



Title	種々の塑性変形機構の臨界分解せん断応力に基づくMg合金の塑性変形挙動の研究
Author(s)	峯田, 才寛
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12757号
Issue Date	2017-03-23
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12757
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/68527
Type	doctoral thesis
File Information	Takahiro_MINETA.pdf



2016 年度 学位論文

種々の塑性変形機構の臨界分解せん断応力に基づく

Mg 合金の塑性変形挙動の研究

Study on The Plastic Deformation Behavior of Mg Alloys Based on
Critical Resolved Shear Stress for Various Plastic Deformation Mechanisms

北海道大学大学院工学院材料科学専攻

峯田 才寛

目次

第 1 章 緒論	1
1-1. マグネシウム	1
1-2. 軽量高比強度材料としての Mg	1
1-2-1. 汎用 Mg 合金	1
1-2-2. その他の注目すべき Mg 合金	2
1-2-3. Mg 合金の機械的特性	3
1-3. Mg 実用化に対する障害	3
1-4. Mg-Y 合金における常温延性改善効果	5
1-5. 研究目的	5
 第 2 章 Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶を用いた各塑性変形機構	
CRSS の定量化	13
2-1. 緒言	13
2-2. 実験方法	14
2-3. 結果及び考察	15
2-3-1. 種々の塑性変形機構 CRSS の Y 濃度依存性	16
2-3-2. 各塑性変形機構の CRSS に基づいた Mg 合金の延性に関する理解	17
2-4. 結論	18

第3章 Vickers インデンテーション及び In-situ Brinell インデンテーションによる Mg 合金の変形挙動

3-1. 緒言	29
3-2. 実験方法	30
3-3. 結果及び考察	31
3-3-1. Vickers インデンテーション	31
3-3-2. In-situ Brinell インデンテーション(単結晶)	33
3-4-3. In-situ Brinell インデンテーション(多結晶)	36
3-4. 結論	38

第4章 von Mises の条件に基づく各塑性変形機構の CRSS を用いた Mg-Y 合金の塑性変形能評価

4-1. 緒言	48
4-2. 解析手法	48
4-3. 結果及び考察	50
4-4. 結論	51

第5章 Mg-RE (RE: Y, Dy, Gd)合金単結晶及び多結晶における $\{11\bar{2}1\}$ 双晶

5-1. 緒言	65
5-2. 実験方法	67
5-2-1. 単結晶圧縮試験における応力軸方位の決定	67

5-2-2. 単結晶圧縮試験.....	68
5-3. 結果及び考察.....	69
5-3-1. 単結晶.....	69
5-3-1-1. 結果.....	69
5-3-1-2. 考察.....	70
5-3-2. 多結晶.....	72
5-3-2-1. Mg-Y 合金多結晶.....	73
5-3-2-2. Mg-RE 合金多結晶.....	73
5-4. 結論.....	75
 第 6 章 Mg 合金における双晶擬弾性効果 I - Mg-Y 合金単結晶.....	83
6-1. 緒言.....	83
6-2. 実験方法.....	84
6-3. 結果及び考察.....	85
6-3-1. 負荷-除荷圧縮試験.....	85
6-3-2. $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の Twinning-Detwinning.....	85
6-3-3. 考察.....	88
6-4. 結論.....	91
 第 7 章 Mg 合金における双晶擬弾性効果 II - Mg-RE 合金多結晶 ..	105
7-1. 緒言.....	105
7-2. 実験方法.....	106
7-2-1. 77 K における底面すべり CRSS 定量化のための単結晶圧縮試験	106

7-2-2. Mg 固溶体合金溶体化材の負荷・除荷圧縮試験	106
7-3. 結果及び考察.....	107
7-3-1. 底面すべり及び{10 $\bar{1}$ 2}双晶 CRSS に基づく{10 $\bar{1}$ 2}双晶の相対的な活動性	107
7-3-2. 多結晶 Mg 固溶体合金溶体化材における双晶擬弾性によるひずみ回復 ..	108
7-4. 結論.....	111
 第 8 章 結言	130
 Appendix 1 純せん断試験法における分力成分.....	133
 Appendix 2 In-situ インデンテーション法の開発.....	137
A2-1. 光学モデルに基づいた装置概要.....	137
A2-2. 比較：光学モデルと実験観察.....	140
A2-2-1. 各圧子・屈折率調整液における観察像	140
A2-2-2. 観察像の二次元的な歪みと計算結果の比較.....	142
 参考文献.....	151
 謝辞	166

