素添加量を低い水準に抑える必要がある[22,23]。

このような状況の中で、Mg-1.6Zn-0.5Ca-0.4Zr(wt.%)合金が良好な熱伝導性を有すると報告されていること[20]、および Mg-Ca 二元合金が優れた振動吸収性を示すこと[23,24]を踏まえると、希薄 Mg-Zn-Ca 合金は良好な振動吸収性と高い熱伝導率を併せ持った合金となることが期待される。しかし、Mg-Zn-Ca 合金の成形性は Zn 添加量に依存し、全く Zn を添加しない Mg-Ca 合金はエリクセン値にして 3.6 mm と低い成形性を有することが報告されている[15]。一方で、Mg-Zn-Ca 系合金はわずか 0.5 wt.%の Zn 添加で成形性が大幅に改善することが報告されているが、成形性の遷移域であると考えられる Zn 添加量 0.5 wt.%未満の希薄 Mg-Zn-Ca 合金の機械的性質と成形性に関する研究はこれまで行われていない。本研究では、希薄 Mg-xZn-0.1Ca(wt.%)合金圧延材を作成し、希薄域における Zn 添加量と成形性の評価を行うとともに、組織、集合組織の評価と VPSC シミュレーションによる各変形モードのしきい応力の Zn 濃度依存性の解析を組み合わせ、Mg-Ca 合金への Zn 添加による成形性向上メカニズムについて調査を行った。

## 4.2 実験・計算方法

### 4.2.1 実験方法・材料

高周波誘導炉を用いて 6 種類の Mg- $x$ Zn-0.1Ca ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.5, 2.5$  wt.%) 合金を作製した。鑄造されたインゴットは  $49 \times 29 \times 57$  mm に機械加工され、熱間鍛造用潤滑剤を塗布した後に押出成形に供された。押し出しは  $350^\circ\text{C}$ 、押し出速度  $5\text{mm}/\text{min}$  で行い、厚さ  $5\text{mm}$  の押し出板材を得た。この押し出板材に 1 パスあたりの圧下率 21% の圧延を  $350^\circ\text{C}$  で 7 回行うことにより、厚さ  $1\text{mm}$  の圧延材を得た。この際、各パスの圧延後に板材を水で急冷し、再度圧延を行う前に  $350^\circ\text{C}$  に加熱した。最後に、圧延によって得られた厚さ  $1\text{mm}$  の板材を  $350^\circ\text{C}$  で  $1\text{h}$  焼鈍し、完全再結晶組織を有する板材を得た。

圧延材の室温張出し成形性の評価はエリクセン試験により行った。エリクセン試験は、ERICHSEN GmbH & Co.社製 142 型を用い、パンチ直径  $20\text{mm}$ 、ブランク直径  $60\text{mm}$ 、パンチ速度  $5\text{mm}/\text{min}$ 、しわ押さえ力  $10\text{kN}$  の条件で行い、試料の潤滑にはグラファイトグリスをを用いた。平行長さ  $12\text{mm}$ 、幅  $4\text{mm}$ 、厚さ  $1\text{mm}$  の引張サンプルを、RD、 $45^\circ$ 、TD に沿って圧延・焼鈍した板から加工した。引張試験は Instron 社製 5565 引張試験機を用い、初期ひずみ速度  $2.8 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$  で行った。また、Mg-0.2Zn-0.1Ca 合金、Mg-0.3Zn-0.1Ca 合金、および Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金については、EBSD 観察による組織観察を行った。組織観察は焼鈍後試料に加え、圧延方向 (Rolling direction; RD) に沿って 2、5、10% の引張変形を加えた試料についても行い、変形双晶の体積率を測定した。EBSD 観察は JEOL 製走査型電子顕微鏡 (JSM-IT500) を用いて行い、EBSD パターン自動収集・分析ソフトウェア (OIM Analysis 7.0) によって解析した。

### 4.2.2 計算方法

本研究では、Zn 添加量が各変形モードのしきい応力、および活動変形モードに及ぼす影響の評価のために、Lebensohn と Tome によって開発されたプログラム [25] を用いた VPSC シミュレーションを行った。計算対象は Mg-0.2Zn-0.1Ca 合金、Mg-0.3Zn-0.1Ca 合金、および Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金とし、計算に必要な初期方位情報にはこれらの合金試料の焼鈍後組織の EBSD 観察から得られた集合組織情報を用いた。また、初期集合組織情報の他に計算に必要な Voce 硬化パラメータに関しては、引張試験により得られた引張曲線に加え、EBSD 観察により得られた引張双晶分率を VPSC シミュレーションが再現するように評価関数  $J$  を以下のように定義し、Nelder-Mead 法を用いてパラメータフィッティングを行った。

$$J(\mathbf{p}) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} A \left\{ \left( \sigma_{\text{RD}}^{\text{sim}}(\mathbf{p}, \varepsilon_i) - \sigma_{\text{RD}}^{\text{exp}}(\varepsilon_i) \right)^2 + \left( \sigma_{\text{TD}}^{\text{sim}}(\mathbf{p}, \varepsilon_i) - \sigma_{\text{TD}}^{\text{exp}}(\varepsilon_i) \right)^2 \right\} + B \left\{ \left( f_{\text{RD}}^{\text{sim}}(\mathbf{p}, \varepsilon_i) - f_{\text{RD}}^{\text{exp}}(\varepsilon_i) \right)^2 \right\} \quad (4-2-1)$$

ここで、 $p$  は Voce 硬化パラメータ、 $\sigma^{\text{sim}}$  と  $\sigma^{\text{exp}}$  はそれぞれ応力の計算値と実験値、 $f^{\text{sim}}$  と  $f^{\text{exp}}$  はそれぞれ引張双晶分率の計算値と実験値、 $\varepsilon_i$  は  $i$  番目の計算ステップにおけるひずみである。また、 $\sigma$  と  $f$  の下付き文字は引張方向を表す。また、係数  $A$ 、 $B$  にはそれぞれ  $1 \text{ MPa}^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^6$  を用いた。

Mg 圧延材の引張変形中の錐面<c+a>すべりの活動は、他の変形モードに比べて非常に低いことが報告されている [26]。このため、今回の条件では錐面<c+a>すべりのパラメータ推定は困難であると考え、錐面<c+a>すべりの Voce 硬化パラメータは先行研究で報告されたパラメータに固定してその他 3 つの変形モード (底面<a>すべり、柱面<a>すべり、引張双晶) のパラメータを推定した。このため、今回推定の対象とするパラメータは 3 つの変形モード (底面<a>すべり、柱面<a>すべり、引張双晶) それぞれに対する 4 つのパラメータ、つまり合計 12 となり、Eq. 4-2-1 中の Voce 硬化パラメータ  $\mathbf{p}$  は以下のように表される。

$$\mathbf{p} = \left[ \tau_0^{\text{bas}}, \tau_1^{\text{bas}}, \theta_0^{\text{bas}}, \theta_1^{\text{bas}}, \tau_0^{\text{pri}}, \tau_1^{\text{pri}}, \theta_0^{\text{pri}}, \theta_1^{\text{pri}}, \tau_0^{\text{ttw}}, \tau_1^{\text{ttw}}, \theta_0^{\text{ttw}}, \theta_1^{\text{ttw}} \right]^T \quad (4-2-2)$$

## 4.3 結果

### 4.3.1 機械的特性

Fig. 4-3-1 に Mg- $x$ Zn-0.1Ca ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.5, 2.5$ ) 合金圧延材のエリクセン試験の結果を示す。今回試験を実施した中で最も Zn 添加量の低い Mg-0.1Zn-0.1Ca の板材は 6.9 mm と中程度の値を取っており、これは Zn 添加量を 0.2 wt.%まで増加させても大きく変化しなかった。しかし、Zn 添加量が 0.3 wt.%に達するとエリクセン値は 8.4 mm まで大幅に向上し、その後は緩やかに上昇して Zn 添加量 1.5 wt.%で最大値 9.1 mm を示した。

Fig. 4-3-2 に引張試験によって得られた引張曲線を RD、45°、TD の 3 つの引張方向に分けて示す。また、Table 4-3-1 には引張試験で得られた各合金、引張方向の降伏応力、引張強さ、破断伸び、一様伸び、 $n$  値を示す。最も Zn 添加量の少ない Mg-0.1Zn-0.1Ca ではいずれの引張方向でもおよそ 25 %程度の破断伸びを示しているのに対し、最も Zn 添加量の多い Mg-2.5Zn-0.1Ca では RD への引張では 30 %、TD への引張では 38 %と、RD-TD 間の差が大きくなっている。このような傾向は今回試験を実施した試料全体で一貫しており、破断伸びは Zn 添加量の増加に伴い増加するものの、その増加量は RD に比べて TD のほうが大きいことが確認された。

Fig. 4-3-3 に引張試験により測定された各合金の降伏応力、引張強さを示す。降伏応力、引張強さのいずれの場合においても、Zn 添加量 0.2 wt.%の位置に明瞭なピークが存在することが確認できる。また、引張方向ごとの差に関しては、破断のびとは対照的に、降伏応力と引張強さの両方で TD に比べて RD が高い値を有している。

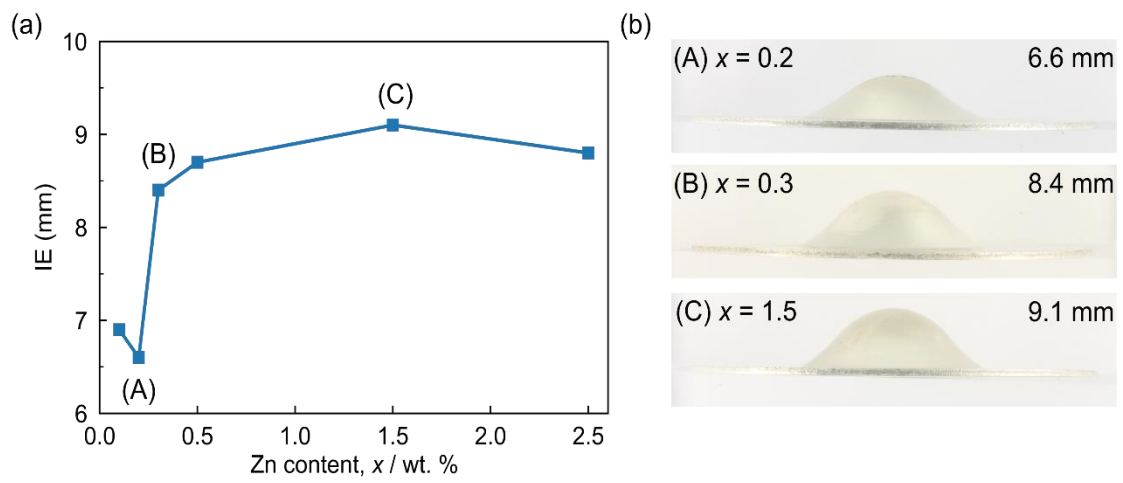


Fig. 4-3-1 Measured IE value and (a) and Erichsen test specimen of Mg- $x$ Zn-0.1Ca alloy sheets.

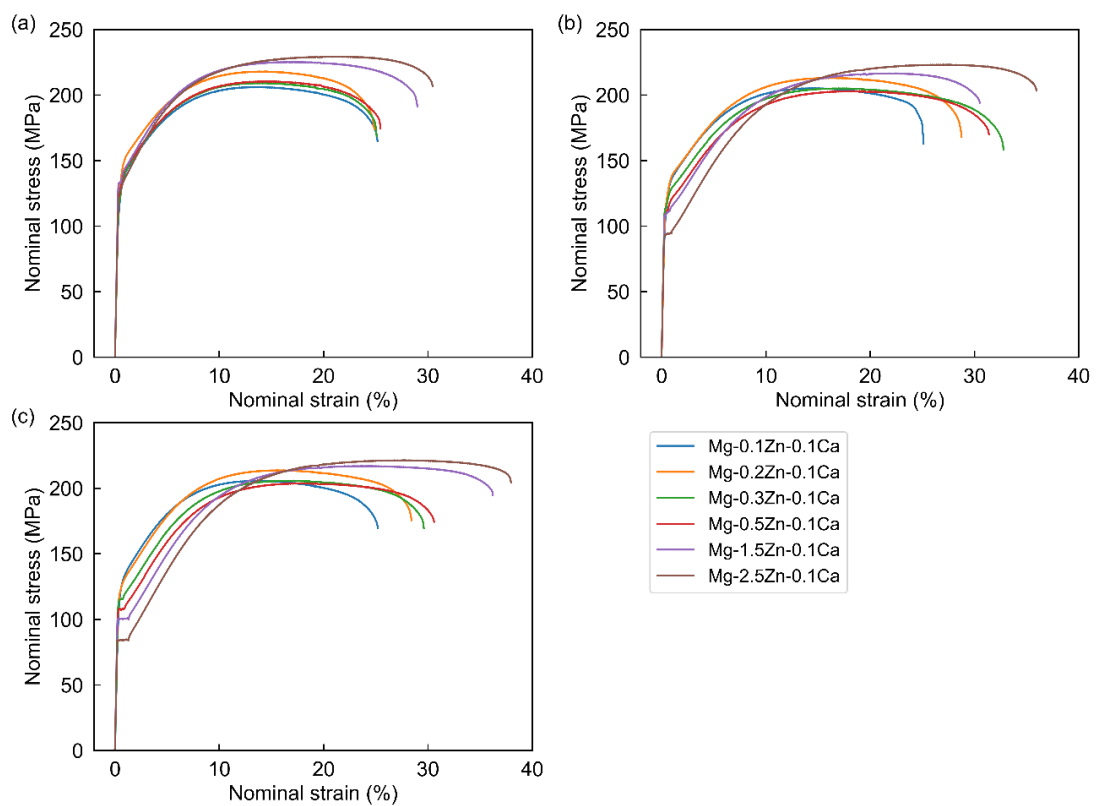


Fig. 4-3-2 Tensile curves of Mg- $x$ Zn-0.1Ca ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.5, 2.5$ ) sample stretched along (a) RD, (b) 45° and (c) TD.

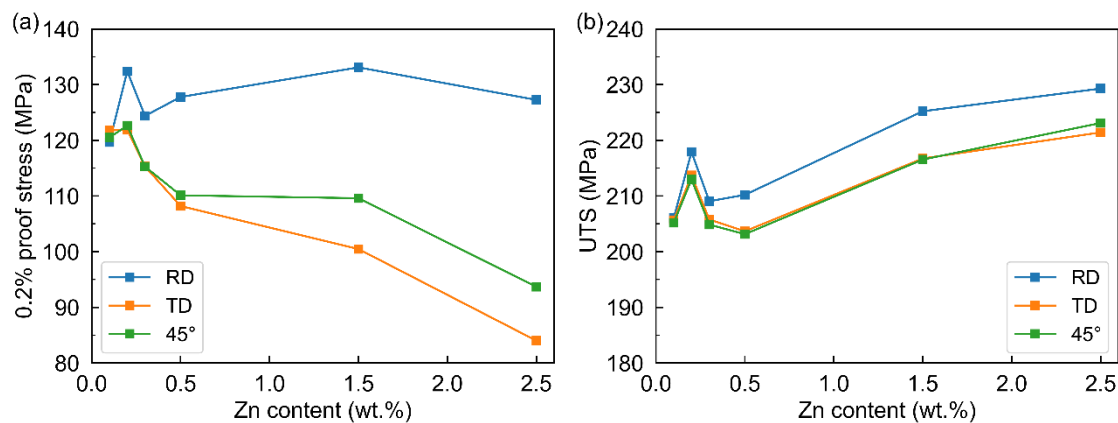


Fig. 4-3-3 Yield stress and (a) and ultimate tensile stress (b) of Mg- $x$ Zn-0.1Ca ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.5, 2.5$ ) sample.

Table 4-3-1 Tensile properties of Mg- $x$ Zn-0.1Ca ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.5, 2.5$ ) sample.

Alloy	Direction	YS (MPa)	UTS (MPa)	FE (%)	UE (%)	n-value
Mg-0.1Zn-0.1Ca	RD	120	206	25	13	0.22
	45°	121	205	24	14	0.24
	TD	122	206	25	13	0.23
Mg-0.2Zn-0.1Ca	RD	132	218	24	14	0.22
	45°	123	213	28	16	0.26
	TD	122	214	28	15	0.28
Mg-0.3Zn-0.1Ca	RD	124	209	25	13	0.22
	45°	115	205	32	16	0.28
	TD	115	206	29	17	0.31
Mg-0.5Zn-0.1Ca	RD	128	210	25	14	0.22
	45°	110	203	31	19	0.30
	TD	108	204	30	17	0.34
Mg-1.5Zn-0.1Ca	RD	133	225	29	17	0.25
	45°	110	217	30	22	0.36
	TD	100	217	36	24	0.44
Mg-2.5Zn-0.1Ca	RD	127	229	30	19	0.27
	45°	94	223	35	27	0.45
	TD	84	221	38	27	0.52

#### 4.3.2 集合組織・組織

Fig. 4-3-4 は Mg- $x$ Zn-0.1Ca ( $x = 0.2, 0.3, 1.5$ )合金圧延板材の EBSD-IPF マップと (0002)極点図である。集合組織については、3つの合金いずれにおいても同程度の集合組織強度を有しており、3.4 m.r.d. (multiples of a random distribution) ~ 3.9 m.r.d. の比較的低い値を示した。一方で、その分布形状は3つの合金で異なり、Mg-0.2Zn-0.1Ca合金板材では底面の極がRDに傾斜しているのに対してMg-1.5Zn-0.1Ca合金板材ではTDに傾斜し、極が2つに分裂したTD-split集合組織を呈していることが確認できる。また、Mg-0.3Zn-0.1Caは両者の中間に対応するような集合組織を有しており、底面の極がRDとTDの両方に傾斜していることが確認できる。これは、Mg-Zn-Ca合金を始めとしたいくつかの合金系で報告されているTD-split集合組織について、Mg- $x$ Zn-0.1Ca合金での形成に要する臨界Zn濃度がZn濃度が0.3 wt.%程度である可能性を示唆している。

一方、組織自体に関しては、いずれも等軸粒からなる完全再結晶組織を有しており、その粒径はそれぞれ0.2、0.3、0.5 wt.%で13、17、19  $\mu\text{m}$ と、Zn添加量の増加に伴って増加することが確認された。同様の傾向は、Mg-Zn-Nd [27]、Mg-Zn-Ce [12]、Mg-Zn-Ca [15]合金でも報告されている。これについて、Sanjariらは、Mg- $x$ Zn-1Nd(wt.%)合金の結晶粒成長挙動の観察から、Zn添加量の増加に伴うNd(Mg,Zn)<sub>3</sub>析出物の形成がNd母相濃度を減少させ、これに伴ってSolute-drag効果が弱化されることが高Zn添加量の合金で粗大化速度が高くなる原因であると報告している[27]。Mg-Zn-Ca系では、Ca<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>、Ca<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>Zn<sub>13</sub>に代表されるようないくつかの三元系化合物が報告されており[28]、Zn添加による結晶粒の粗大化はこれらの化合物のいずれかの形成に起因したものであると考えられる。これを確認するため、Mg-0.3Zn-0.1CaとMg-1.5Zn-0.1Ca合金試料のSEM画像を撮影し、Fig. 4-3-5に示した。この図より、Mg-0.3Zn-0.1Ca試料には第二相粒子が含まれていないのに対し、Mg-1.5Zn-0.1Ca試料にはわずかに第二相粒子が存在することが確認された。また、EDS点分析によって測定された化合物粒子のZn/Ca比は1.74であった。これは、Ca<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>相の理論Zn/Ca比の1.5に近く、Mg-1.5Zn-0.1Caで観察された化合物はCa<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>相であると考えられる。

Fig. 4-3-6、Fig. 4-3-7、Fig. 4-3-8はそれぞれMg- $x$ Zn-0.1Ca合金試料の変形前および2、5、10%引張変形時の同一領域におけるEBSD観察結果についてIPFマップにIQマップを重ねて表示したものである。また、引張変形時の条件では変形前のIPFマップとの比較により引張双晶のみを抽出して表示したのもも示した。いずれの条件にお