第 1 章. 緒論

1-1. マグネシウム

Mg は実用構造材料の中で最も軽量な金属であり、次世代を担う軽量高比強度材料として注目を集めている。Mg 合金の応用が期待される分野として、自動車産業[1,2]や航空機産業[3]といった輸送機関連分野が挙げられる。輸送機関連分野が Mg 合金に期待している最たる特性は上述の通りその軽量さである。Mg の比重は 1.74 と小さく、その値は Fe の 1/4、また Mg と同じく軽量材料として分類される Al の 2/3 程度となる[4]。Table 1-1 に Pure Mg の特性を示す[4]。Fig. 1-1 に各実用構造材料の固相状態での密度を示す。その軽量さ故に Mg 合金は優れた比強度を示す。国立環境研究所の報告によると、日本における CO₂ 排出量のうちおよそ二割が輸送機器によるものであり、それらの燃費向上は必要不可欠な課題となっている[2]。自動車の CO₂ 排出量は自動車重量に依存し、軽量であるほど CO₂ 排出量が小さく燃費が良い。それ故、輸送機器の Fe 製パーツの Mg 化による軽量化が試みられてきている。

更なる Mg の特長として、Mg は海水から精製を行うことが可能である点が挙げられる[5,6]。海水を原料とし、塩化マグネシウムを利用して金属マグネシウムを精製する電解法は、世界の Mg 生産量の多くを占めている。資源に乏しい島国である日本においても、海水から精製が可能な Mg の資源はおおよそ無尽蔵であるとも言え、自国で供給が可能である重要な金属資源である。その理由もあり、日本国内で Mg は工業的に重要な資源として注目され、Mg の需要は上昇し続けている。海水以外にも、ドロマイト、マグネサイト、カーライトといった鉱石からも金属マグネシウムの精製が可能である(例えば、いわゆるピジョン法)[6]。また、Mg 合金はその軽量さや資源の豊富さの他に様々な優れた性質を有しており、例えば、振動吸収性[7]、耐デント性[8]、切削性[9]等が挙げられる。

1-2. 軽量高比強度材料としての Mg

1-2-1. 汎用 Mg 合金

ASTM (American Society for Testing and Materials)規格における Mg 合金の表記法を簡単に説明する。ここではまず、代表的な汎用 Mg 合金である AZ91 を例に挙げる。前半の A 及び Z は主要な添加元素の ASTM 記号であり、それぞれ Al 及び Zn を示して

いる。Table 1-2 に ASTM 規格における合金記号を記す。後半の 9 及び 1 は合金組成 (wt.%) であり、AZ91 においては Al が 9wt.%, Zn が 1wt.% 含有されていることを意味している。したがって、AZ91 は Mg-9wt.%Al-1wt.%Zn である。Mg 合金における代表的な添加元素として、Al、Zn、Ca、Mn、Zr 及び希土類元素が挙げられる。それらの添加元素は強度、延性、耐火性、クリープ特性、結晶粒径等に影響を与え、これまでに様々な Mg 合金が提案されてきている。

1-2-2. その他の注目すべき Mg 合金

近年注目を集めている Mg 合金として、長周期積層構造(Long Period Stacking Order: LPSO)を有する相を含んだ Mg-TM-RE 合金がある[10-17]。TM は遷移金属元素(Transition Metals)を、RE は希土類元素(Rare-earth Elements)を示している。TM の候補として TM: Zn, Ni, Cu, Al, Co が[14-17]、RE の候補として RE: Y, Dy, Ho, Er, Tm, Gd, Tb が報告されている[13]。LPSO 合金の特筆すべき点は、その比強度にある。Fig. 1-2 に Mg-Zn-Y 系 LPSO 合金[13]、代表的な Mg 合金である AM50 及び AZ91[4]、高い比強度を有する軽量材料である A2024(いわゆる超ジュラルミン)及び A7075(いわゆる超超ジュラルミン) [4]の比強度を示す。この図からわかるように、LPSO 合金は実用化されている Mg 合金と比較しても非常に優れた比強度を示すことがわかる。また、LPSO 合金の比強度は A2024 及び A7075 を凌ぐ高さを示す。