いても引張変形によって $\{10\bar{1}2\}$ 引張双晶や $\{10\bar{1}1\}$ 圧縮双晶、 $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ 二重双晶の3種類の双晶が形成された。しかし、 $\{10\bar{1}1\}$ 圧縮双晶、 $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ 二重双晶の割合は僅かであり、ほとんどの双晶は $\{10\bar{1}2\}$ 引張双晶であった。これらのEBSD観察結果から変形前と変形後のIPFマップを比較し、引張双晶分率を算出した結果をTable 4-3-2に示す。いずれの合金においても、変形量の増加に伴い引張双晶分率が増加していることが確認できる。また、同じひずみ量で比較すると、Zn添加量の少ない合金ほど引張双晶分率が高くなることが分かる。一般に変形双晶は粒径が大きい条件ほど生じやすいとされている[29]。しかし、Fig. 4-3-4に示したEBSDによる組織観察で得られた粒径はZn添加量0.2、0.3、0.5 wt.%で13、17、19  $\mu\text{m}$ と、Zn添加量が多い合金ほど粒が粗大になっている。このため、Zn添加量の増加による引張双晶分率の低下は粒径による影響では説明がつかず、他の要因があるものと考えられる。

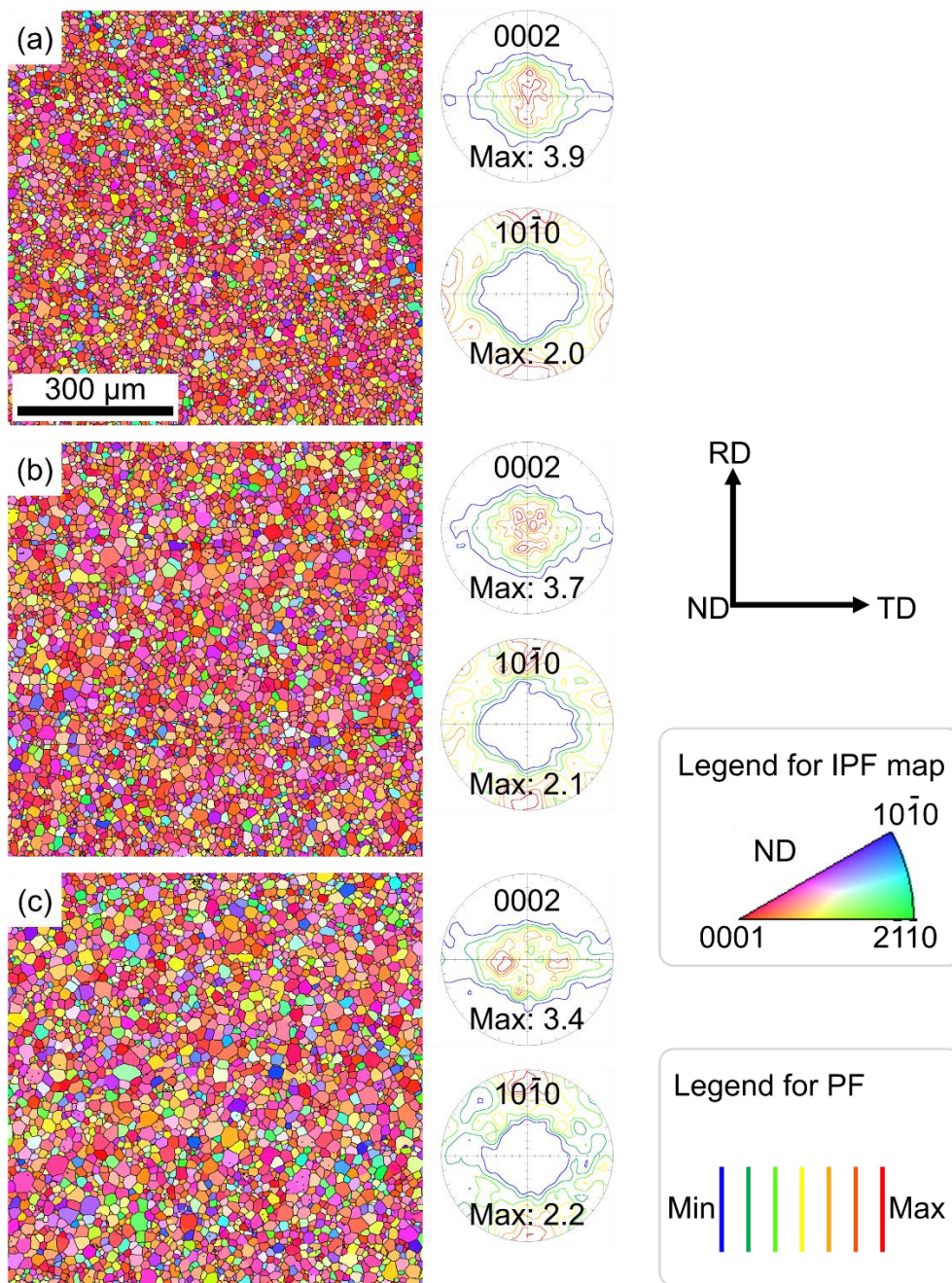


Fig. 4-3-4 IPF maps and pole figures of annealed (a) Mg-0.2Zn-0.1Ca, (b) Mg-0.3Zn-0.1Ca and (c) Mg-1.5Zn-0.1Ca sample.

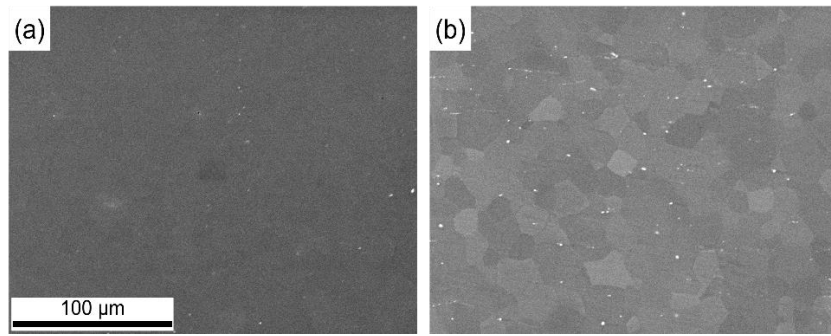


Fig. 4-3-5 SEM micrographs of annealed (a) Mg-0.3Zn-0.1Ca and (b) Mg-1.5Zn-0.1Ca sample.

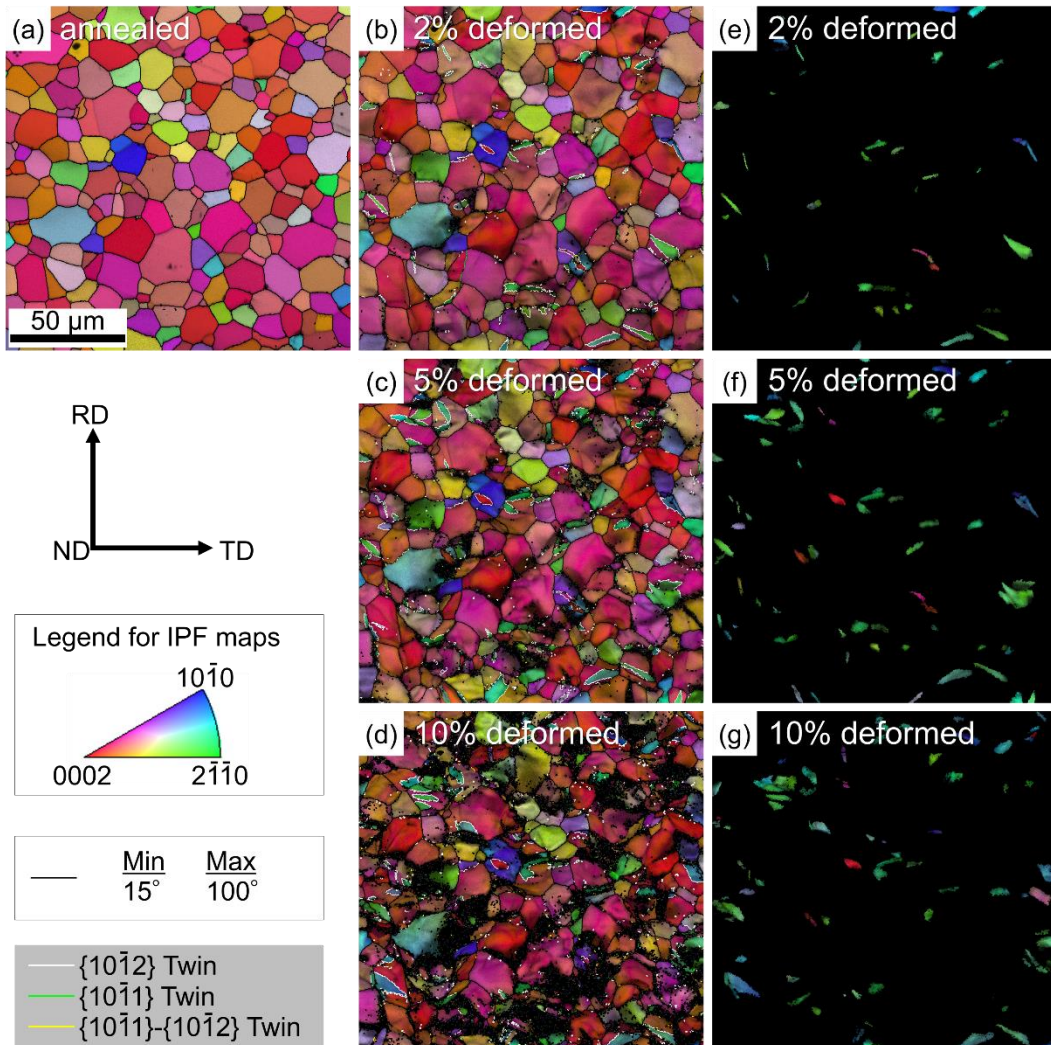


Fig. 4-3-6 IPF maps of annealed (a), 2, 5 and 10 % deformed (b,c,d) Mg-0.2Zn-0.1Ca sample. Extracted tensile twin for 2, 5 and 10 % deformed sample is shown in (e,f,g).

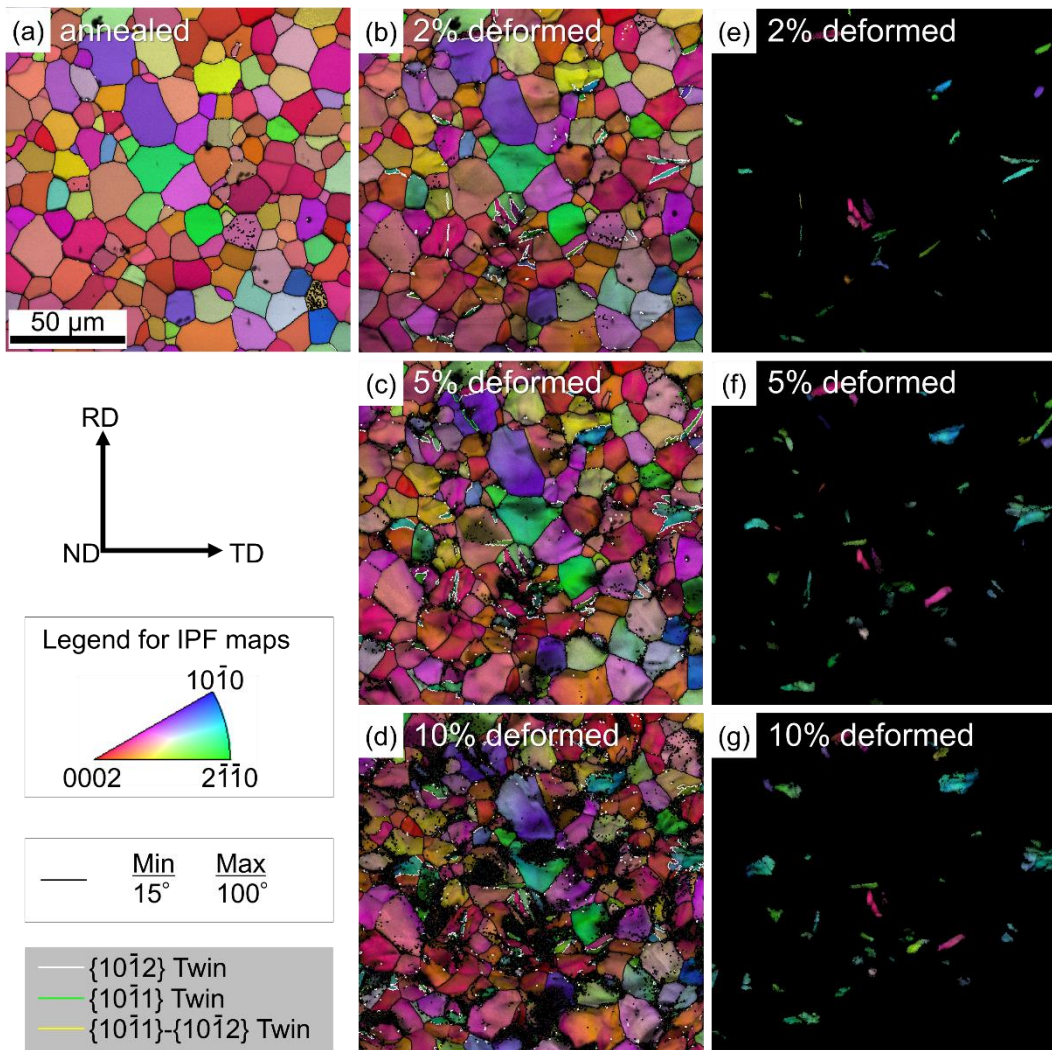


Fig. 4-3-7 IPF maps of annealed (a), 2, 5 and 10 % deformed (b,c,d) Mg-0.3Zn-0.1Ca sample. Extracted tensile twin for 2, 5 and 10 % deformed sample is shown in (e,f,g).

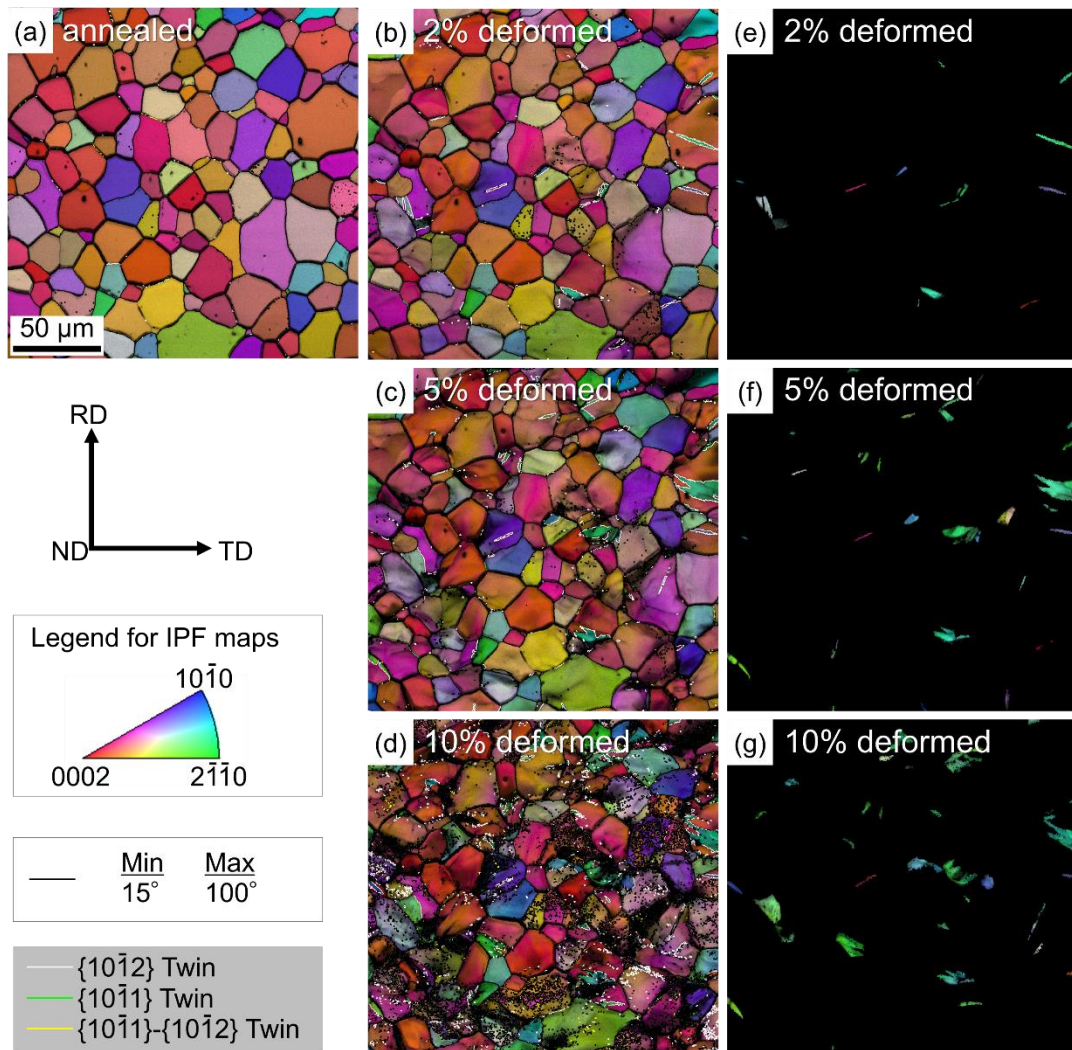


Fig. 4-3-8 IPF maps of annealed (a), 2, 5 and 10 % deformed (b,c,d) Mg-1.5Zn-0.1Ca sample. Extracted tensile twin for 2, 5 and 10 % deformed sample is shown in (e,f,g).

Table 4-3-2. Measured tensile-twin fraction of Mg- $x$ Zn-0.1Ca ( $x = 0.2, 0.3, 1.5$ ) (wt.%) tensile stretched sample at different tensile strain.

Alloy (wt.%)	2% strain	5% stain	10% strain
Mg-0.2Zn-0.1Ca	2.25	4.58	5.26
Mg-0.3Zn-0.1Ca	1.72	3.77	3.96
Mg-1.5Zn-0.1Ca	0.70	2.27	3.72

### 4.3.3 VPSC シミュレーション

VPSC シミュレーションは Fig. 4-3-4 に示した EBSD 観察結果に含まれる全ての粒について、各結晶粒の平均方位を面積率で重み付き平均した集合組織情報を用いて行った。この際、Mg-0.2Zn-0.1Ca 合金、Mg-0.3Zn-0.1Ca 合金、Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金それぞれについて、8484、6516、5880 個の結晶粒の情報を用いた。VPSC シミュレーションに必要な Voce-Hardening パラメータは、RD と TD に沿った引張曲線の実験データ、および Table 4-3-2 に示した双晶分率を対象に、VPSC シミュレーションによる計算結果が実験結果を再現するように 2 章で説明した Nelder-Mead 法による自動化手法を用いて行った。Fig. 4-3-9 にこの際の Nelder-Mead 法の反復に伴う評価関数  $J$  の変化を示す。Mg-0.2Zn-0.1Ca、Mg-0.3Zn-0.1Ca、Mg-1.5Zn-0.1Ca のいずれの場合においても反復回数 100 回までに評価関数の値は急速に減少し、その後緩やかに減少した。また、すべての条件で最終的な評価関数値は初期値の 1/40 未満にまで減少しており、推定初期値に比べて引張曲線と双晶分率の実験結果を精度よく再現するパラメータが得られていることが分かる。Fig. 4-3-10 は得られた Voce 硬化パラメータを用いて計算した引張曲線、双晶分率と対応する実験結果を比較した図で、曲線とマーカーがそれぞれ計算結果、実験結果を表している。フィッティングに用いた RD、TD の引張曲線および双晶分率のいずれも実験値と計算値は非常に近く、VPSC シミュレーションによってこれらの値が正確に再現されていることが分かる。また、特筆すべきはパラメータフィッティングでは使用しなかった  $45^\circ$  の引張曲線についても計算結果が実験結果を正確に再現している点である。このことは、得られたパラメータが RD と TD に沿った引張だけでなく、板材試料全体の塑性異方性を再現していることを示しており、得られた Voce 硬化パラメータの妥当性を更に裏付けるものといえる。

このフィッティングの過程により得られた Mg-0.2Zn-0.1Ca 合金、Mg-0.3Zn-0.1Ca 合金、Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金の Voce 硬化パラメータを Table 4-3-3 に示す。Mg- $x$ Zn-0.1Ca ( $x = 0.2, 0.3, 1.5$ ) 合金それぞれについて柱面  $\langle a \rangle$  すべりと底面  $\langle a \rangle$  すべりの無ひずみ状態でのしきい応力比 ( $\tau_o^{\text{pri}} / \tau_o^{\text{bas}}$ ) は 5.33、5.59、6.15 であり、これは純 Mg の単結晶で測定された値 ( $\sim 85$ ) [30] よりもはるかに低い値であるが、多結晶 Mg 合金を対象とした VPSC シミュレーション解析ではよく見られる傾向である [30,31]。この不一致は、VPSC シミュレーションにおけるしきい応力に反映される結晶粒微細化強化や固溶強化等の各種強化メカニズムが非底面すべりと底面  $\langle a \rangle$  すべりの間のしきい応力比を減少させることに起因したものであると考えられている [30]。

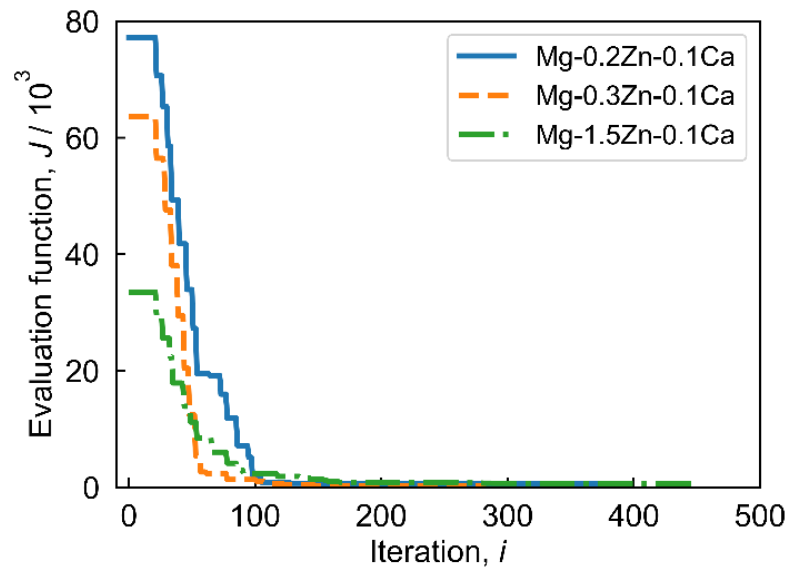


Fig. 4-3-9 Transition of the evaluation function during parameter fitting process.

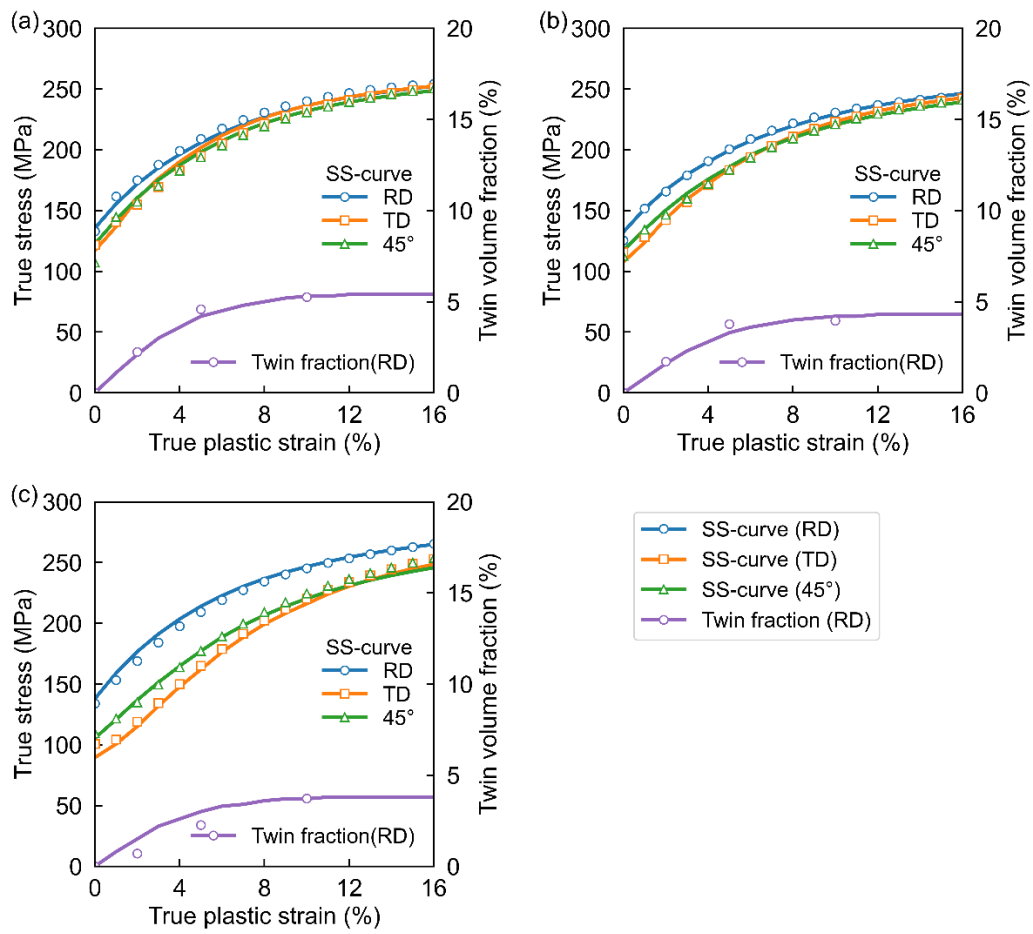


Fig. 4-3-10 Stress-strain and tensile twin fraction curves of (a) Mg-0.2Zn-0.1Ca, (b) Mg-0.3Zn-0.1Ca and (c) Mg-1.5Zn-0.1Ca sample. The experimental data are shown by markers, and simulation results are shown by curves.



Table 4-3-3 The obtained Voce-hardening parameters of Mg- $x$ Zn-0.1Ca ( $x = 0.2, 0.3, 1.5$ ) (wt.%) alloy sheets.

Alloy	Deformation Mode	Voce-Hardening parameter (MPa)			
		$\tau_0$	$\tau_1$	$\theta_0$	$\theta_1$
Mg-0.2Zn-0.1Ca	Basal<a>	19.0	10.7	94.5	0.0
	Prismatic<a>	101.3	11.0	155.5	0.0
	Pyramidal<c+a>	175.0	150.0	300.0	0.0
	Tensile twin	26.6	0.0	60.2	0.0
Mg-0.3Zn-0.1Ca	Basal<a>	18.0	11.4	87.1	0.0
	Prismatic<a>	100.6	9.7	103.2	0.0
	Pyramidal<c+a>	175.0	150.0	300.0	0.0
	Tensile twin	31.7	0.0	21.2	0.0
Mg-1.5Zn-0.1Ca	Basal<a>	17.6	15.8	78.9	0.0
	Prismatic<a>	108.3	8.6	96.2	0.0
	Pyramidal<c+a>	175.0	150.0	300.0	0.0
	Tensile twin	32.0	0.0	26.0	0.0

#### 4.4 考察

本研究では、Mg-xZn-0.1Ca合金の機械的特性に及ぼすZn添加量の影響を実験および計算の両側面から検討した。Zn添加量を0.2 wt.%から0.3 wt.%に増やすと、エリクセン値は6.6 mmから8.4 mmに大きく改善した。Mg合金の成形性の低さは、常温で活発に活動する変形モードが限られていること、およびMg合金の圧延とそれに続く焼鈍により形成される集合組織に起因するとされている。Mg-Zn-Ca系合金の良好な成形性は、主には後者の集合組織の弱化によるものであると考えられている。一方で、Mg-Zn単結晶を用いた実験ではZn希薄域においてZn添加に伴う柱面<a>すべりの固溶軟化が生じることも報告されており[32]、Zn添加による柱面<a>すべりの活動増加が成形性向上に寄与する可能性も考えられる。このため、本研究では、Zn添加がすべり系の活動度と集合組織に及ぼす影響それぞれについてより詳細に解析することで、Mg-xZn-0.1Ca合金のZn添加量を0.2 wt.%から0.3 wt.%に増加させた際の成形性の急激な改善の発現メカニズムについて調査した。

##### 4.4.1 Zn添加量と各変形モードの関係

Fig. 4-4-1はTable 4-3-3に示されたVoce硬化パラメータから計算されたVoce硬化曲線を変形モードごとに分けて示している。Fig. 4-4-1 (b)で示されるように、Mg-xZn-0.1Ca合金のZn添加量を0.2、0.3、1.5と増加させるに従い、Zn添加量0.2 wt.%から0.3 wt.%で柱面<a>すべりのしきい応力は一度低下した後、0.3 wt.%から1.5 wt.%で上昇に転じている。同様の傾向はMg-Zn合金単結晶を用いた実験で測定されたZn希薄域における柱面<a>すべりのCRSSでも観察されており[32]、関係が示唆される。今回行った引張試験では、Zn添加量が0.1 wt.%から0.2 wt.%に増加すると降伏応力は増加するものの、その後0.2 wt.%から0.3 wt.%に増加した際は逆に減少に転じた。後に述べるが引張変形の最初期では底面<a>すべりと引張双晶が優先的に活動する。これを踏まえて0.2Znと0.3Znの各変形モードのしきい応力を確認すると、底面<a>すべりではほとんど差が見られず、引張双晶では降伏応力の高い0.2Znの条件の方がしきい応力が低くなっている。このことから、Zn添加量0.2 wt.%から0.3 wt.%にかけての降伏応力の減少はしきい応力によって説明することはできず、この傾向は0.2 wt.%Znと0.3 wt.%Znの試料の集合組織の差によって説明されるものと考えられる。

Fig. 4-4-2は引張変形の進行に伴う各変形モードの相対的な活動度の推移をMg-0.2Zn-0.1Ca、Mg-0.3Zn-0.1Ca、Mg-1.5Zn-0.1Caの合金ごとに分けて示したものであ

る。全ての合金、引張方向において、変形初期には底面<a>すべりに加え、引張双晶がわずかに活動することが確認できる。また、その後変形が進行するにつれて、柱面<a>すべりの活動が増加することも全条件に共通した傾向であると言える。これらの傾向は Mg 合金の引張変形を対象とした多くの VPSC 解析で確認されている[6,26,33-36]。また、合金ごとの差としては最も Zn 添加量の多い Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金において、他の合金よりも RD-TD 間の変形モード活動度の差が大きくなっている点が挙げられる。Mg-1.5Zn-0.1Ca は Fig. 4-3-4 に示すように明瞭な TD-split 集合組織を呈している。また、TD-split 集合組織の TD に約 35° 程度傾いた極はシュミット因子の観点から底面<a>すべり活動に有利な集合組織であると考えられる。これらを踏まえて Mg-1.5Zn-0.1Ca の RD-TD の変形モード活動度を確認すると、変形の最初期を除いて TD への引張における底面<a>すべりの活動が RD のそれを上回っているため、Mg-1.5Zn-0.1Ca の高い面内異方性は、TD-split 集合組織に起因するものであると考えられる。

成形性が大きく異なる Mg-0.2Zn-0.1Ca および Mg-0.3Zn-0.1Ca の変形モード活動度を比較すると、Mg-0.2Zn-0.1Ca において、柱面<a>すべりがより活発に活動している点を確認できる。Fig. 4-4-1 (b)において、Mg-0.2Zn-0.1Ca は Mg-0.3Zn-0.1Ca よりも高い柱面<a>すべりのしきい応力を有しており、Mg-0.2Zn-0.1Ca でより柱面<a>すべりが活発に活動したことは、一見不自然に思える結果である。しかし、無ひずみ状態での底面<a>すべりととのしきい応力比 ( $\tau_o^{pri} / \tau_o^{bas}$ ) が変形モードの活動度に大きな影響を与えるという報告[30,31]を元に検討すると、Mg-0.3Zn-0.1Ca の  $\tau_o^{pri} / \tau_o^{bas} = 5.33$  という値に対して、Mg-0.2Zn-0.1Ca では  $\tau_o^{pri} / \tau_o^{bas} = 5.59$  であり、Mg-0.2Zn-0.1Ca のほうが相対的により「軟らかい」柱面<a>すべりを有しているために柱面<a>すべりがより活発に活動したと考えられる。Mg 合金における柱面<a>すべりの活動に関して重要な実験的事実として、柱面<a>すべりは結晶粒が微細であるほど活動しやすいことが報告されている[37]。今回、より高い柱面<a>すべりの活動が確認された Mg-0.2Zn-0.1Ca 合金は Mg-0.3Zn-0.1Ca 合金よりも微細な粒径を有している。このため、今回 VPSC シミュレーションによって得られた Mg-0.2Zn-0.1Ca 合金におけるより高い柱面<a>すべりの活動は、柱面<a>すべりの活動の粒径依存性を反映したものである可能性がある。

以上をまとめると、成形性が急激に上昇した 0.2 wt.%Zn から 0.3 wt.%Zn の間にかけて、Mg-Zn 単結晶で確認されている柱面<a>すべりの固溶軟化と同等の柱面<a>すべりのしきい応力低下は認められた。しかし、底面<a>すべりととのしきい応力比 ( $\tau_o^{pri} / \tau_o^{bas}$ ) による影響で 0.3 wt.%Zn は 0.2 wt.%Zn よりも柱面<a>すべりが活動しづらい合金で

あると言うことができる。このため、Mg-0.2Zn-0.1Ca と Mg-0.3Zn-0.1Ca の間の成形性の急激な向上は、Zn の添加による柱面<a>すべりの活動増加によって説明することは難しいと考えられる。

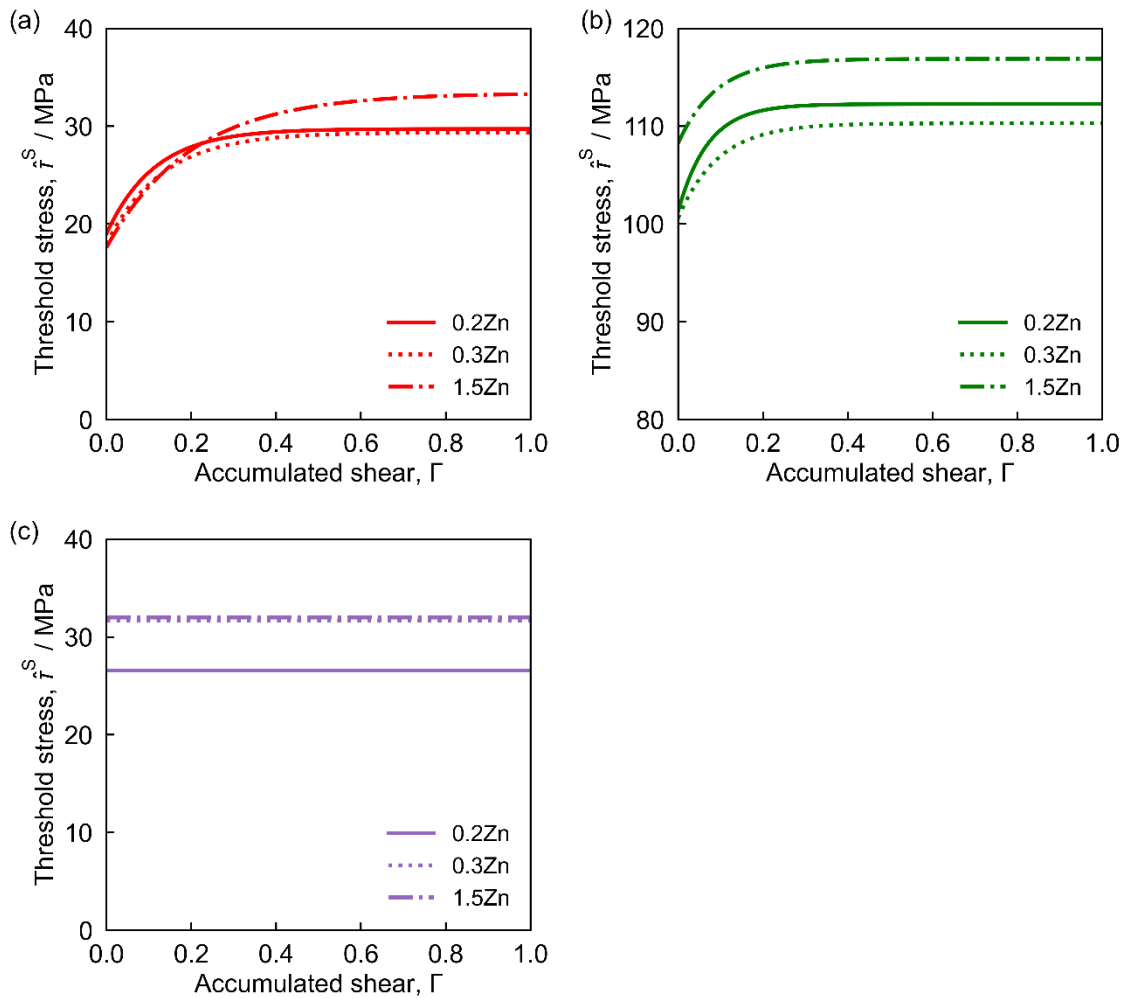


Fig. 4-4-1 Calculated Voce-hardening curves of (a) basal <a> slip, (b) prismatic <a> slip and (c) tensile twinning of Mg- $x$ Zn-0.1Ca ( $x = 0.2, 0.3, 1.5$ ) sample.

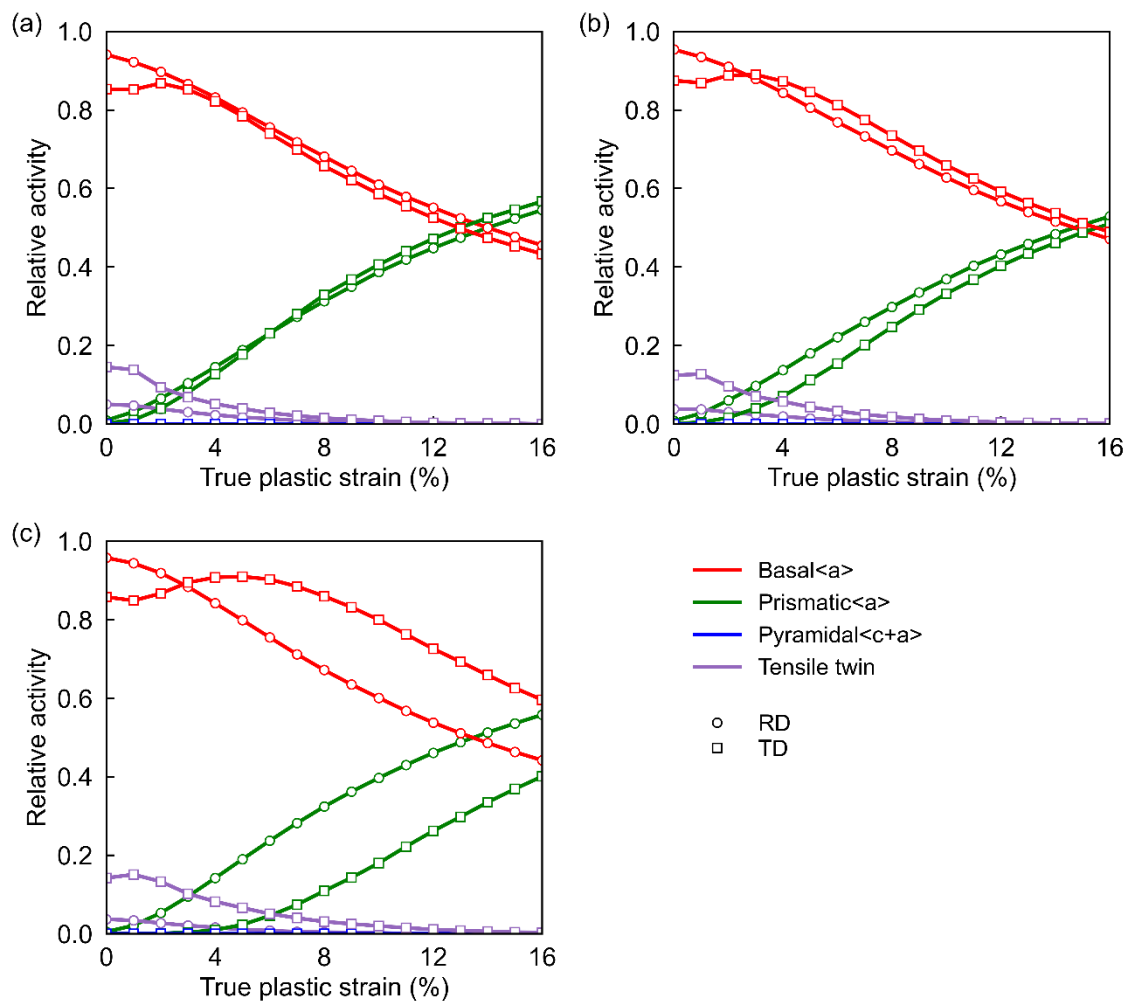


Fig. 4-4-2 The calculated relative activities of deformation modes during tensile deformation of (a) Mg-0.2Zn-0.1Ca, (b) Mg-0.3Zn-0.1Ca and (c) Mg-1.5Zn-0.1Ca sample along RD and TD.