2016 年に小川らが BCC 型 Mg-Sc 超弾性合金(Mg-20.5at.%Sc)を報告している[18]。BCC 型 Mg-Sc 超弾性合金は、極低温で BCC 相が応力誘起マルテンサイト変態を生じ、また除荷時にその逆変態が生じることによりひずみが回復する。その超弾性メカニズムは β -Ti 型超弾性合金におけるものと酷似していることが小川らの研究で指摘されている。BCC 型 Mg-Sc 超弾性合金の特筆すべき点は、その軽量にある。これまで、Ti-Ni 基[19,20]、 β -Ti[21]、Cu 基[22,23]等の様々な超弾性合金が開発されてきたが、そのいずれの構成元素も比重が 5.0 を超えるものである[24-43]。一方で Mg の比重は先に述べた通り 1.7 程度であり、BCC 型 Mg-Sc 超弾性合金の比重はおおよそ 2.0 程度と報告されている[18]。Fig. 1-3 に各超弾性合金の比重と最大ひずみ回復量の関係を示す。BCC 型 Mg-Sc 超弾性合金は最大で 4.4%のひずみ回復を示す。除荷時にひずみが回復する現象の一つとして、双晶の収縮による双晶擬弾性がある[44-45]。先行研究において、HCP 型 Mg 固溶体合金では双晶擬弾性による 0.1 %程度のひずみ回復が報告されており

[46-54]、それに比べ BCC 型 Mg-Sc 超弾性合金におけるひずみ回復量は非常に大きい。

1-2-3. Mg 合金の機械的特性

Table 1-3 に代表的な汎用 Mg 合金の機械的特性を記す[4]。比較対象として、代表的な軽量合金である A2017(いわゆるジュラルミン)、A2024(いわゆる超ジュラルミン)及び Ti-5Ta の機械的特性も併せて記す[4]。汎用 Mg 合金、特に希土類元素添加材は優れた強度を示しており、その比強度はジュラルミンをも凌ぐ。その一方で、Mg 合金は他の軽量合金に比べ延性が乏しいという欠点を有する。

1-3. Mg 実用化に対する障害

上述の通り Mg 合金は非常に優れた特性を有する軽量材料であるが、その一方で Mg 合金は非常に活性な材料であり、燃焼性[55]や耐腐食性[56,57]等、様々な問題点がある。その中でも、常温における延性が乏しいこと、これが Mg 合金実用化に対して大きな障害となっている。常温延性の乏しさは、当然ではあるが Mg 構造材料の冷間加工を困難としている。そのため Mg 合金を目的の形状へプレス加工する際には、熱間プレス加工が一般的に用いられているのが現状である。しかし、熱間加工プレス加工には加熱炉が必要となり高コストであること、また材料を加熱する必要があるために冷間加工に比べて生産効率が悪い等の欠点がある。それ故、必然的に Mg 合金構造材料は高価となり、その需要が広げるための障害となっている。したがって、Mg 合金実用化の為には常温延性の改善が必要不可欠となる。

では、何故 Mg 合金の常温延性は乏しいのか。その一因は、各塑性変形機構の活動性が著しく異なることにある。Mg 合金において報告されている塑性変形機構として、Fig. 1-4 に示す{0001}(1 $\bar{2}$ 10)底面すべり、{10 $\bar{1}$ 0}(1 $\bar{2}$ 10)柱面すべり、{10 $\bar{1}$ 1}(1 $\bar{2}$ 10)一次錐面すべり(FPS)、{11 $\bar{2}$ 2}(1 $\bar{1}$ 23)二次錐面すべり(SPS)、{10 $\bar{1}$ 2}(10 $\bar{1}$ $\bar{1}$)引張双晶に代表されるいくつかの双晶変形機構がある[58]。これらの内で、最も臨界分解せん断応力(Critical Resolved Shear Stress: CRSS)が小さいものは底面すべりである。また、{10 $\bar{1}$ 2}双晶は底面すべりに次ぐ CRSS の小ささを示す。その他非底面塑性変形機構の CRSS は底面すべりに比べ著しく大きく、それらの常温における CRSS 比はおおよそ 100 程度となる[58-76]。負荷応力(σ)、CRSS(τ)及び Schmid factor(S)の関係は以下の式で示される。