#### 4.4.2 Zn 添加量と集合組織の関係

Mg 合金圧延板材の室温成形性はその集合組織の強度と分布に大きく影響されることが知られている。また、特に良好な成形性が得られる Mg-Zn-RE 合金や Mg-Zn-Ca 合金では、圧延後の焼鈍によって底面の極が TD に約 35° 傾斜した TD-split 集合組織と呼ばれる特異な集合組織を呈することが知られている。この TD-split 集合組織は張出し成形時に主となる二軸引張応力下での底面<a>すべりの活動に有利な粒が多く、特に成形性改善に有効であることが知られている [1,5,7,8,10-20,38]。一方で、TD-split 集合

組織の形成起源については諸説あり、十数年もの間活発に議論の対象となってきたのにもかかわらず、未だに決定的な説明は得られていない。しかし、その中で溶質元素の粒界への偏析（粒界偏析）とそれによる Solute-drag 効果が圧延板材の再結晶・粒成長プロセスに何らかの影響を与え、TD-split 集合組織の形成を誘起するという説は有力視されている[13,17,39,40]。今回の場合、Zn 添加量を 0.2 wt.%、0.3 wt.%、1.5 wt.%と増加させるに従い、集合組織は徐々に TD-split 集合組織に遷移した。Mg-Zn-Ca 合金における Zn と Ca の粒界偏析量は Zn 添加量の増加とともに増加することが報告されており[39]、Solute-drag 効果は Zn 添加量の増加とともに強くなることが予測される。したがって、本研究で観察された Zn 添加量の増加による TD-split 集合組織への遷移は Zn および Ca の粒界偏析量の増加、およびそれに伴う Solute-drag 効果の強化によるものであると考えられる。

Zn 添加に伴う集合組織の遷移が室温成形性に及ぼす影響をより定量的に調べるため、Fig. 4-3-4 の EBSD データから RD および TD に沿った底面<a>すべりのシュミット因子を計算した。計算されたシュミット因子を Fig. 4-4-3 に示す。Zn 添加量を 0.2 wt.% から 0.3 wt.%に増加させると、TD に沿ったシュミット因子は 0.27 から 0.29 に著しく増加した。その後も Zn 添加量の増加に伴いシュミット因子は増加するものの、増加の程度は 0.2 wt.%Zn から 0.3 wt.%Zn の区間に比べると緩やかである。一方で、RD に沿ったシュミット因子は TD-split 集合組織への遷移に伴う RD に傾斜した粒の相対的な減少により、Zn 添加量の増加とともに減少した。しかし、その減少量は TD へのシュミット因子の増加量と比べると僅かであり、板材全体の平均としては、Zn 添加量の増加に伴い、板面内方向への引張時に底面<a>すべりが活動しやすくなる事を示している。また、この変化が特に 0.2 wt.%から 0.3 wt.%の間で顕著であったことを考えると、今回観察された 0.2 wt.%から 0.3 wt.%での成形性の急激な改善について、その主要因は集合組織の変化によるものであると結論づけられる。

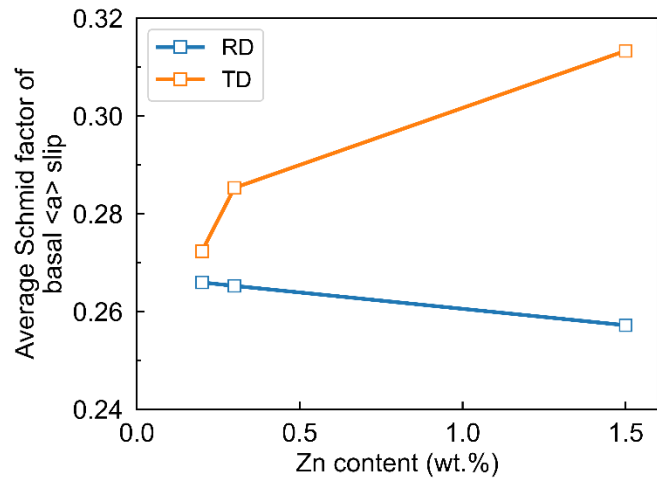


Fig. 4-4-3 Average basal <a> Schmid factor of Mg- $x$ Zn-0.1Ca ( $x = 0.2, 0.3, 1.5$ ) sample along RD and TD.

#### 4.5 結言

希薄 Mg- $x$ Zn-0.1Ca ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.5, 2.5$ ) の室温成形性、引張特性、および集合組織に及ぼす Zn 濃度の影響を系統的に調べることで、以下の結論が得られた。

- (1) Zn 添加量の増加に伴い、集合組織は TD-split 集合組織に遷移した。この遷移は Zn 添加量 0.3 wt.% 以上で徐々に生じ、Zn 添加量が 0.3 wt.% の時点では僅かな TD-split 成分が観察されたのに対して、Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金では明瞭な TD-split 集合組織が形成された。
- (2) Mg-0.2Zn-0.1Ca 合金は 6.6mm と中程度の IE 値を示したのに対し、Mg-0.3Zn-0.1Ca 合金は 8.4mm と大きな IE 値を示した。この室温成形性の大幅な改善は、0.3 wt.% Zn 試料で TD-split 集合組織成分が形成されたことに関連していると思われる。
- (3) VPSC シミュレーションの結果から、Zn 濃度を 0.2 wt.% から 0.3 wt.% に増加させると、柱面<a>すべりのしきい応力が減少することが示された。しかし、このしきい応力の減少は変形中の柱面<a>すべりの活動に大きな影響を与えない。



#### 4.6 参考文献

- [1] 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.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.04.017>.
- [2] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.132>.
- [3] 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. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6314-5>.
- [4] 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.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.029>.
- [5] A. Imandoust, C.D. Barrett, T. Al-Samman, K.A. Inal, H. El Kadiri, A review on the effect of rare-earth elements on texture evolution during processing of magnesium alloys, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 1–29.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-016-0371-0>.
- [6] J. Bohlen, M.R. Nurnberg, 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. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.11.013>.
- [7] L.W.F. Mackenzie, M.O. Pekguleryuz, The recrystallization and texture of magnesium-zinc-cerium alloys, *Scr. Mater.* 59 (2008) 665–668.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.05.021>.
- [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. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MEP2008257>.
- [9] Y. Chino, K. Sassa, M. Mabuchi, Tensile properties and stretch formability of Mg-1.5 mass %-0.2 mass % Ce sheet rolled at 723 K, *Mater. Trans.* 49 (2008) 1710–1712. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MEP2008136>.

- [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. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.01.074>.
- [11] X. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, Static recrystallization behavior of hot-rolled Mg-Zn-Ce magnesium alloy sheet, *J. Alloys Compd.* 724 (2017) 981–990. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.093>.
- [12] Y. Chino, X. Huang, K. Suzuki, K. Sassa, M. Mabuchi, Influence of Zn concentration on stretch formability at room temperature of Mg-Zn-Ce alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2010) 566–572. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.081>.
- [13] 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. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.12.045>.
- [14] 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. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009385>.
- [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, *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met.* 75 (2011) 35–41. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.75.35>.
- [16] M.Z. Bian, Z.R. Zeng, S.W. Xu, S.M. Zhu, Y.M. Zhu, C.H.J. Davies, N. Birbilis, J.F. Nie, Improving Formability of Mg–Ca–Zr Sheet Alloy by Microalloying of Zn, *Adv. Eng. Mater.* 18 (2016) 1763–1769. <https://doi.org/10.1002/adem.201600293>.
- [17] 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. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43415-z>.
- [18] 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.

- <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2011048>.
- [19] L.Q. Zhao, C. Wang, J.C. Chen, H. Ning, Z.Z. Yang, J. Xu, H.Y. Wang, Development of weak-textured and high-performance Mg–Zn–Ca alloy sheets based on Zn content optimization, *J. Alloys Compd.* 849 (2020) 156640. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156640>.
- [20] Z.H. Li, T.T. Sasaki, T. Shiroyama, A. Miura, K. Uchida, K. Hono, Simultaneous achievement of high thermal conductivity, high strength and formability in Mg–Zn–Ca–Zr sheet alloy, *Mater. Res. Lett.* 8 (2020) 335–340. <https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1759718>.
- [21] 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. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138474>.
- [22] S. Li, X. Yang, J. Hou, W. Du, A review on thermal conductivity of magnesium and its alloys, *J. Magnes. Alloy.* 8 (2020) 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.08.002>.
- [23] D. Wan, J. Wang, L. Lin, Z. Feng, G. Yang, Damping properties of Mg–Ca binary alloys, *Phys. B Condens. Matter.* 403 (2008) 2438–2442. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.01.008>.
- [24] 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, *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met.* 82 (2018) 249–255. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2018007>.
- [25] R.A. Lebensohn, C.N. Tome, A self-consistent anisotropic approach for the simulation of plastic deformation and texture development of polycrystals: Application to zirconium alloys, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 2611–2624. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(93\)90130-K](https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90130-K).
- [26] M. Bian, X. Huang, Y. Chino, A combined experimental and numerical study on room temperature formable magnesium–silver–calcium alloys, *J. Alloys Compd.* 834 (2020) 155017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155017>.
- [27] M. Sanjari, A.R. Farkoosh, B. Shalchi Amirkhiz, Y. He, A. Javaid, A.S. Kabir, J.

- Su, I.H. Jung, S. Yue, The role of the Zn/Nd ratio in the microstructural evolution of the Mg-Zn-Nd system during static recrystallization: Grain boundary partitioning of solutes, *Scr. Mater.* 134 (2017) 1–5.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.01.033>.
- [28] 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. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.03.014>.
- [29] M.A. Meyers, O. Vöhringer, V.A. Lubarda, The onset of twinning in metals: A constitutive description, *Acta Mater.* 49 (2001) 4025–4039.  
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00300-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00300-7).
- [30] B. Raeisinia, S.R. Agnew, A. Akhtar, Incorporation of solid solution alloying effects into polycrystal modeling of Mg alloys, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 42 (2011) 1418–1430. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0527-5>.
- [31] W.B. Hutchinson, M.R. Barnett, Effective values of critical resolved shear stress for slip in polycrystalline magnesium and other hcp metals, *Scr. Mater.* 63 (2010) 737–740. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.05.047>.
- [32] A. Akhtar, E. Teghtsoonian, Solid solution strengthening of magnesium single crystals-ii the effect of solute on the ease of prismatic slip, *Acta Metall.* 17 (1969) 1351–1356. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(69\)90152-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(69)90152-7).
- [33] B. Hutchinson, J. Jain, M.R. Barnett, A minimum parameter approach to crystal plasticity modelling, *Acta Mater.* 60 (2012) 5391–5398.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.057>.
- [34] T. Ebeling, C. Hartig, T. Laser, R. Bormann, Material law parameter determination of magnesium alloys, *Mater. Sci. Eng. A*. 527 (2009) 272–280.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.07.072>.
- [35] M.Z. Bian, A. Tripathi, H. Yu, N.D. Nam, L.M. Yan, Effect of aluminum content on the texture and mechanical behavior of Mg-1wt% Mn wrought magnesium alloys, *Mater. Sci. Eng. A*. 639 (2015) 320–326.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.022>.
- [36] Q. Chen, L. Hu, L. Shi, T. Zhou, M. Yang, J. Tu, Assessment in predictability of

- visco-plastic self-consistent model with a minimum parameter approach:  
Numerical investigation of plastic deformation behavior of AZ31 magnesium alloy for various loading conditions, *Mater. Sci. Eng. A.* 774 (2020) 138912. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.138912>.
- [37] 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. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00005-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00005-3).
- [38] P.-Y. Wang, J.-G. Wang, H.-L. Jia, C. Wang, J.-S. Li, Z.-T. Hu, M. Zha, H.-Y. Wang, Development of high strength and formability Mg-6Zn-0.2Ca alloy via multi-pass warm rolling and aging treatment, *Mater. Sci. Eng. A.* 819 (2021) 141452. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141452>.
- [39] 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. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2020020>.
- [40] 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 Phys. Metall. Mater. Sci.* 45 (2014) 3205–3212. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1950-1>.

## 5 章

# CALPHAD 法とフェーズフィールド法による 多成分マグネシウム合金の Solute drag・共偏析解析

### 5.1 緒言

Mg 合金圧延板材の普及を妨げている低い室温成形性は、大きく分けて2つの要因に由来する[1]。一つは底面<a>すべり以外のすべり系が非常に活動しづらいことによる Mg の結晶単位での強い塑性異方性である。この問題の解決は難しく、合金元素の添加により若干の改善が見られるという報告はあるものの、成形性の大幅な向上のためには加工温度の上昇による非底面すべりの活性化[2,3]に頼るしかないのが現状である。しかし、加工温度の上昇は材料の加熱工程の追加による生産性の低下や加工コストの増加に繋がり、工業的な適用を考える上では好ましいとは言い難い。Mg 合金圧延板材の低い成形性を誘起するもう一つの要因は、圧延後の焼鈍により生じる強い底面集合組織である。このため、集合組織の弱化が室温成形性の改善に有効であり、圧延プロセスの改善[4-6]や新たな合金の開発による集合組織の弱化をもとにした成形性改善が試みられてきた。特に、新たな合金の開発は、既存の生産設備が再利用可能であるなどの利点が見込まれるため、積極的に研究が進められている。集合組織の弱化により良好な室温成形性を示す合金としては、これまでに希土類 (RE) 元素を含む Mg-RE 合金、Mg-Zn 合金に RE を添加した Mg-Zn-RE 合金[7-12]、4 章で取り扱った Mg-Zn-Ca 合金[13-19]に加え、Mg-Ca 合金に遷移元素を添加したいくつかの合金[20-23]が発見されている。これらの合金における合金元素添加による集合組織弱化のメカニズムは十数年に渡って広く研究され[7,12,30-39,17,18,24-29]、様々なメカニズムが提唱されてきたものの、未だに完全には明らかになっていない。

集合組織弱化のメカニズムとして提唱されている例としては、晶出物による再結晶粒の核形成 (Particle stimulated nucleation) [12,28,37]やせん断帯での再結晶粒の核形成 (Shear bands nucleation) [12,28,29,31,35]による再結晶過程の変化、Zener 効果[12]や Solute-drag 効果[12,28,31,34]による再結晶・粒成長過程の変化によるものなどが挙げられる。しかし、Mg 合金における集合組織弱化は、析出物の存在しない合金[31]や、合金元素が母相自体の性質に与える影響が非常に小さいと考えられる ppm レベルの希薄合金でさえも報告されている[22,23]。これらを踏まえると、提唱されてきたメカニ

ズムの中で、Solute-drag 効果による再結晶過程の変化は、他に比べてより有力な説であるといえる。Mg 合金の集合組織弱化和と粒界偏析、およびそれに伴う Solute-drag は広く研究されており[9,10,42,12,17,18,25,34,39-41]、多くの研究が粒界への複数元素の偏析が集合組織弱화에重要であることを示唆している[17,18,34]。最近では、粒界に複数の元素が共偏析することで集合組織が弱化されるという考えに基づいた合金選択基準も提案されている[22,23]。この基準では、共偏析の促進のためには、合金元素間の混合エンタルピーが負であることと、Mg より大きい原子と小さい原子の組み合わせであることが重要であると主張されている。また、この基準に基づいた合金探索により、Mg-Ni-Ca 合金が新たに室温成形性の良好な合金として発見されている[22]。これらの結果は、2つ、もしくはそれ以上の数の元素の添加により生じる溶質間相互作用が粒界偏析と Solute-drag 効果に影響し、その結果、集合組織弱화에重要な役割を果たすことを示唆している。

Solute-drag 効果とは、移動する粒界が粒界に偏析した溶質を引きずって移動することにより、粒界の移動が妨げられる現象である[43]。この現象に関する最初の理論的検討は Cahn、Lücke、Stüwe らによって行われ、Cahn-Lücke-Stüwe (CLS) モデルと呼ばれる理論モデルが提唱された[43,44]。このモデルによれば、Solute-drag 効果は粒界速度と Solute-drag 効果の強さとの関係により、挙動の異なる2つの領域に分ける事ができるとされている。一つは低速度/高駆動力領域で、この領域では Solute drag は粒界移動速度の増加とともに増加する。もう一つは、高速度/低駆動力領域で、この領域では Solute drag は粒界移動速度の増加とともに減少する。物理的な描像としては、前者は Solute-drag 効果が生じない静止した粒界から、徐々に粒界移動速度が増すにつれて Solute-drag 効果が強く働くようになる領域であり、後者は粒界の移動速度が拡散速度に比して速いために、粒界が溶質雰囲気から外れて動くことのできる領域に対応する。CLS モデルは、単純なモデルであるにも関わらず Solute-drag 効果の重要な諸挙動を再現できるという点から、Mg 合金に関するもの[42]を含む多くの研究で使用されてきた。CLS モデルの提唱後、Hillert と Sundman によってエネルギー散逸定理に基づくモデル化もなされており[45,46]、相変態界面での Solute-drag に関するものを含むいくつかの研究で用いられている[47,48]。また、最近ではフェーズフィールド (PF) シミュレーションを用いて数値的に Solute-drag を評価するアプローチも提案されている[49-54]。Solute-drag に関する最初の PF モデルは、Cha らによって開発された[51]。彼らは、PF シミュレーションによる Solute-drag 効果の評価により、CLS モデルと一致する結果が

得られることを報告している。その後、Strandlundらは、Solute-drag 効果を有効な PF 移動度として組み込むことで、溶質の拡散を解かずに Solute-drag を評価可能な PF モデルを開発し[54]、Fe-Ni 合金および Ni-Cr-Fe 合金の粒成長の計算に用いている。このように、Solute-drag 効果については多くの研究がなされている。しかし一方で、Mg 合金の集合組織弱化に何らかの重要な役割を果たすと考えられる、多成分系における溶質間相互作用が Solute-drag に及ぼす影響を詳細に検討した例は未だ存在しない。

近年、アトムプローブトモグラフィーのような高度な微細組織観察手法の発展により、粒界組成の正確な測定が可能になった[55]。これにより、粒界偏析に関する様々な新しい実験的な知見が得られると同時に、粒界組成の計算モデルによる計算値を、実験値との直接比較により検証することができるようになった。例えば、Funamoto らは、CALPHAD 法と Hillert の粒界相 (Grain boundary phase; GBP) モデル[56]を組み合わせた手法を提案し、多成分合金の粒界の平衡組成を高い精度で予測可能であることを報告している[57]。

本研究では、多元系 Mg 合金における Solute-drag 効果を評価し、溶質間相互作用が Solute-drag 効果に及ぼす影響を明らかにするため、Solute-drag 効果に関する CALPHAD 連成 PF モデルを開発した。このモデルを用いて、集合組織の弱化が生じることが明らかとなっている Mg-1.5Zn-0.1Ca (wt.%)合金、および集合組織の弱化が生じない Mg-3Al-1Zn (wt.%)合金 (AZ31)における Solute-drag を評価し、集合組織弱化と Solute-drag の関係について検討した。さらに、Hillert の粒界相モデルに基づき合金元素間の共偏析傾向を示す新しい指標「共偏析指数」を導入し、Solute-drag のシミュレーション結果と比較した。さらに、Mgによく添加される多数の元素について、その2つを組み合わせた三元系 Mg 合金における共偏析指数を網羅的に計算し、集合組織の弱化を引き起こすことが知られている合金系との比較を行うことで、集合組織弱化が観察される合金系の共通則を発見した。