$$\sigma S = \tau \quad (1-1)$$

つまり

$$\sigma = \tau / S \quad (1-2)$$

Eq. (1-2)より、ある負荷応力状況下において底面すべり及び非底面塑性変形機構が同時に活動するためには以下の関係を満たす必要がある。

$$\tau_{Basal} / S_{Basal} = \tau_{Non-basal} / S_{Non-basal} \quad (1-3)$$

つまり

$$S_{Non-basal} / S_{Basal} = \tau_{Non-basal} / \tau_{Basal} \quad (1-4)$$

ここで、 τ_{Basal} 及び $\tau_{Non-basal}$ は底面すべり及び非底面塑性変形機構の CRSS を、 S_{Basal} 及び $S_{Non-basal}$ は底面すべり及び非底面塑性変形機構の Schmid factor を意味する。Eq. (1-4)より、CRSS 比($\tau_{Non-basal} / \tau_{Basal}$)が 100 となる二種類の塑性変形機構が同時に活動するためには、Schmid factor 比($S_{Non-basal} / S_{Basal}$)もまた 100 となる必要があり、その条件を満たす応力軸は非常に限られている。したがって、常温での Mg 合金の変形においては CRSS の小さい底面すべり及び{10 $\bar{1}$ 2}双晶が主として活動し、その他非底面塑性変形機構の相対的な活動性は著しく低い。

活動する塑性変形機構と多結晶体材料の塑性変形能の関係は von Mises の条件[77]から考えることが可能である。von Mises の条件より、材料が自由な形状へ塑性変形するためには五種類の独立した塑性変形機構の活動が必要である。多結晶体の各結晶粒において von Mises の条件が満たされない場合、隣接する二つの結晶粒のひずみの incompatibility に起因する応力集中が結晶粒界に生じる。Mg 合金において、この応力集中により亀裂が発生し破壊に至ることが報告されている[78-81]。底面すべりの活動のみでは五種類の独立した塑性変形の活動を確保することができず、von Mises の条件を満たすことができない。したがって結晶粒界近傍での応力集中を軽減するためには結晶粒界近傍において複数の塑性変形機構が活動する必要がある。AZ 系等の汎用 Mg 合金の機械試験後の観察から、結晶粒界近傍において CRSS の大きい非底面塑性変形機構の活動が確認されている[82-86]。この非底面塑性変形機構は結晶粒界における応力集中を軽減するために活動したものと推測される。そのため、Mg 合金の延性は結晶粒界近傍における非底面塑性変形機構の活動に強く影響を受ける。

上述の通り、工業的に Mg 合金は熱間加工により目的の形状へ成形される。それは、変形温度を上昇させることに因り Mg 合金の変形能が向上するためである[87-89]。ここで注目すべき点として、変形温度を上昇させることに因り、非底面塑性変形機構の相

対的な活動性もまた上昇する。Pure Mg において、常温における底面すべりと非底面すべりの CRSS 比はおおよそ 100 程度である[58-76]。 $\tau_{Non-basal}$ は大きく温度に依存し、常温における $\tau_{Non-basal}$ に比べ高温における $\tau_{Non-basal}$ は小さくなる[65]。一方で、 τ_{Basal} の温度依存性はほとんど無いことが報告されている(Fig. 1-5)[65]。結果として、変形温度を上昇させることに因り底面すべりと非底面すべりの CRSS 比が減少し 1 に近づくこととなる。したがって Eq. (1-4)より非底面塑性変形機構の活動が容易となる、つまり von Mises の条件を満たすことが容易となることを意味し、これが Mg 合金における変形温度を上昇させることに因る延性改善効果の一因であると言える。