## 5.2 計算方法

### 5.2.1 PF シミュレーション

本研究では、Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金と Mg-3Al-1Zn 合金、およびこれらの三元系合金に含まれる合金元素のうち片方のみが含まれた二元系合金の Solute-drag 効果を評価するため、2章で説明した PF シミュレーションを用いた。この際、粒界相と母相のギブスエネルギー ( $G_g, G_m$ ) は、TC-Python (ThermoCalc の Python API) を介して ThermoCalc ソフトウェアと CALPHAD データベース TCMG6 を呼び出して計算を行った。また、Hillert の GBP モデルを用いて計算された粒界組成は、粒界相のエネルギーとして液相の Gibbs エネルギーを用いた場合に実験結果をよく再現することが報告されている。これに基づき、本研究では液相のエネルギーを粒界相のエネルギーとして使用した。また、母相には、すべての計算で HCP 相を使用した。また、計算に当たり、Cha らによって提案された手順に基づいてフェーズフィールド場  $\phi$  のプロファイルは粒界幅=1(nm)の定常粒界の解析解にプロファイルを固定して計算を行った (Fig. 5-2-1 参照)。Solute drag の評価に必要な移動粒界における濃度場  $c$  の定常プロファイルは濃度場の発展方程式 (Eq. 2-3-9) を計算ステップ間の Solute-drag 圧力の差が  $4 \times 10^{-4}$  MPa 以下になるまで数値的に繰り返し解くことによって求めた。また、温度に関しては全ての計算において Mg 合金の焼鈍温度として一般によく用いられる 623 K に設定した。計算に用いた拡散係数を Table 5-2-1 にまとめる。

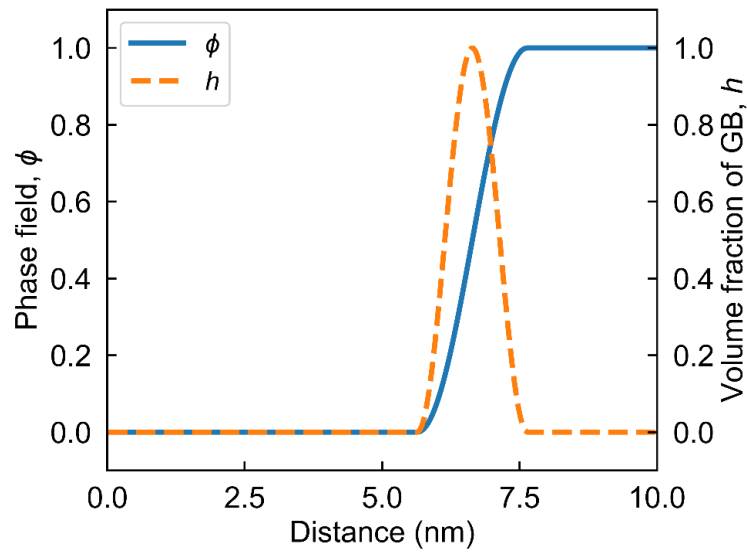


Fig. 5-2-1 The phase field profile and corresponding GB volume fraction used in the calculation.

Table 5-2-1 The diffusion coefficients used in the calculation. [58–60]

Self-diffusion coefficient of Mg at 623 K, $D^{\text{Mg}}_{\text{Mg}} / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	$5.8 \times 10^{-16}$
Impurity-diffusion coefficient of Zn at 623 K, $D^{\text{Mg}}_{\text{Zn}} / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	$3.3 \times 10^{-15}$
Impurity-diffusion coefficient of Ca at 623 K, $D^{\text{Mg}}_{\text{Ca}} / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	$4.8 \times 10^{-14}$
Impurity-diffusion coefficient of Al at 623 K, $D^{\text{Mg}}_{\text{Al}} / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	$1.3 \times 10^{-16}$

### 5.2.2 共偏析指数

Hillert の粒界相モデルに基づいて三元系 Mg 合金中に含まれる 2 つの溶質元素間の共偏析傾向を評価するため、2 章で説明した共偏析指数を用いた。この指標は粒界組成の母相組成による微分 ( $m_{ij} = \partial x_g^i / \partial x_m^j$ ) であり、元素  $i$  と  $j$  が共偏析的傾向を有する場合は正の値を、競合偏析的な傾向を有する場合は負の値を取る。PF シミュレーションと同様にギブスエネルギーは TC-Python (ThermoCalc の Python API) を介して ThermoCalc ソフトウェアと CALPHAD データベース TCMG6 を呼び出して計算し、また、温度も PF シミュレーションと同じ 623 K を用いた。

### 5.3 結果

#### 5.3.1 Mg-Zn 合金における Solute drag

Fig. 5-3-1 は、いくつかの異なる粒界移動速度における Mg-1.5Zn (wt.%) の定常濃度プロファイルと Solute-drag 圧の粒界速度依存性の計算結果を示している。Zn の偏析量は、粒界が静止しているとき ( $V = 0 \mu\text{m/s}$ ) に最大となり、粒界の移動速度の増加とともに単調減少する。一方、Solute-drag 圧は、まず粒界移動速度の増加とともに増加し、 $V = 2 \mu\text{m/s}$  で  $P_d = 42.5 \text{ MPa}$  のピーク値に達した後、粒界移動速度の増加とともに減少し始める。この挙動は、CLS モデル[43]を用いて得られた結果や、他のいくつかの先行研究[49,51,52,61]で得られた結果と一致している。この挙動は次のように説明できる。低速度領域では、粒界の速度が増加すると、粒界周りにおける濃度プロファイルの非対称性が増加する。Solute drag は溶質原子が粒界を引き付ける事により生じるため、濃度プロファイルの非対称性の増加に伴い、Solute-drag 圧は増加する。しかし、粒界移動速度の増加は、Fig. 5-3-1 (a)に示すように溶質の偏析量の減少も引き起こす。このため、この影響が強くなる高速度領域では、Solute drag を生じさせる溶質原子の減少に伴い、Solute-drag 圧は減少する。

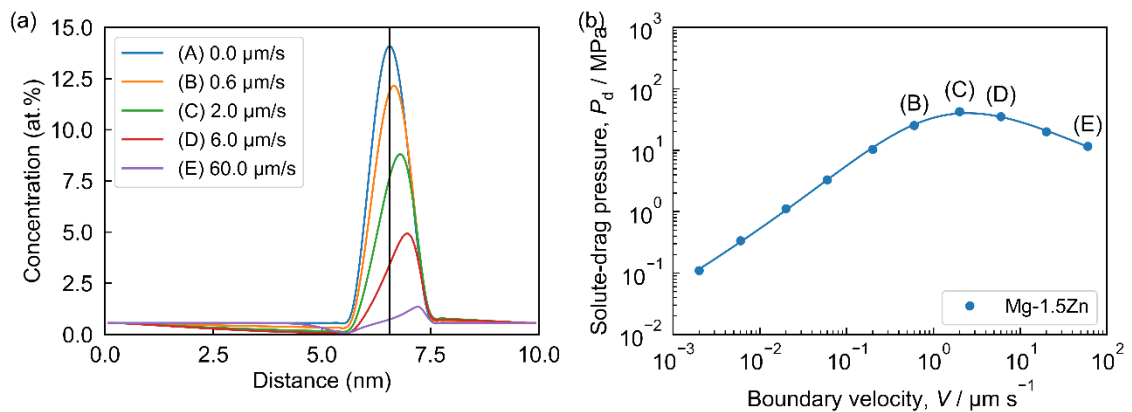


Fig. 5-3-1 Steady-state profiles of concentration field of Zn (a) and solute-drag pressure (b) for Mg-1.5Zn (wt.%).

### 5.3.2 Mg-Zn-Ca 合金における Solute drag

Fig. 5-3-2 は、Mg-1.5Zn-0.1Ca および Mg-1.5Zn、Mg-0.1Ca (wt.%) の粒界が静止した状態での定常濃度プロファイル (Fig. 5-3-2 (a))、粒界が  $V = 20 \mu\text{m/s}$  で移動する条件での定常濃度プロファイル (Fig. 5-3-2 (b))、および Solute-drag 圧の粒界速度依存性 (Fig. 5-3-2 (c)) である。また、Solute-drag 圧に関しては、二元系合金の値の和を点線で示した。Fig. 5-3-2 (a) より、粒界が静止している場合では、Zn は Ca よりも多く偏析する事がわかる。しかし、粒界移動速度が  $V = 20 \mu\text{m/s}$  まで上昇すると、この関係は逆転し、粒界において Ca が Zn よりも多く存在するようになる。これは Zn の方が Ca よりも粒界速度上昇の影響を受けて偏析量が減少しやすいことを示している。これに関しては、Zn の拡散係数 ( $D_{\text{Zn}}^{\text{Mg}} = 3.3 \times 10^{-15} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ [59]) が Ca の拡散係数 ( $D_{\text{Ca}}^{\text{Mg}} = 4.8 \times 10^{-14} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ [60]) よりも小さいため、Zn 原子がより低い粒界移動速度で粒界から脱離しやすいことに起因するものと考えられる。また、Zn と Ca の拡散速度の違いは、両者の二元系合金の Solute-drag 圧のピーク位置にも反映されている。つまり、Mg-1.5Zn では粒界移動速度  $V = 2 \mu\text{m/s}$  の位置にピークを持つのに対し、より拡散の速い Ca を含む Mg-0.1Ca 合金では、より高速側の  $V = 20 \mu\text{m/s}$  の位置にピークを有している。

三元系合金 (Mg-1.5-0.1Ca) と二元系合金 (Mg-1.5Zn、Mg-0.1Ca) の比較に関しては、Zn、Ca とともに三元系合金の方が二元系合金よりも粒界偏析量が多くなっていることが分かる (Fig. 5-3-2 (a))。また、これに対応して三元系合金における Solute-drag 圧は二元系合金の和 (Fig. 5-3-2 (c) 点線) よりも高くなっている。例えば、Solute-drag 圧のピーク値に関して見ると、Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金におけるピーク値は  $V = 2 \mu\text{m/s}$  における  $P_d = 79.4 \text{MPa}$  である。これは Mg-1.5Zn におけるピーク値のほぼ 2 倍であり、わずか 0.1 wt.% の Ca 添加が Solute-drag 圧に大きく影響することがうかがえる。また、以上の結果は、Mg 合金内において Zn と Ca が粒界偏析と Solute-drag について正の相互作用を有し、これらの元素の共添加によって粒界偏析量が増加するとともに、Solute-drag 効果が強化されることを示している。

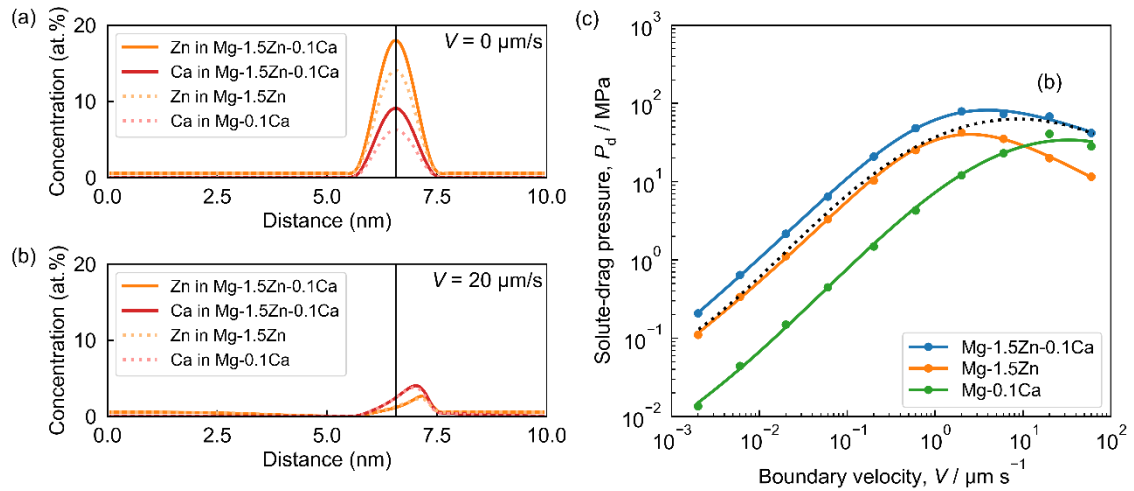


Fig. 5-3-2 Steady-state profiles of concentration field of Zn and Ca at GB velocity  $V$  of  $0 \mu\text{m/s}$  (a) and  $20 \mu\text{m/s}$  (b), and solute-drag pressure (c) for Mg-1.5Zn-0.1Ca, Mg-1.5Zn, and Mg-0.1Ca (wt.%). The sum of the solute-drag pressure of two binary alloy is shown as dotted line in (c).

### 5.3.3 Mg-Al-Zn 合金における Solute drag

Fig. 5-3-3 は、Mg-3Al-1Zn および Mg-3Al、Mg-1Zn (wt.%) の  $V = 0, 2 \mu\text{m/s}$  での定常濃度プロファイル (Fig. 5-3-3 (a, b)) および Solute-drag 圧の粒界速度依存性 (Fig. 5-3-3 (c)) である。Al は Mg 中で Zn よりも拡散速度が遅い (Table 5-2-1)。このため、Fig. 5-3-3 (a) と Fig. 5-3-3 (b) を比べると、粒界速度の増加に伴い、Al の偏析量が Zn に比べて減少が大きいことが確認できる。また、Mg-1.5Zn-0.1Ca の場合と同様に、合金元素間の拡散係数の差は二元系合金の Solute-drag 圧のピーク位置にも現れており、Mg-1Zn の Solute-drag 圧のピーク位置が  $V = 2 \mu\text{m/s}$  程度であるのに対し、より拡散の遅い Al ではピークは  $V = 0.4 \mu\text{m/s}$  程度とより低速側に位置している。

溶質元素間の拡散速度と偏析量、Solute-drag 曲線の関係が Mg-1.5Zn-0.1Ca の場合と同等のものとなったのに対し、三元系合金 (Mg-3Al-1Zn) と対応する二元系合金 (Mg-3Al、Mg-1Zn) の関係は、Mg-1.5Zn-0.1Ca の場合とは異なったものとなった。まず、偏析量に関しては、Mg-1.5Zn-0.1Ca の場合とは逆に、Al と Zn の偏析量が二元系合金よりも少ない (Fig. 5-3-3 (a))。また、これに対応するようにして、三元系合金における Solute-drag 圧は、二元系合金の値の合計よりも低くなった。これらの結果は、Al と

Zn が粒界偏析と Solute-drag の点で負の相互作用を示し、Al と Zn の共添加が互いの粒界偏析を抑制し、Solute-drag 効果を低減させることを示している。このように、粒界偏析と Solute-drag に及ぼす溶質間相互作用は、合金元素の組み合わせに依存し、Solute-drag を強める共偏析、もしくは Solute-drag を弱める競合偏析のいずれにもなり得ることが明らかとなった。また、Mg-3Al-1Zn の Solute-drag 圧のピーク値は  $V = 2 \mu\text{m/s}$  における  $P_d = 41.8 \text{ MPa}$  であり、これは、Mg-1.5Zn-0.1Ca のピーク Solute-drag 圧の約半分である。

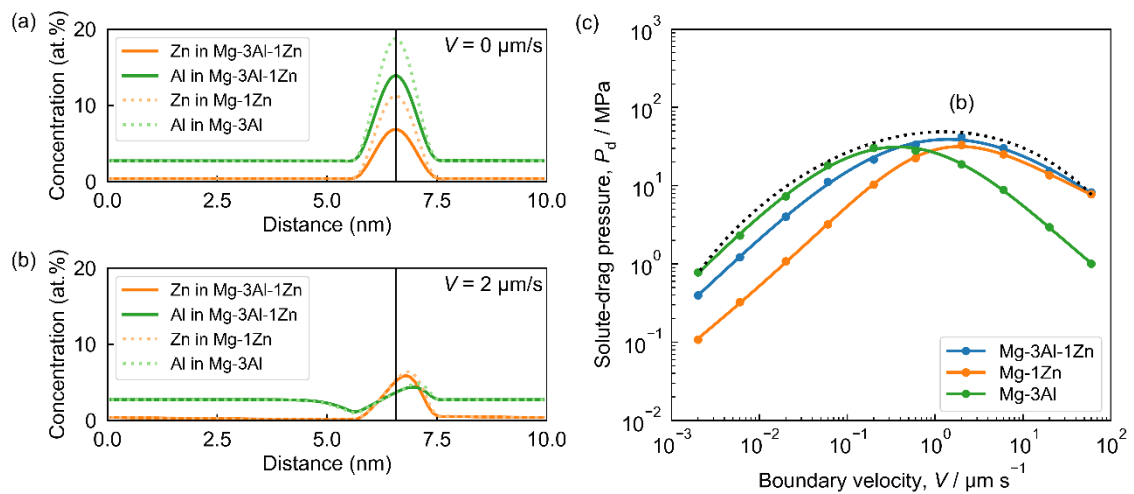


Fig. 5-3-3 Steady-state profiles of concentration field of Al and Zn at GB velocity  $V$  of  $0 \mu\text{m/s}$  (a) and  $20 \mu\text{m/s}$  (b), and solute-drag pressure (c) for Mg-3Al-1Zn, Mg-3Al, and Mg-1Zn (wt.%). The sum of the solute-drag pressure of two binary alloy is shown as dotted line in (c).

### 5.3.4 粒界拡散の影響

ここまでに示した計算結果は、粒界における高速な拡散（粒界拡散）の影響を考慮していない。しかし、複数の研究で粒界拡散は Solute-drag 圧に強く影響することが示されており [43,49,51,52,61]、定量的な計算結果を得るためには、粒界拡散の影響の考慮は重要である。しかし、Mg 合金に関する粒界拡散係数のデータは限られており、さらに移動粒界中の粒界拡散係数は静止粒界中のそれよりも高いと考えられている [62]。これらの理由から、現状の問題設定に適した粒界拡散係数を設定することは、現状では非

常に難しい。このため、本研究では Cha らによる解析[51]を参考に、粒界領域での拡散モビリティを母相の値の定数 ( $\alpha$ ) 倍として仮定し、粒界拡散が多元系合金の Solute-drag に及ぼす基本的な関係を調査した。なお、シミュレーションが一次元で行われているため、このセクションで考慮する粒界拡散は粒界面に垂直な方向への拡散であり、面内方向の拡散は考慮されないことに注意されたい。この計算では、Eq.2-3-10 の代わりに以下の式を用いて拡散モビリティを計算する。

$$M_{ij} = (1 + \alpha h(\phi)) \sum_k (\delta_{ik} - c_i^0)(\delta_{jk} - c_j^0) c_k^0 M_k^{\text{Mg}} \quad (5-3-1)$$

Fig. 5-3-4 に異なる  $\alpha$  で計算した (a)Mg-1.5Zn-0.1Ca および (b)Mg-3Al-1Zn の Solute-drag 圧を示す。Fig. 5-3-4 の横軸は異なる  $\alpha$  での計算結果間の比較をより容易にするため、 $(1 + \alpha)$  で割って規格化している。Mg-1.5Zn-0.1Ca および Mg-3Al-1Zn の両合金ともに、Solute-drag 圧のピーク値は  $\alpha$  が 0 から 10 に増加するとともに減少し、その後ピーク値、ピーク位置ともに大きく変化しない。先に説明したとおり、Fig. 5-3-4 の横軸は  $(1 + \alpha)$  によって規格化されており、この図中でピーク位置が大きく変化しないことは、Solute-drag 圧を最大化する粒界移動速度が、粒界における拡散速度におよそ比例することを表している。これらの挙動は Cha らが二元系における解析で示した結果[51]と同等のものであり、これらの関係は系の成分数に関係なく成立するものであると思われる。

Fig. 5-3-5 には  $\alpha = 100$  と  $\alpha = 10000$  の場合の Mg-1.5Zn-0.1Ca および対応する二元系合金 (Mg-1.5Zn、Mg-0.1Ca) の Solute-drag 圧の比較を示す。なお、Fig. 5-3-2 (c) と同様に二元系合金の Solute-drag 圧の和を点線で示す。粒界拡散を考慮した場合においても、考慮しない場合と同様に三元系合金における Solute-drag 圧が二元系合金の Solute-drag 圧の和よりも大きくなることを確認できる。同様の確認を Mg-3Al-1Zn についても行った結果を Fig. 5-3-6 に示す。Mg-3Al-1Zn についても粒界拡散の考慮によって Al と Zn の Solute-drag に関する負の相互作用が変化することはなく、三元系合金における Solute-drag 圧が二元系合金の Solute-drag 圧の和を下回っていることが確認できる。これらの結果より、Mg-1.5Zn-0.1Ca および Mg-3Al-1Zn における Zn-Ca 間、および Al-Zn 間に存在する正負の溶質間相互作用は、粒界拡散の影響を受けないと結論づけることができる。

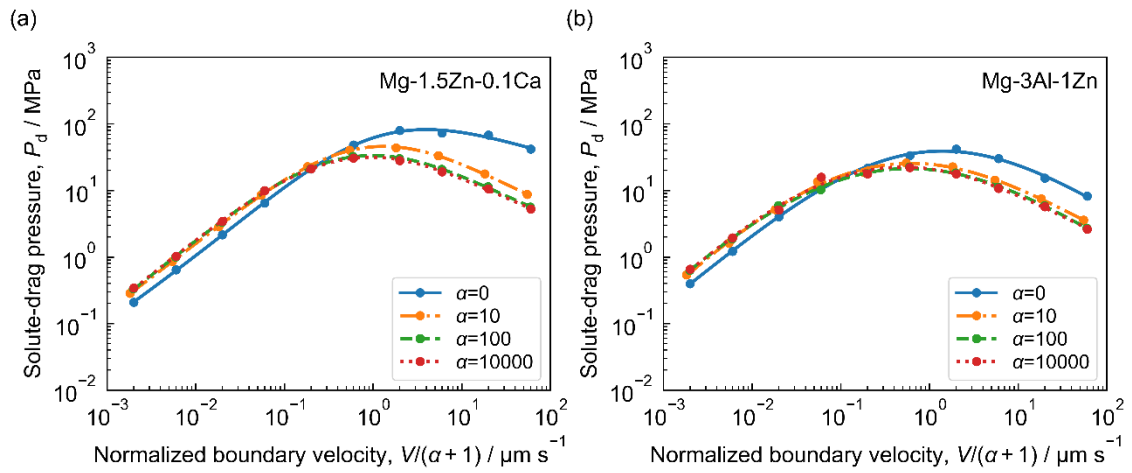


Fig. 5-3-4 Solute-drag pressure of (a) Mg-1.5Zn-0.1Ca and (b) Mg-3Al-1Zn (wt.%) for various GB diffusion factor  $\alpha$ . The horizontal axis is normalized by  $(\alpha + 1)$ .

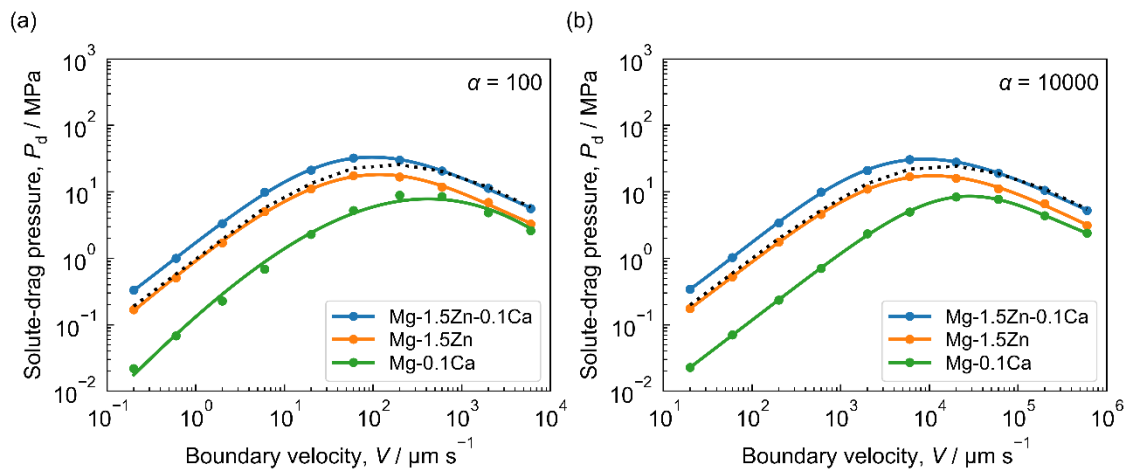


Fig. 5-3-5 Solute-drag pressure of Mg-1.5Zn-0.1Ca (wt.%) for GB diffusion factor  $\alpha$  of 100 (a) and 10000 (b).



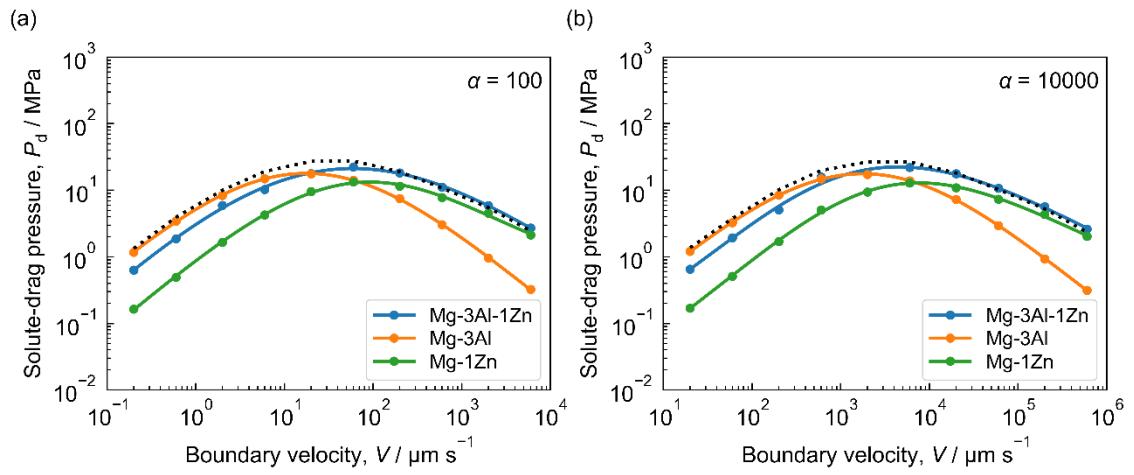


Fig. 5-3-6 Solute-drag pressure of Mg-3Al-1Zn (wt.%) for GB diffusion factor  $\alpha$  of 100 (a) and 10000 (b).

## 5.4 考察

### 5.4.1 共偏析と競合偏析

本研究では、Mg-1.5Zn-0.1Ca と Mg-3Al-1Zn の 2 種類の三元系 Mg 合金について Solute-drag 圧を計算した。その結果、Mg-1.5Zn-0.1Ca の Solute-drag 圧は、一方の合金元素のみを含む二元系合金の Solute-drag 圧に比べ増加し、Mg-3Al-1Zn では逆に減少した。また、三元系/二元系間での Solute-drag 圧の増減は静止した粒界への偏析量の増減とも対応しており、三元系合金で Solute-drag 圧が大きくなる Mg-1.5Zn-0.1Ca では三元系合金の方が Zn、Ca の偏析量が多くなったのに対し、Mg-3Al-1Zn では三元系合金における偏析量は二元系合金よりも少なくなった。この関係は、次のように説明できる。粒界偏析は、溶質が粒界に引き寄せられる現象である。しかし、Solute-drag 効果はこの逆に相当し、溶質が粒界を引き付ける現象である。つまり、粒界偏析と Solute-drag 効果は作用・反作用のような関係にある。このため、溶質が粒界に強く引き寄せられる条件では、粒界も溶質に強く引き付けられ、粒界偏析と Solute-drag が連動して増加する。

この考えに基づくと、静止した粒界への偏析量に関する共偏析/競合偏析傾向の評価は、PF シミュレーションを用いた Solute-drag 圧に対する正負の溶質間相互作用の評価と同等の結果を得る事のできる、より簡便な評価法であると言える。2 章で説明したように、今回用いた PF モデルでは、静止した粒界の粒界組成の計算結果 ( $\phi = 0.5$  における濃度) は Hillert の粒界相モデルを用いて計算した結果と一致する。このため、本項では Hillert の粒界相モデルに基づき共/競合偏析傾向を評価する共偏析指数を指標として、いくつかの Mg 合金に関する共/競合偏析傾向の評価を行う。

623K における Mg-1.5Zn-0.1Ca および Mg-3Al-1Zn の共偏析指数の計算結果を Table 5-4-1 および Table 5-4-2 に示す。Table 5-4-1 において、非対角成分はいずれも正の値を示しており、これは、母相中の Zn または Ca のいずれかが増加すると、もう一方の合金元素の粒界偏析が促進されることを示している。この結果は、PF シミュレーションで計算された Fig. 5-3-2 (a) の結果と一致する。また、 $m_{ZnCa}$  が 17.46 という非常に大きな値を有していることも注目される。これは  $m_{ZnZn}$  の 14.93 よりも大きく、Zn と Ca の間の溶質間相互作用が強いために、Ca の添加が Zn 自体の添加よりも Zn の粒界偏析量を増加させるのに効果的であることを示している。対照的に、Mg-3Al-1Zn の共偏析指数の非対角成分は負の値を示した (Table 5-4-2)。これは、Al と Zn は粒界偏析に関

して負の相互作用を持ち、もう片方の元素の粒界偏析を抑制することを表しており、こちらでも PF シミュレーションで得られた Fig. 5-3-3 の結果と一致する。

複数の研究で、原子サイズが母相原子よりも大きい元素と小さい元素の組み合わせの粒界偏析は粒界エネルギーをより大きく減少させるため、共偏析的傾向を持つと主張されている[17,34]。今回の場合では、Zn (1.34Å) と Ca (1.97Å) の組み合わせは、Mg (1.60Å) より小さい/大きい組み合わせであるが、Zn (1.34Å) と Al (1.43Å) の組み合わせは、両者ともに Mg (1.60Å) より小さい組み合わせとなる。このため、原子サイズが共/競合偏析的傾向と相関を持つという主張は、今回のケースにおいては妥当に思える。この主張をより多くの元素の組み合わせで検証するため、Mg-0.1X-0.1Y (at.%) 三元系合金の共偏析指数の非対角成分を様々な X と Y について計算した。計算された共偏析指数を Fig. 5-4-1 に示す。X と Y の元素は Mg 合金に添加される代表的な合金元素から選択し、原子サイズ順に並べた (Zn が最小、Ca が最大)。また、Eq. 2-2-12 から明らかなように、共偏析指数は組成依存性を有する値であるため、ここに示した結果はあくまで希薄 Mg 合金における代表値と捉えるべきである。Fig. 5-4-1 より、原子サイズが大きい元素と小さい元素の組み合わせは共偏析指数が正の値を示し、両方の元素の原子サイズが Mg の原子サイズより小さい (または大きい) 組み合わせは共偏析指数が負の値となる傾向が確認された。この結果は、従来の原子サイズと共/競合偏析傾向に関する主張が CALPHAD データベースに基づく理論計算によって検証されたことを意味しており、CALPHAD データベース (TCMG6) が陽に原子サイズの情報を含まないことを考えると、驚くべき結果であると言える。通常、CALPHAD データベースは相平衡などの実験結果を再現するようにギブスエネルギーがアセスメントされている。このため、Hume-Rothery 則[63]として知られているように、原子サイズが相平衡に影響を及ぼすことを考えると、今回の結果は相平衡に対する原子サイズの効果が CALPHAD データベースに正しく反映され、それが Hillert の粒界相モデルによる計算を通じて可視化されたものであると考えられる。

Table 5-4-1 The co-segregation index matrix of Mg-1.5Zn-0.1Ca (wt.%).

Concentration in GB	Concentration in matrix	
	$x_m^{Zn}$	$x_m^{Ca}$
$x_g^{Zn}$	14.93	17.46
$x_g^{Ca}$	1.9	50.73

Table 5-4-2 The co-segregation index of Mg-3Al-1Zn (wt.%).

Concentration in GB	Concentration in matrix	
	$x_m^{Zn}$	$x_m^{Al}$
$x_g^{Zn}$	15.15	-1.12
$x_g^{Al}$	-9.82	3.95

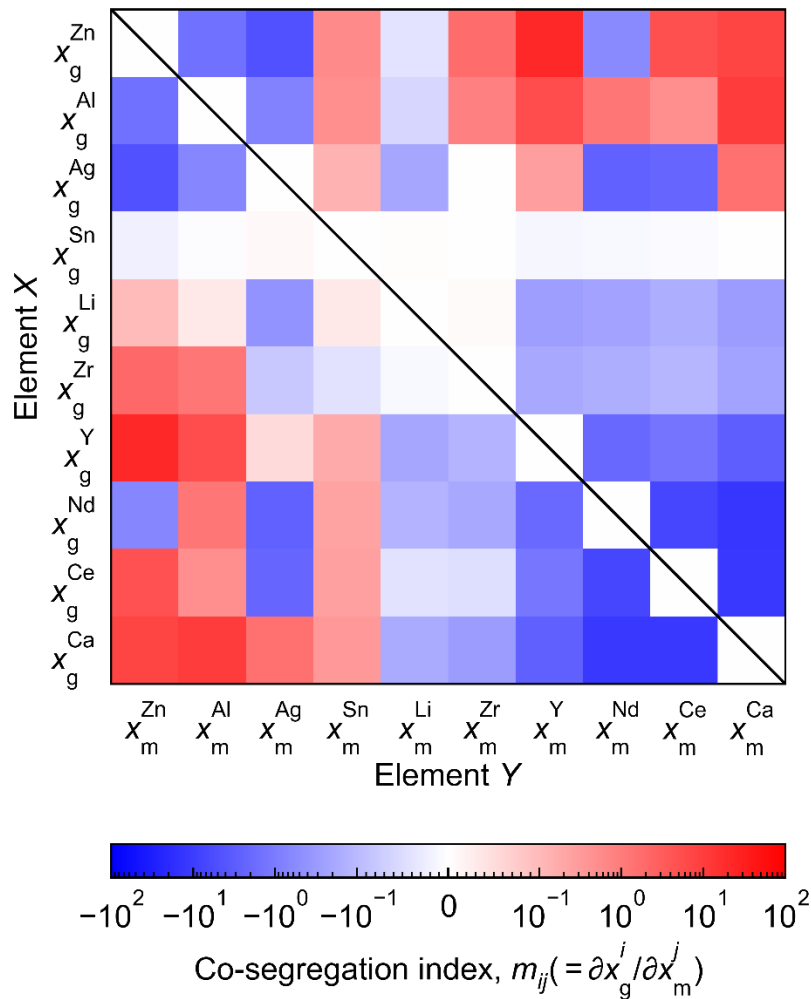


Fig. 5-4-1 Off-diagonal components of co-segregation index in Mg-0.1X-0.1Y (at. %) alloys. The elements are ordered by atomic size. Note that the color bar scale is linear from  $-10^{-1}$  to  $10^{-1}$  and logarithmic otherwise.

#### 5.4.2 Mg 合金の集合組織弱化

本項では、Solute drag に関する PF シミュレーション結果と共偏析指数の計算結果に基づいて、Mg 合金における集合組織弱化について議論する。今回取り扱った Mg-Zn-Ca 系合金を含め、現在までにいくつかの Mg 合金が集合組織の弱化に有効であることが報告されている。代表的な例としては、Mg-Zn-RE[7-12]、Mg-Zn-Ca[13-19]、Mg-Ag-Ca[20,21]などがある。特筆すべきは、一部の例 (Mg-RE[64,65]と Mg-Ca[17]) を除き、これらの三元系合金に含まれる元素のうち片方のみが含まれる二元系合金 (Mg-

Zn、Mg-Ag 等) では集合組織弱化が観察されないこと、および、Mg-RE と Mg-Ca に関しても、Zn 等の元素を添加した三元系合金 (Mg-Zn-RE、Mg-Zn-Ca) に比べると集合組織弱化の効果が限定的であることである [12,17]。これらの点を考慮すると、Mg 合金の集合組織弱化には、何らかの形で 2 種類以上の元素の共添加が重要な役割を果たしていると考えるのは妥当であるように思われる。

数十年にわたる研究にもかかわらず、Mg 合金の合金元素添加による集合組織弱化の詳細なメカニズムについては依然として議論が続いており、明確な結論は得られていない。しかし、有力な説の一つには Solute-drag によって、元来優先的に成長しやすい底面集合組織成分を有する結晶粒 [33] の成長が抑制されることで集合組織が弱化されるという説がある [18]。二元系 Mg-RE 合金系については、Robson [42] による理論的解析の例があり、Langmuir-McLean モデル [66] を用いた粒界偏析の解析と CLS モデル [43,44] を用いた Solute-drag 解析によって、集合組織弱化を引き起こす Mg-RE 合金では RE 元素が粒界に強く偏析し、動的再結晶 (DRX) 過程において非 RE 元素 (Zn、Al 等) よりも強い Solute-drag 圧を生じることを明らかにしている。一方で、同様の解析を三元系合金に対して行った例は未だ存在しない。

より強い Solute drag が集合組織の弱化に効果的であるという考えに基づけば、Mg-1.5Zn-0.1Ca は Mg-3Al-1Zn よりも集合組織強度が低くなると予想される。これは、Mg-1.5Zn-0.1Ca が Mg-3Al-1Zn に比べて弱い集合組織を持つという実験的事実 [16] と一致する。したがって、より強い Solute-drag が底面集合組織を弱化するという考えは、今回のケースでは妥当であると思われる。

5.3.4 項で議論したように、Solute-drag 圧のピーク位置は粒界拡散係数に依存する。したがって、実験的に観測された粒界移動速度と今回の PF シミュレーションの結果を直接比較する事は難しい。しかし、Solute-drag 圧の計算ピーク値に関しては、いずれも再結晶の駆動圧力の一般的な範囲内 (10~100 MPa) [25] である。したがって、PF シミュレーションによって得られた Solute-drag 圧のピーク値の観点から見ても、これらの Mg 合金で、Solute-drag 効果が再結晶過程に大きな影響を与えていると考えるのは妥当であるように思われる。

多くの研究が、合金元素の集合組織弱化能は、合金元素の Mg に対する固溶限と相関を持つことを報告している [28,31,42]。具体的には、Mg に対する固溶限が小さい元素ほど、集合組織弱化に寄与しやすいとされている。これは、Mg 原子とのサイズ差が大きい元素は、固溶によって Mg 格子中に導入されるひずみの大きさから固溶量が制限さ

れ、このひずみエネルギーの緩和のために優先的に粒界に偏析するためであると考えられている[42]。これは、母相中に固溶できる元素の量は固溶限までに制限されるため、1種類の合金元素を無制限に添加して Solute-drag 効果を強化することはできないということの意味している。この制約を考慮すると、共偏析傾向を有する元素の共添加は、各元素の固溶限を超えることなく Solute-drag 効果強化することができるため、Mg 合金における Solute-drag 効果を最大化する効果的なアプローチであると考えられる。この関係は集合組織強度の低い三元系合金は多く存在するにも関わらず、二元系合金は少ないことを説明するものである可能性がある。また、正の溶質間相互作用による強い Solute-drag 効果が Mg 合金の底面集合組織弱화에寄与するという考えは、Fig. 5-4-1 において集合組織弱化が確認されている合金の多く（例えば、Mg-Zn-Ca、Mg-Zn-Y、Mg-Zn-Ce、Mg-Ag-Ca）が、正の共偏析指数を持つという点からも更に裏付けられる。

本研究では、Mg-1.5Zn-0.1Ca および Mg-3Al-1Zn の Solute-drag を評価し、Solute-drag 効果に及ぼす溶質間相互作用の影響を検討した。得られた結果は、Solute-drag が Mg 合金の集合組織弱화에重要な役割を果たすという考えを支持するものであり、溶質間相互作用が Solute-drag に大きな影響を及ぼすことがわかった。これらの結果は、良好な室温成形性を有する Mg 合金のための CALPHAD に基づく設計アプローチの可能性を開くものである。