1-4. Mg-Y 合金における常温延性改善効果

種々の Mg 合金の中で、Mg-Y 固溶体合金多結晶は非常に優れた常温延性を示す。Sandlöbes らは Pure Mg 及び Mg-3wt.%Y(Mg-0.8at.%Y)固溶体合金多結晶の引張試験を行い、その伸びが五倍程度まで向上することを報告している[90]。同様に、Y 添加に因る常温延性改善効果は他の先行研究においても報告されている[91]。いくつかの先行研究において Y 添加に因る底面すべり及び{10 $\bar{1}$ 2}双晶に対する非常に大きな固溶強化が単結晶を用いた圧縮試験から報告されている[67,68]。また Y 添加に因る柱面すべりの固溶軟化が単結晶を用いた純せん断試験[69]及び第一原理計算[92]から示唆されている。各塑性変形機構の CRSS の Y 濃度依存性に関しては第 2 章で議論を行う。加えて、Mg-Y 固溶体合金多結晶の変形後における TEM 観察から、結晶粒界近傍のみならず結晶粒内においても非底面すべりの活動が確認されている[93,94]。これらの報告から、Mg-Y 合金においては底面すべりと非底面すべり間の CRSS 比が Pure Mg に比べ 1 に近づく、つまり各塑性変形機構間の相対的な活動性の差が他の Mg 合金に比べ小さくなっていると予想される。これは先に述べたひずみの incompatibility に起因する結晶粒界近傍での応力集中を軽減することに繋がり、そのため Mg-Y 合金は比較的優れた常温延性を示すものと考えられる。その理解のためには、Mg-Y 合金における種々の塑性変形機構の CRSS を定量化し、それに基づいた議論を行う必要があるであろう。

1-5. 研究目的

本研究では、Mg-Y 固溶体合金を中心とした二元系 Mg 固溶体合金における様々な塑性変形挙動を種々の塑性変形機構の CRSS に基づき解明することを目的としている。

添加元素 X として、X = (Y, Dy, Gd, Ho, Yb, Zn, Al)を選択し、各 Mg-X 二元系合金における塑性変形挙動を調査し、CRSS の観点から考察を行った。Mg-X 二元系状態図より [95-100]、各合金系において α -Mg に添加元素が固溶することが知られている。

第 2 章では、種々の組成を有する Mg-Y 合金単結晶を用いた機械試験から各塑性変形機構の CRSS 定量化を行った。その結果から各塑性変形機構の相対的な活動性の Y 濃度依存性を明らかにし、Mg-Y 合金における非底面塑性変形機構の相対的な活動性を考察した。

第 3 章では、Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶、また Pure Mg 多結晶を用いた Vickers インデンテーション及び In-situ Brinell インデンテーションを行い、単軸の機械試験に比べ複雑な変形状況下における塑性変形挙動の議論を行った。上述の通り、結晶粒界近傍にはひずみの incompatibility に起因する応力集中が生じている。その結晶粒界近傍における均一な変形が Mg 合金において十分な変形能を示すために必要であり、その変形状況を評価するための機械試験を行う必要がある。その理由に因り、第 3 章では様々な結晶方位に対して複雑な変形導入するインデンテーションを実施し、CRSS の観点から結晶粒界近傍における変形状況の理解を試みた。

第 4 章では、von Mises の条件に基づいた数値解析から Mg-Y 合金における塑性変形能を考察した。上述の通り、材料が自由な形状へ塑性変形するためには五種類の独立した塑性変形機構の活動が必要であり、結晶粒界近傍において von Mises の条件を満たすことが材料の高延性化の為に重要となる。また、Mg 合金の主たる塑性変形機構である底面すべりの活動のみでは von Mises の条件を満たすことができない。第 4 章では、von Mises の条件を満たすために必要な負荷応力を各塑性変形機構の CRSS 及び Schmid factor の関数として数値化し、Mg-Y 合金における塑性変形能の評価を試みた。

第 5 章では、Mg 合金における特異な塑性変形機構である $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動性を議論した。いくつかの先行研究が、Y を添加した Mg 合金多結晶における $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動を報告している [101-104]。しかしその活動に関しては不明な点が多く残るのが現状である。第 5 章では、Mg-Y 合金単結晶を用いた圧縮試験から $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の CRSS を測定し、Mg 合金における主たる双晶変形機構である $\{10\bar{1}2\}$ 双晶との相対的な活動性を議論した。また、Mg-RE (RE: Y, Dy, Gd) 合金多結晶を用いた圧縮試験から各合金系における $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動性の合金組成依存性を考察した。

第 6 章では、Mg-Y 合金単結晶における双晶擬弾性に因るひずみ回復効果を、単結晶

を用いた圧縮試験調査し、そのひずみ回復量を各塑性変形機構の CRSS の観点から評価した。種々の Mg 合金多結晶を用いた多くの先行研究が双晶擬弾性におけるひずみ回復を報告している[46-54]。第 6 章では、双晶が優先的に活動する方位を有する Mg-Y 合金単結晶を用いた圧縮試験からそのひずみ回復量の Y 濃度依存性を明らかとし、またそのひずみ回復メカニズムを考察した。