## 5.5 結言

代表的な 2 種類の Mg 合金、Mg-1.5Zn-0.1Ca と Mg-3Al-1Zn(wt.%)、および対応する二元系合金の Solute-drag 効果を PF シミュレーションによって計算した。また、Hillert の粒界相モデルに基づいて粒界偏析における共/競合偏析傾向を記述する新たな指標「共偏析指数」を導入し、溶質間相互作用が粒界偏析と Solute-drag 効果に及ぼす影響を調査した。得られた結論を以下に示す。

- (1) Mg-1.5Zn-0.1Ca の Solute-drag 圧は、Mg-1.5Zn と Mg-0.1Ca の Solute-drag 圧の合計値よりも高くなった。このことは、Zn と Ca が Solute-drag 効果について正の相互作用を有し、共添加が Solute-drag 効果を強化することを示している。
- (2) Mg-1.5Zn-0.1Ca とは対照的に、Mg-3Al-1Zn の Solute-drag 圧は、Mg-3Al と Mg-1Zn の値の合計よりも低くなった。Mg-1.5Zn-0.1Ca の結果と合わせると、溶質間相互作用は合金元素の組み合わせによって正にも負にもなり得ることが明らかとなった。
- (3) Mg-1.5Zn-0.1Ca では対応する二元系合金に比べて粒界に偏析する溶質が多かったのに対し、Mg-3Al-1Zn では対応する二元系合金に比べて粒界に偏析する溶質が少なかった。これは、三元系合金と二元系合金における Solute-drag 圧の増減と対応している。
- (4) Mg-1.5Zn-0.1Ca の Solute-drag は、Mg-3Al-1Zn の Solute-drag よりも強く、Mg 合金では Solute-drag が組織の弱化に寄与するという説を支持する結果となった。
- (5) 様々な Mg-0.1X-0.1Y(at.%)三元系合金について、Hillert の GBP モデルに基づく共偏析指数を計算し、大きな原子と小さな原子は粒界に共偏析しやすいという主張が検証された。また、集合組織弱化が確認される合金の多くについて、溶質元素が共偏析の関係にあることが明らかとなった。



## 5.6 附録 共偏析傾向と熱力学パラメータ

本節では、本研究で提案した共偏析指数について、熱力学的な理解を深めるために母相、粒界相が共に正則溶体モデルで表される場合を仮定して具体的に展開し、各ギブスエネルギーパラメータと共偏析的傾向についての関係を詳しく検討する。

対象とする合金を仮想三元系合金 A-B-C とし、元素 B、C の母相組成を  $x_m^B$ 、 $x_m^C$ 、粒界組成を  $x_g^B$ 、 $x_g^C$  とする。ただし、元素 A の組成は従属 ( $x_m^A = 1 - x_m^B - x_m^C$ 、 $x_g^A = 1 - x_g^B - x_g^C$ ) として取り扱う。母相、粒界相ともにギブスエネルギーが正則溶体モデルで与えられるという仮定により、相  $p$  のギブスエネルギー  $G_p$  は、

$$\begin{aligned} G_p(x_p^B, x_p^C) = & G_{p0}^A(1 - x_p^B - x_p^C) + G_{p0}^B x_p^B + G_{p0}^C x_p^C + \\ & L_p^{AB}(1 - x_p^B - x_p^C)x_p^B + L_p^{BC} x_p^B x_p^C + L_p^{AC}(1 - x_p^B - x_p^C)x_p^C + \\ & RT((1 - x_p^B - x_p^C)\log(1 - x_p^B - x_p^C) + x_p^B \log x_p^B + x_p^C \log x_p^C) \end{aligned} \quad (5-6-1)$$

として表される。ここで、 $G_{p0}^i$  は相  $p$  の元素  $i$  純物質のギブスエネルギー、 $L_p^{ij}$  は相  $p$  における元素  $i$  と  $j$  の間の相互作用パラメータ、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度である。また、エネルギー関数のヘッセ行列は、

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_p = & \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 G_p}{\partial x_p^B \partial x_p^B} & \frac{\partial^2 G_p}{\partial x_p^B \partial x_p^C} \\ \frac{\partial^2 G_p}{\partial x_p^C \partial x_p^B} & \frac{\partial^2 G_p}{\partial x_p^C \partial x_p^C} \end{bmatrix} \\ = & \begin{bmatrix} \frac{RT}{x_p^B} - 2L_p^{AB} + \frac{RT}{(1 - x_p^B - x_p^C)} & L_p^{BC} - L_p^{AB} - L_p^{AC} + \frac{RT}{(1 - x_p^B - x_p^C)} \\ L_p^{BC} - L_p^{AB} - L_p^{AC} + \frac{RT}{(1 - x_p^B - x_p^C)} & \frac{RT}{x_p^C} - 2L_p^{AC} + \frac{RT}{(1 - x_p^B - x_p^C)} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5-6-2)$$

と表され、その逆行列  $\mathbf{H}_p^{-1}$  は、

$$\mathbf{H}_p^{-1} = \frac{1}{|\mathbf{H}_p|} \begin{bmatrix} \frac{RT}{x_p^C} - 2L_p^{AC} + \frac{RT}{(1 - x_p^B - x_p^C)} & -L_p^{BC} + L_p^{AB} + L_p^{AC} - \frac{RT}{(1 - x_p^B - x_p^C)} \\ -L_p^{BC} + L_p^{AB} + L_p^{AC} - \frac{RT}{(1 - x_p^B - x_p^C)} & \frac{RT}{x_p^B} - 2L_p^{AB} + \frac{RT}{(1 - x_p^B - x_p^C)} \end{bmatrix} \quad (5-6-3)$$

となる。ただし、 $|\mathbf{H}_p|$  はヘッセ行列の行列式（ヘッシアン）である。これを Eq. 2-2-12 に代入することで、共偏析指数  $m_{ij}$  を計算することができる。

$m_{BC}$  について具体的に計算すると、

$$m_{BC} = \frac{1}{|\mathbf{H}_g|} \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{RT}{x_g^C} - 2L_g^{AC} + \frac{RT}{x_g^A} \right) \left( L_m^{BC} - L_m^{AB} - L_m^{AC} + \frac{RT}{x_m^A} \right) - \\ \left( \frac{RT}{x_m^C} - 2L_m^{AC} + \frac{RT}{x_m^A} \right) \left( L_g^{BC} - L_g^{AB} - L_g^{AC} + \frac{RT}{x_g^A} \right) \end{array} \right\} \quad (5-6-4)$$

となる。ここで、粒界組成における粒界相のギブスエネルギー局面が下に凸（スピノード領域ではない）場合を仮定すると、 $\mathbf{H}_g$  は正定値となるため、その固有値は全て正であり、 $|\mathbf{H}_g|$  は正の値を取る。また、本研究で取り扱った Mg 合金の組成を踏まえて、希薄合金（ $x_m^B \ll x_m^A$  および  $x_m^C \ll x_m^A$ ）の場合を考えると、右辺第二項前半の  $RT/x_m^C$  は他に比べて大きな正の値を取るため、これにかかる  $(L_g^{BC} - L_g^{AB} - L_g^{AC} + RT/x_g^A)$  が  $m_{BC}$  の正負を決定づけることになる。具体的には、 $(L_g^{BC} - L_g^{AB} - L_g^{AC} + RT/x_g^A)$  が負の場合は  $m_{BC}$  が正の値を取り共偏析的傾向に、正の場合は  $m_{BC}$  が負の値を取るため競合偏析的傾向に対応する。式中の相互作用パラメータ  $L_p^{ij}$  は相  $p$  における元素  $i, j$  間の相互作用を表し、正の値は元素  $i, j$  間の反発を、負の値は元素  $i$  と  $j$  が互いに引き合う相互作用を表す。これを踏まえると、この結果は、希薄 A-B-C 合金系の粒界相において B-C が A-B および A-C よりも強く引き合う場合に生じるということを表している。また、相互作用パラメータ  $L_p^{ij}$  は相  $p$  における混合のエンタルピーを決定するパラメータであり、今回得られた結果は、Bian らによって提案された経験的な易成形性 Mg 合金の元素選択指針の一つ、「混合のエンタルピーが Mg-合金元素に比べて合金元素同士の方が負に大きい組み合わせ」[22] と直接対応するものであると考えられる。これは、Bian らによって提案された経験的な条件が、理論的に導き出された合金元素間の共偏析が生じるための条件と一致することを表しており、この点からも、易成形性 Mg 合金の開発における共偏析の重要性を確認することができる。

## 5.7 参考文献

- [1] 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.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.04.017>.
- [2] H. Yoshinaga, Crystal plasticity of magnesium, *Keikinzoku/Journal Japan Inst. Light Met.* 59 (2009) 450–457. <https://doi.org/10.2464/jilm.59.450>.
- [3] J. Koike, Deformation mechanisms of magnesium alloys at ambient temperature, *Keikinzoku/Journal Japan Inst. Light Met.* 59 (2009) 272–276.  
<https://doi.org/10.2464/jilm.59.272>.
- [4] 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. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6314-5>.
- [5] 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.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.029>.
- [6] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.132>.
- [7] L.W.F. Mackenzie, M.O. Pekguleryuz, The recrystallization and texture of magnesium-zinc-cerium alloys, *Scr. Mater.* 59 (2008) 665–668.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.05.021>.
- [8] Y. Chino, X. Huang, K. Suzuki, K. Sassa, M. Mabuchi, Influence of Zn concentration on stretch formability at room temperature of Mg-Zn-Ce alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2010) 566–572.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.081>.
- [9] J. Bohlen, M.R. Nurnberg, 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. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.11.013>.
- [10] M. Sanjari, A.R. Farkoosh, B. Shalchi Amirkhiz, Y. He, A. Javaid, A.S. Kabir, J.

- Su, I.H. Jung, S. Yue, The role of the Zn/Nd ratio in the microstructural evolution of the Mg-Zn-Nd system during static recrystallization: Grain boundary partitioning of solutes, *Scr. Mater.* 134 (2017) 1–5.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.01.033>.
- [11] 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. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.01.074>.
- [12] I. Basu, T. Al-Samman, Triggering rare earth texture modification in magnesium alloys by addition of zinc and zirconium, *Acta Mater.* 67 (2014) 116–133.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.12.015>.
- [13] Z.R. Zeng, M.Z. Bian, S.W. Xu, C.H.J. Davies, N. Birbilis, J.F. Nie, Effects of dilute additions of Zn and Ca on ductility of magnesium alloy sheet, *Mater. Sci. Eng. A.* 674 (2016) 459–471. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.07.049>.
- [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.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2011048>.
- [15] Z.R. Zeng, Y.M. Zhu, M.Z. Bian, S.W. Xu, C.H.J. Davies, N. Birbilis, J.F. Nie, Annealing strengthening in a dilute Mg-Zn-Ca sheet alloy, *Scr. Mater.* 107 (2015) 127–130. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.06.002>.
- [16] 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. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009385>.
- [17] 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.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.12.045>.
- [18] 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. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43415-z>.
- [19] Y. Matsuoka, M. Bian, X. Huang, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino, Simulation-

- aided analysis on mechanical properties of dilute Mg-Zn-Ca alloy sheets, *J. Alloys Compd.* 906 (2022) 164285. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164285>.
- [20] M. Bian, X. Huang, Y. Chino, A room temperature formable magnesium–silver–calcium sheet alloy with high ductility, *Mater. Sci. Eng. A.* 774 (2020) 138923. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.138923>.
- [21] M. Bian, X. Huang, Y. Chino, A combined experimental and numerical study on room temperature formable magnesium–silver–calcium alloys, *J. Alloys Compd.* 834 (2020) 155017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155017>.
- [22] M. Bian, Y. Matsuoka, X. Huang, Y. Ishiguro, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino, Insights into the microstructures and mechanical properties of magnesium–calcium–transition elements: A combined experimental and simulation study, *Acta Mater.* 254 (2023) 118958. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118958>.
- [23] M. Bian, I. Nakatsugawa, Y. Matsuoka, X. Huang, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino, Improving the mechanical and corrosion properties of pure magnesium by parts-per-million-level alloying, *Acta Mater.* 241 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118393>.
- [24] C.D. Barrett, A. Imandoust, H. El Kadiri, The effect of rare earth element segregation on grain boundary energy and mobility in magnesium and ensuing texture weakening, *Scr. Mater.* 146 (2018) 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.004>.
- [25] I. Basu, K.G. Pradeep, C. Mießen, L.A. Barrales-Mora, T. Al-Samman, The role of atomic scale segregation in designing highly ductile magnesium alloys, *Acta Mater.* 116 (2016) 77–94. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.024>.
- [26] J.J. Bhattacharyya, S.R. Agnew, G. Muralidharan, Texture enhancement during grain growth of magnesium alloy AZ31B, *Acta Mater.* 86 (2015) 80–94. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.12.009>.
- [27] R. Darvishi Kamachali, S.J. Kim, I. Steinbach, Texture evolution in deformed AZ31 magnesium sheets: Experiments and phase-field study, *Comput. Mater. Sci.* 104 (2015) 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.04.006>.
- [28] D. Griffiths, Explaining texture weakening and improved formability in magnesium rare earth alloys, *Mater. Sci. Technol.* 31 (2015) 10–24.

- <https://doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000632>.
- [29] D. Guan, W.M. Rainforth, J. Gao, L. Ma, B. Wynne, Individual effect of recrystallisation nucleation sites on texture weakening in a magnesium alloy: Part 2- shear bands, *Acta Mater.* 145 (2018) 399–412.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.12.019>.
- [30] D. Guan, W.M. Rainforth, J. Gao, J. Sharp, B. Wynne, L. Ma, Individual effect of recrystallisation nucleation sites on texture weakening in a magnesium alloy: Part 1- double twins, *Acta Mater.* 135 (2017) 14–24.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.015>.
- [31] 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.* 43 (2012) 1347–1362.  
<https://doi.org/10.1007/s11661-011-0923-5>.
- [32] X. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, Static recrystallization behavior of hot-rolled Mg-Zn-Ce magnesium alloy sheet, *J. Alloys Compd.* 724 (2017) 981–990.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.093>.
- [33] R. Pei, S. Korte-Kerzel, T. Al-Samman, Normal and abnormal grain growth in magnesium: Experimental observations and simulations, *J. Mater. Sci. Technol.* 50 (2020) 257–270. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.014>.
- [34] R. Pei, Y. Zou, D. Wei, T. Al-Samman, Grain boundary co-segregation in magnesium alloys with multiple substitutional elements, *Acta Mater.* 208 (2021) 116749. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116749>.
- [35] N. Stanford, M.R. Barnett, The origin of “rare earth” texture development in extruded Mg-based alloys and its effect on tensile ductility, *Mater. Sci. Eng. A.* 496 (2008) 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.05.045>.
- [36] M.A. Steiner, J.J. Bhattacharyya, S.R. Agnew, The origin and enhancement of  $\{0001\} \langle 112\bar{0} \rangle$  texture during heat treatment of rolled AZ31B magnesium alloys, *Acta Mater.* 95 (2015) 443–455.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.04.043>.
- [37] E.A. Ball, P.B. Prangnell, Tensile-compressive yield asymmetries in high strength wrought magnesium alloys, *Scr. Metall. Mater.* 31 (1994) 111–116.

- [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(94\)90159-7](https://doi.org/10.1016/0956-716X(94)90159-7).
- [38] C.D. Barrett, A. Imandoust, A.L. Oppedal, K. Inal, M.A. Tschopp, H. El Kadiri, Effect of grain boundaries on texture formation during dynamic recrystallization of magnesium alloys, *Acta Mater.* 128 (2017) 270–283.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.01.063>.
- [39] F. Guo, R. Pei, L. Jiang, D. Zhang, S. Korte-Kerzel, T. Al-Samman, The role of recrystallization and grain growth in optimizing the sheet texture of magnesium alloys with calcium addition during annealing, *J. Magnes. Alloy.* 8 (2020) 252–268. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.07.010>.
- [40] 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. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2020020>.
- [41] M.Z. Bian, T.T. Sasaki, T. Nakata, Y. Yoshida, N. Kawabe, S. Kamado, K. Hono, Bake-hardenable Mg–Al–Zn–Mn–Ca sheet alloy processed by twin-roll casting, *Acta Mater.* 158 (2018) 278–288.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.057>.
- [42] 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 Phys. Metall. Mater. Sci.* 45 (2014) 3205–3212. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1950-1>.
- [43] J.W. Cahn, The impurity-drag effect in grain boundary motion, *Acta Metall.* 10 (1962) 789–798. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(62\)90092-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(62)90092-5).
- [44] K. Lücke, H.-P. Stüwe, *Recovery and Recrystallization of Metals*, Interscience Publishers, New York, 1962.
- [45] M. Hillert, B. Sundman, A treatment of the solute drag on moving grain boundaries and phase interfaces in binary alloys, *Acta Metall.* 24 (1976) 731–743.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(76\)90108-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(76)90108-5).
- [46] M. Hillert, B. Sundman, A solute-drag treatment of the transition from diffusion-controlled to diffusionless solidification, *Acta Metall.* 25 (1977) 11–18.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(77\)90240-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(77)90240-1).

- [47] M. Suehiro, Z.K. Liu, J. Ågren, Effect of niobium on massive transformation in ultra low carbon steels: A solute drag treatment, *Acta Mater.* 44 (1996) 4241–4251. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00036-5).
- [48] Z. Liu, The transformation phenomenon in Fe-Mo-C alloys: A solute drag approach, *Metall. Mater. Trans. A.* 28 (1997) 1625–1631. <https://doi.org/10.1007/s11661-997-0254-8>.
- [49] S.G. Kim, Y.B. Park, Grain boundary segregation, solute drag and abnormal grain growth, *Acta Mater.* 56 (2008) 3739–3753. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.04.007>.
- [50] S.G. Kim, J.S. Lee, B.J. Lee, Thermodynamic properties of phase-field models for grain boundary segregation, *Acta Mater.* 112 (2016) 150–161. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.028>.
- [51] P.R. Cha, S.G. Kim, D.H. Yeon, J.K. Yoon, A phase field model for the solute drag on moving grain boundaries, *Acta Mater.* 50 (2002) 3817–3829. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00187-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00187-8).
- [52] Y. Mishin, Solute drag and dynamic phase transformations in moving grain boundaries, *Acta Mater.* 179 (2019) 383–395. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.08.046>.
- [53] K. Grönhagen, J. Ågren, Grain-boundary segregation and dynamic solute drag theory-A phase-field approach, *Acta Mater.* 55 (2007) 955–960. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.09.017>.
- [54] H. Strandlund, J. Odqvist, J. Ågren, An effective mobility approach to solute drag in computer simulations of migrating grain boundaries, *Comput. Mater. Sci.* 44 (2008) 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.03.030>.
- [55] A.S. Ebner, S. Jakob, H. Clemens, R. Pippan, V. Maier-Kiener, S. He, W. Ecker, D. Scheiber, V.I. Razumovskiy, Grain boundary segregation in Ni-base alloys: A combined atom probe tomography and first principles study, *Acta Mater.* 221 (2021) 117354. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117354>.
- [56] M. Hillert, *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511812781>.



- [57] M. Funamoto, Y. Matsuoka, Y. Tsukada, T. Koyama, Prediction of grain boundary chemistry in multicomponent alloys, *Sci. Technol. Adv. Mater. Methods*. 2 (2022) 322–333. <https://doi.org/10.1080/27660400.2022.2112915>.
- [58] P.G. Shewmon, Self-diffusion in magnesium single crystals, *JOM*. 8 (1956) 918–922.
- [59] C.C. Kammerer, N.S. Kulkarni, R.J. Warmack, Y.H. Sohn, Interdiffusion and impurity diffusion in polycrystalline Mg solid solution with Al or Zn, *J. Alloys Compd.* 617 (2014) 968–974. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.193>.
- [60] B.C. Zhou, S.L. Shang, Y. Wang, Z.K. Liu, Diffusion coefficients of alloying elements in dilute Mg alloys: A comprehensive first-principles study, *Acta Mater.* 103 (2016) 573–586. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.010>.
- [61] K. Lücke, H.P. Stüwe, On the theory of impurity controlled grain boundary motion, *Acta Metall.* 19 (1971) 1087–1099. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(71\)90041-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(71)90041-1).
- [62] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Elsevier, 2004. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044164-1.X5000-2>.
- [63] W. Hume-Rothery, W.M. Gilbert, K.M.C. Evans, The freezing points, melting points, and solid solubility limits of the alloys of silver and copper with the elements of the b sub-groups, *Philos. Trans. R. Soc. A*. 233 (1934) 1–97. <https://doi.org/10.1098/rsta.1934.0014>.
- [64] A. Imandoust, C.D. Barrett, T. Al-Samman, K.A. Inal, H. El Kadiri, A review on the effect of rare-earth elements on texture evolution during processing of magnesium alloys, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 1–29. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0371-0>.
- [65] 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. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.04.059>.
- [66] D. McLean, *Grain Boundary in Metals*, Oxford University Press, Oxford, 1957.

## 6 章 結言

### 6.1 総括

本研究では、その高い軽量性から様々な用途への利用が期待されつつも、低い成形性によって多くの用途が制限されている Mg 合金展伸材の成形性について、計算および実験を組み合わせた解析を用いて、その成形性改善に関する検討を行った。

3 章では、AZ31B 合金の押出材に関して、工学的な重要度の高い準温間域 ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) での温間圧縮に関して、圧縮曲線と集合組織の実験データから VPSC シミュレーションを用いて活動変形モードの情報を抽出する解析を行った。具体的には、VPSC シミュレーションが圧縮曲線の実験データを再現するように Voce 硬化パラメータを決定し、得られたパラメータで行った VPSC シミュレーションの計算を行うことによって活動変形モードを予測した。この結果、室温から  $100^\circ\text{C}$ の間では錐面 $\langle c+a \rangle$ すべりの活動が増加する一方、 $100^\circ\text{C}$ から  $150^\circ\text{C}$ の間では底面 $\langle a \rangle$ すべりと柱面 $\langle a \rangle$ すべりが増加するというように、 $\sim 150^\circ\text{C}$ の準温間域において活動変形モードは変形温度に依存して複雑に変化した。過去の研究[1]と照らし合わせると、この挙動は錐面 $\langle c+a \rangle$ すべりの CRSS が準温間域でピークを持つことに由来するものと考えられる。また、この解析では、本研究で提案する VPSC シミュレーションの Nelder-Mead 法[2]によるパラメータフィッティングの自動化手法を用いることで、従来人の手による試行錯誤により行われてきたパラメータフィッティングを自動化し、大幅な省力化と作業由来のバイアスの排除を達成した。また、この手法を用いて複数回のパラメータ推定で得られるパラメータとそれに基づく解析結果の比較から、従来 VPSC シミュレーションを用いた解析を行う上で問題となっていたパラメータの非唯一性とそれによる解析結果の信頼性に関する問題を半定量的に評価する事が可能となった。これらの成果により、VPSC 解析の利便性が向上するとともに、信頼性の評価も可能となったことで、今後より一層 VPSC シミュレーションを用いた変形モード解析が活発に行われるようになることが期待される。

4 章では、安価な元素から構成されつつも良好な成形性を示すことで注目を浴びている、Mg-Zn-Ca 系合金の成形性に関する調査を行った。この研究では、熱伝導性や振動吸収性の観点から有利と考えられる Mg-Zn-Ca 合金の Zn 希薄域での成形性と Zn 添加量の関係を調査することで、良好な室温成形性を保つことのできる Zn 添加量の最低添

加量を明らかにするとともに、Zn 添加に伴う成形性の遷移域における活動変形モード・集合組織を調査することで、Zn 添加による良好な成形性の発現メカニズムを明らかにすることを試みた。この結果、Mg- $x$ Zn-0.1Ca (wt.%) の Zn 添加量を  $x = 0.2$  から  $x = 0.3$  に増加させることで成形性を示す指標であるエリクセン値が 6.6 mm から 8.4 mm に急激に向上することが明らかとなり、これに伴い良好な成形性を得るのに必要な Zn の最低添加量は 0.3 wt.% であることが明らかとなった。また、3 章と同様に VPSC シミュレーションを用いて変形モード解析を実施した結果、成形性の急激な改善が確認された Mg-0.2Zn-0.1Ca 合金と Mg-0.3Zn-0.1Ca の間で、室温成形性に好影響を及ぼすと考えられている非底面すべりの活性の大きな変化は確認されなかった。一方、集合組織に関しては、Zn の添加により集合組織が弱化するるとともに、0.3 wt.% 以上の Zn の添加により TD に底面の極が  $35^\circ$  程度傾いた TD-split と呼ばれる特異な集合組織が形成し始めることが明らかとなった。これらの結果は、この解析で確認された Mg-0.2Zn-0.1Ca 合金と Mg-0.3Zn-0.1Ca の間での急激な成形性改善の主要因が Zn 添加量の増加による集合組織の改質によるものであることを示唆するものであり、集合組織制御の重要性が改めて示される結果となった。

本研究で用いた VPSC シミュレーションは、Mg 以外の金属材料 (Fe や Al 等) での適用もなされており、また実用上重要な析出物が含まれる合金の解析が可能であることから、広範な金属材料に適用することが可能な手法と言える。しかし、その解析による恩恵を強く受けるのは、Mg、Ti、Zr や Zn 等の HCP 金属を始めとした結晶構造の異方性に起因して塑性変形時に複数の活動モードが活動し、複雑な塑性変形挙動を示す材料であると考えられる。この手法は実験データからトップダウン的に原子論で対象とされるスケールの現象 (転位のすべりや双晶変形) を解析する事ができる強力な手法である一方、いくつかの制約や限界も存在する。一つに挙げられるのは、計算において一つの結晶粒内での均一な変形を仮定する事により生じる現実の変形挙動との乖離である。Mg 合金では、結晶粒間の整合応力に起因して粒界付近での柱面  $\langle a \rangle$  すべりが優先的に活動すること、およびこれに起因して粒径が小さいほど柱面  $\langle a \rangle$  すべりの活動が容易となることが報告されており [3]、この現象は Mg 合金における非底面すべりの活動に関する重要な特徴の一つとして考えられている。しかし、一つの結晶粒内で均一な変形を仮定する VPSC シミュレーションでは、この現象を直接取り扱うことができない。また、逆問題的な解析を行う都合上、ここで挙げた柱面  $\langle a \rangle$  すべりの活動の粒径依存性は、しきい応力 (Voce 硬化パラメータ) の違いとして集約されることになる。このため、本

アプローチによる変形モード解析で得られる結果の解釈においては、対象の材料の塑性変形に関する一定の事前知識と、それに基づく十分な注意が必要であると思われる。また、逆問題的な解析の制約として、解析に際しては所望の変形モードの活動に関する情報が十分に含まれる実験データを取得可能な実験の設計が必要であることにも注意が必要である。例えば、解析対象の変形モードが全く活動しないような変形に関する実験データから、その変形モードに関する情報を得ることはできない。このため、本アプローチによる解析に置いては、結果の解析だけでなく、その前段階である実験の設計の段階においても、対象の材料の塑性変形に関する一定の事前知識が必要とされるものと思われる。これに関しては、本研究で提案された VPSC シミュレーションの解析結果の信頼性の評価手法を用い、採用した実験データから解析対象の情報が信頼できる形で得られていることを確認することが重要であると考えられる。また、実験データからトップダウン的に原子論で対象とされるスケールの現象を解析するアプローチの利点として、第一原理計算を始めとした原子論に基づく解析との相互の検証が可能である点がある。この点を活かして原子論に基づく解析と組み合わせ、実験上の制約などで VPSC シミュレーションを用いたアプローチで得ることができない情報を補完すると言ったアプローチも有効であると考えられる。

5章では、合金元素添加による集合組織弱化的メカニズムのうち有力なものの一つである Solute-drag 効果に関する検討を行った。この解析では、長年に渡る実験データを元に整備された CALPHAD データベースを利用し、多元系合金における Solute-drag 効果に関する CALPHAD 連成 PF シミュレーションモデルを開発して Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金と Mg-3Al-1Zn 合金 (wt.%) の Solute-drag 効果と Solute-drag 効果に及ぼす溶質間相互作用の影響を評価した。この結果、Zn と Ca は Mg 中で互いの粒界偏析と Solute-drag を強め合う関係にあるが、Zn と Al の組み合わせでは粒界偏析と Solute-drag を弱め合う関係にあることが明らかとなった。これは集合組織弱化的が確認されている Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金では共偏析傾向に起因する強い Solute-drag 効果が生じ、集合組織弱化的が生じない Mg-3Al-1Zn では競合偏析によって Solute-drag 効果が弱化的されるという点で、Solute-drag 効果により集合組織が弱化的されるという説を補強する結果であると言える。さらに、この研究では Hillert の粒界相モデル[4]に基づいて溶質元素の共/競合偏析傾向を評価する新たな指標「共偏析指数」を導入し、多数の Mg-0.1X-0.1Y(at.%) 合金に対して溶質元素間の共/競合偏析傾向を評価した。この結果、合金元素添加による集合組織弱化的が確認されている多くの三元系合金に関して、溶質元素間に共偏析的関

係を有する傾向があることが明らかとなった。これにより、Solute-drag 効果が集合組織弱化に寄与するという説が更に補強されるとともに、CALPHAD 法と PF シミュレーションを基にした易成形性 Mg 合金の開発アプローチの可能性が示された。

以上を踏まえて、易成形性 Mg 合金展伸材の研究・開発に関わる今後の展望について検討する。本研究の成果により、Mg 合金展伸材の成形性向上に関する集合組織制御の重要性が改めて示された。また、5 章で行った解析により、Solute-drag 効果が Mg 合金展伸材の集合組織弱化に寄与する可能性が高いことが示唆されるとともに、CALPHAD 法と PF シミュレーションを基にした易成形性 Mg 合金の合金組成の設計の道が拓かれた。これによる影響としては、成形性とそれ以外の特性の両立が従来に比べより容易となる事が挙げられる。例えば、本研究で取り扱った Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金に代表される集合組織弱化により高い成形性を呈する合金は、AZ31 等の汎用の Mg 合金に比べて強度に劣ることが多く、実用に際しては析出強化などを活用して強度を向上させる必要がある。一方で、析出物の形成は母相組成を変動させ、最終的には Solute-drag の変動を通じて成形性にも影響するため、良好な室温成形性を保ったまま析出強化による強度上昇を得る合金の開発は、従来の合金開発アプローチでは、多数の試行錯誤を要していた。しかし、本研究で得られた CALPHAD 法・PF シミュレーションに基づく易成形性 Mg 合金の開発アプローチと CALPHAD 法による平衡計算を組み合わせて用いることで、Solute-drag 効果を維持したまま所望の量の析出相を導入する合金組成を計算上のスクリーニングで得ることができるため、実験的な試行錯誤の必要回数の低減に繋がり、より効率的な合金開発が可能になるはずである。このように、本研究で拓かれた CALPHAD 法・PF シミュレーションに基づく合金設計アプローチにより、今後は良好な成形性とそれ以外の材料特性を両立するような材料の設計がより効率的に行われるようになることが期待される。

また、実用合金の設計に当たっては、一般に Mg 合金に導入されることの多い Fe, Si, Cu, Ni 等の不純物元素の存在を考慮することも重要である。Bian らによって示されているように、粒界偏析は微量元素の存在に敏感な現象であり、合金元素の添加量が数 ppm 程度であっても粒界に顕著な偏析を生じて集合組織や耐食性に大きな影響を与える [5,6]。不純物元素に関する解析はその性質上、解析で考慮すべき元素の数が多くなりがちである。その意味では、本研究で培われた多元系合金の粒界での共偏析および Solute-drag 効果解析手法は、より成分数の多い多元系への拡張が容易であることから、こうした不純物元素の役割解明にも有用であると考えられる。

5章の解析の成果により Mg 合金の集合組織弱化に関して Solute-drag 効果が重要な役割を果たすという知見が得られた一方、4章による解析で成形性向上に重要な役割を果たすことが示唆された底面の極が TD に 35° 程度傾いた特異な集合組織 (TD-split 集合組織) の形成メカニズムに関しては、本研究で得られた結果からは説明することができない。TD-split 集合組織の形成は Mg-Zn-Ca や Mg-Zn-RE 等、おもに複数元素の添加による顕著な集合組織弱化が生じる合金系でのみ確認されており、Solute-drag 効果と関係した現象であることが予想される。TD-split 集合組織の形成と Solute-drag 効果の関係に関しては、TD-split 粒に働く Solute-drag 効果が他の方位の結晶粒に比べて小さいことによる TD-split 粒の優先成長により生じると言う説がある[6]。この説を計算工学的な側面から検証するためには、粒界特性 (方位差・回転軸) に依存して決定される粒界構造が粒界偏析・および Solute-drag に及ぼす影響に関するより詳しい調査が必要になるものと考えられる。本研究で用いた粒界偏析、Solute-drag に関する熱力学的なアプローチは、粒界のエネルギーとして液相のエネルギーを用いることに起因して、計算対象が高角のランダム粒界に制限される。このため、Mg 合金における粒界構造と粒界偏析、および Solute-drag 効果の関係を明らかにし、TD-split 集合組織の形成メカニズムを明らかにするためには、第一原理計算や分子動力学法を用いたアプローチが必要になると考えられる。

今後 TD-split 集合組織の形成メカニズムが明らかにされれば、明らかになったメカニズムに基づいて Mg 合金圧延板材に所望の集合組織を付加する合金組成および塑性加工プロセス設計が可能になることが期待される。このような集合組織制御技術の高度化により集合組織の自在なコントロールが可能となれば、現在の Mg 合金の大きな弱点である結晶単位での強い塑性異方性を有効利用することも不可能ではないと考えられる。つまり、板材の強度/延性バランスに所望の異方性を付与する「機能的組成異方性材料」の開発や、結晶方位回転による変形中の複数変形モードの活動を利用した加工硬化能の向上、およびそれに伴う Mg 合金の高強度・高延性の両立などといった材料設計も期待できる。こうした材料開発には集合組織の精密な制御に加え、集合組織と材料特性の結びつけが必要になるが、これには本研究で培われた VPSC シミュレーションとその計算結果の信頼性評価手法が重要な役割を果たすと考えられる。以上を踏まえると、本研究で得られた成果は、Mg 合金の集合組織技術の高度化と、それによる Mg の異方性の有効利用の第一歩であると位置づけることができる。

## 6.2 参考文献

- [1] P.J.F. Stohr, J.P. Poirier, Etude en Microscopie Electronique du Glissement Pyramidal {1122}<1123> dans le Magnesium, *Philos. Mag.* 25 (1972) 1313–1329. <https://doi.org/10.1080/14786437208223856>.
- [2] J.A. Nelder, R. Mead, A Simplex Method for Function Minimization, *Comput. J.* 7 (1965) 308–313. <https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308>.
- [3] J. Koike, T. Miyamura, Microscopic mechanisms of plastic deformation in polycrystalline magnesium alloys, *Keikinzoku/Journal Japan Inst. Light Met.* 54 (2004) 460–464. <https://doi.org/10.2464/jilm.54.460>.
- [4] M. Hillert, *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511812781>.
- [5] M. Bian, I. Nakatsugawa, Y. Matsuoka, X. Huang, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino, Improving the mechanical and corrosion properties of pure magnesium by parts-per-million-level alloying, *Acta Mater.* 241 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118393>.
- [6] M. Bian, Y. Matsuoka, X. Huang, Y. Ishiguro, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino, Insights into the microstructures and mechanical properties of magnesium–calcium–transition elements: A combined experimental and simulation study, *Acta Mater.* 254 (2023) 118958. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118958>.

## 7 章 発表論文

### 【学術論文】

- [1] Y. Matsuoka, M. Bian, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino, Slip system analysis of magnesium alloy AZ31B in warm compression by Visco-Plastic Self-Consistent simulation, *Journal of Japan Institute of Light Metals*, (accepted). (3 章)
- [2] Y. Matsuoka, M. Bian, X. Huang, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino, Simulation-aided analysis on mechanical properties of dilute Mg-Zn-Ca alloy sheets, *Journal of Alloys and Compounds*, 906 (2022) 164285. (4 章)
- [3] Y. Matsuoka, M. Bian, Y. Tsukada, Y. Chino, T. Koyama, CALPHAD-linked analysis of grain boundary segregation and phase-field simulation of solute-drag effect in multi-component magnesium alloys, *Computational Materials Science*, (accepted). (5 章)

### 【学術論文 (非筆頭)】

- [1] M. Funamoto, Y. Matsuoka, Y. Tsukada, T. Koyama, Prediction of grain boundary chemistry in multicomponent alloys, *Science and Technology of Advanced Materials: Methods*, 2 (2022), 322-333.
- [2] M. Bian, I. Nakatsugawa, Y. Matsuoka, X. Huang, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino, Improving the mechanical and corrosion properties of pure magnesium by parts-per-million-level alloying, *Acta Materialia*, 241 (2022), 118393.
- [3] M. Bian, Y. Matsuoka, X. Huang, Y. Ishiguro, Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Chino, Insights into the microstructures and mechanical properties of magnesium–calcium–transition elements: a combined experimental and simulation study, *Acta Materialia*, 254 (2023), 118958.



**【国際会議論文】**

- [1] Y. Matsuoka, Y. Tsukada, T. Koyama, Phase-field simulation and machine learning for predicting rafting kinetics in Ni-based superalloys, Joint EPRI-123HiMAT International Conference on Advances in High-Temperature Materials, ASM International, 2019, pp. 496-505.
- [2] Y. Matsuoka, Y. Tsukada, T. Koyama, Prediction of rafting kinetics of practical Ni-based single-crystal superalloys, Superalloys 2020, Springer, 2020, pp. 292-302.

**【国際会議発表】**

- [1] Y. Matsuoka, Y. Tsukada, Y. Chino, T. Koyama, Phase-field simulation of solute segregation to moving grain boundary in multicomponent system, 15th World Congress on Computational Mechanics, Book of Abstracts p.600, Virtual, July 31, 2022. (5章)

## 8章 謝辞

本研究の一部は八田基金による支援を受けて行われました。ここにご支援に対する感謝を記させていただきます。

本研究の遂行に当たり、6年もの間終始適切なお指導、ご鞭撻を賜りました、名古屋大学 小山敏幸 教授、塚田祐貴 准教授に、心より御礼を申し上げたいと思います。本当にありがとうございました。また、博士前期課程2年次より産総研での研究のご指導を賜るとともに、本論文の副査をご担当いただきました産業技術総合研究所 千野靖正 先生に心より感謝を申し上げたいと思います。ご多忙の中にも関わらず本論文の副査を引き受けてくださいました名古屋大学 君塚肇 教授、物質・材料研究機構 阿部太一 先生にも厚く御礼申し上げます。

博士前期課程2年次からは、名古屋大学との連携大学院制度を通じ、産業技術総合研究所 中部センターの方々にも大変お世話になりました。本論文で得た成果は、産総研の皆様方のご協力無くしては得ることのできないものであったと感じております。受け入れを承諾してくださるとともに、産総研での研究において多くのご助力をいただきました千野先生に改めて感謝を申し上げるとともに、Mg合金の実験に関する多くのご指導や議論をいただきました黄新ショウ様、Bian Mingzhe 様、博士後期課程3年次よりグループ長として様々な面からご支援頂いた細川裕之様を始め、産業技術総合研究所 軽量金属設計グループの皆様方に深く感謝を申し上げたいと思います。

また、日々の研究活動に際して事務的なご支援を頂きました 小山・塚田研究室 事務補佐員 堀田依里様、元事務補佐員 三摩唱子様、並びに環境的な面から研究をご支援いただいた 元技術補佐員 佐々木康俊様にも、深くお礼を申し上げたいと思います。

研究室生活を送る上で、研究室の学生メンバーとの関わりは無くしてはならないものでした。6年間の研究生生活に関わった全ての先輩方、同期の皆様方、後輩の皆様方に、改めて感謝したいと思います。特に、石黒雄也先輩に関しましては、博士課程の先輩として、研究に関する活発な議論や多大なお指導を頂きました。ここに格別の感謝を記させていただきます。

最後に、6年間にも渡る大学生生活を応援してくれた家族ならびに友人に、心より感謝したいと思います。

2024年 松岡佑亮