第 7 章では、第 6 章で研究を行った双晶擬弾性に因るひずみ回復効果の合金組成依存性および変形温度依存性を、添加元素 X として $X=(Y, Dy, Gd, Ho, Yb, Zn, Al)$ を選択し、各 Mg 二元系固溶体合金を用いた圧縮試験から調査した。

第 8 章では、本研究の総括を述べた。

Appendix 1 では第 2 章で行った純せん断試験法の理論を述べた。

Appendix 2 では第 3 章で行った In-situ Brinell インデンテーション法の理論を述べた。

Table 1-1. Various properties of pure Mg [4].

Mg, Magnesium, マグネシウム, 鎂			
Crystal structure : HCP			
	Value	Unit	Temperature range
Atomic number	12		
Lattice parameter, a	0.321	nm	298 K
Lattice parameter, c	0.521	nm	298 K
Axis ratio, c/a	1.623		298 K
Atomic weight	24.31		
Clarke number	8	th	
Atomic radius	16	nm	
Melting point	932±0.5	K	
Boiling point	1376±5	K	
Rigidity modulus	16.6	GPa	303 K
Elastic modulus			
C_{11}	59.7	GPa	298 K
C_{33}	61.7	GPa	298 K
C_{44}	16.4	GPa	298 K
C_{12}	26.2	GPa	298 K
C_{13}	21.7	GPa	298 K
Heat of vaporization	128.7	kJ/mol	
Density	1.74	Mg/m ³	298 K
Self-diffusion coefficient	1.8×10 ⁻⁴	m ² /s	773-903 K
Activation energy of diffusion	138	kJ/mol	

Table 1-2. ASTM symbols which indicate additional elements.

ASTM	A	B	C	D	E	F	G	H	K	L
Symbol	Al	Bi	Cu	Cd	RE	Fe	Mg	Th	Zr	Li
ASTM	M	N	P	Q	R	S	T	W	Y	Z
Symbol	Mn	Ni	Pb	Ag	Cr	Si	Sn	Y	Sb	Zn

Table 1-3. Mechanical properties of Mg alloys, Al alloys and a Ti alloy [4].

	Mg alloys				Al alloys		Ti alloys
Alloys	AZ91	AZ91	AM100	WE54	A2017	A2024	Ti-5Ta
Heat treatment	T4	T6	T4	T6	T4	T4	T4
0.2 % flow stress (MPa)	70	110	70	175	195	275	216
Elongation (%)	7	3	6	2	15	15	23

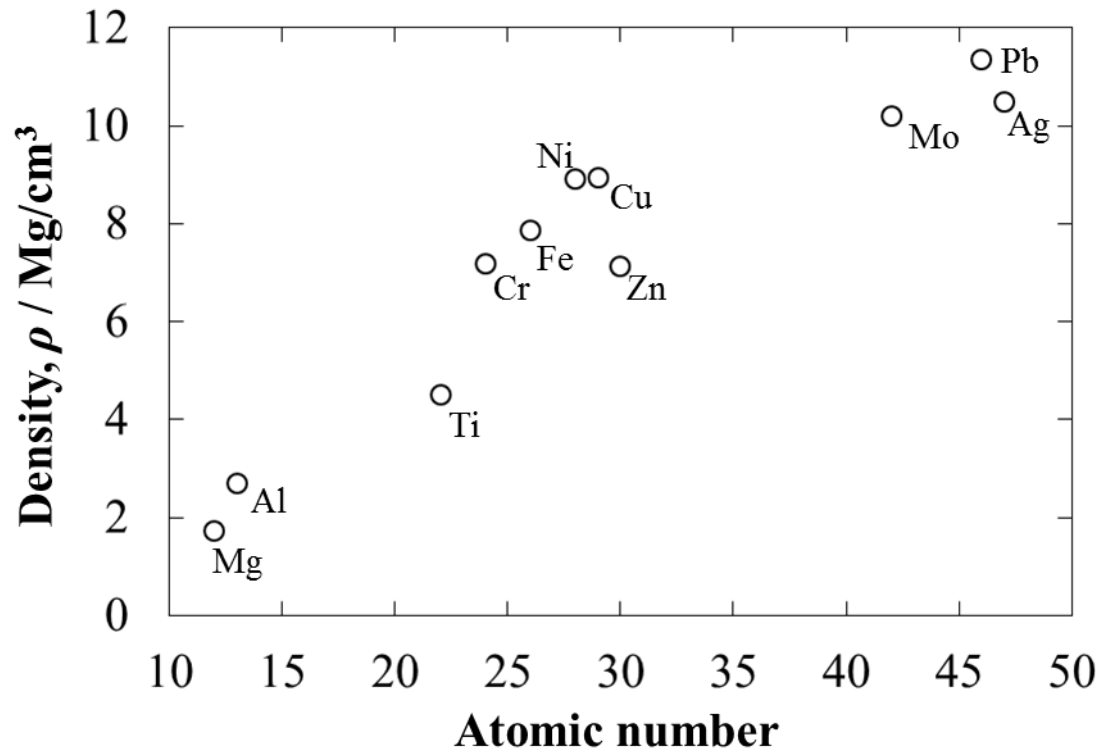


Fig. 1-1. Density of various elements at room temperature [4].

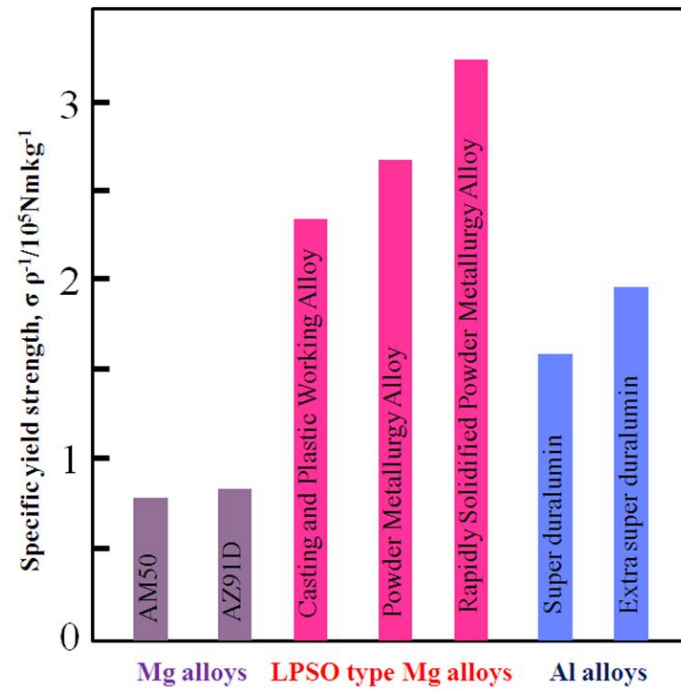


Fig. 1-2. Specific yield strength of various alloys [4,13].

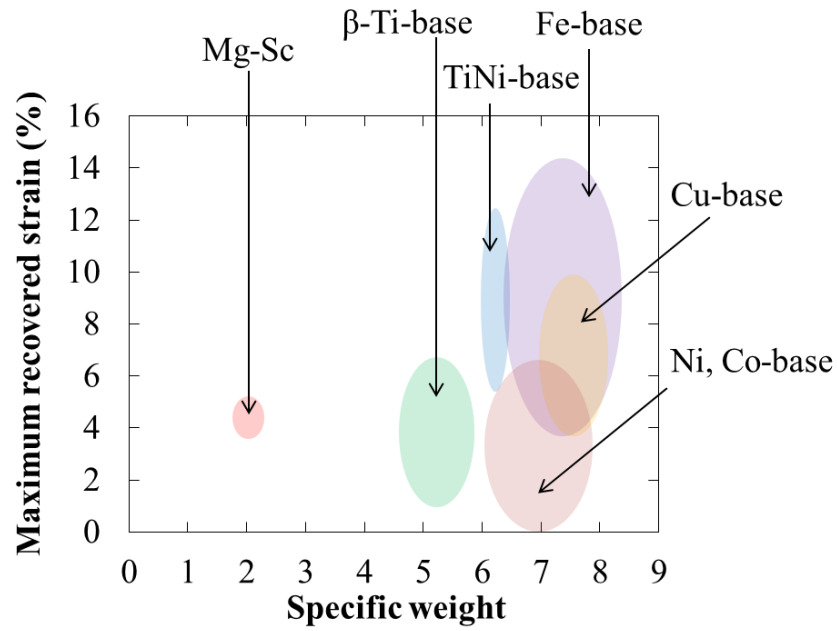


Fig. 1-3. The relationship between maximum recovered strain and specific weight of various superelastic alloys [18,24-43].

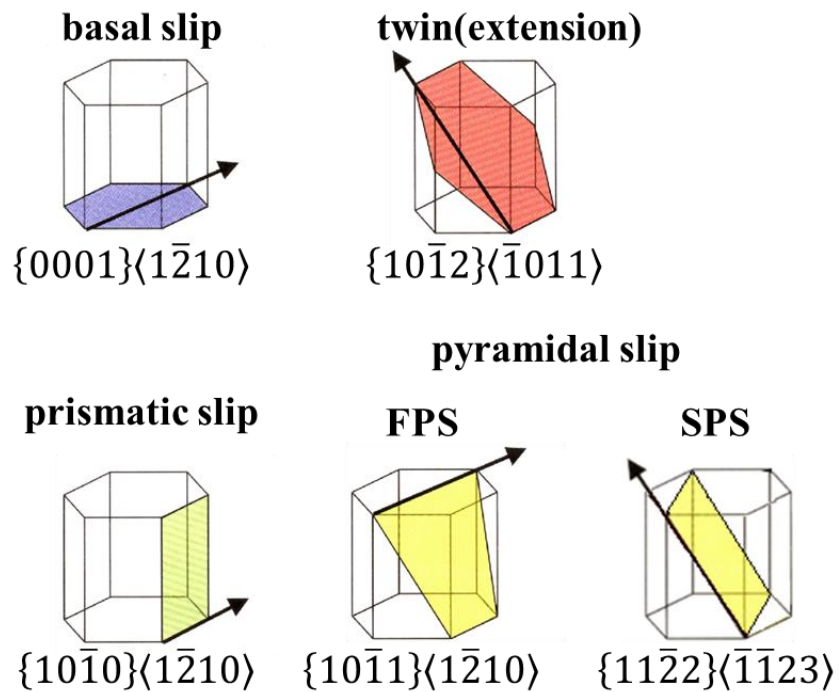


Fig. 1-4. Plastic deformation mechanisms of Mg alloys.

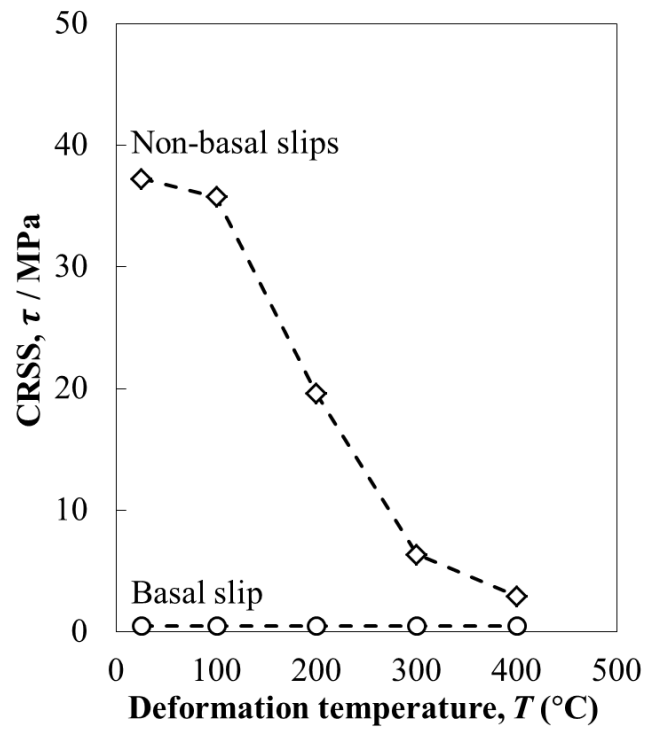


Fig. 1-5. CRSS for basal slip and non-basal slips of pure Mg at various temperatures [65].

第 2 章. Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶を用いた各塑性変形機構 CRSS の定量化

2-1. 緒言

第 1 章で述べた通り、Mg 合金における冷間加工性の乏しさは各塑性変形機構間の相対的な活動性に大きな差を示すことに因ると考えられる。塑性変形機構の活動性は CRSS の観点から考えることができる。当然ではあるが、各塑性変形機構の Schmid factor が等しければ、CRSS が大きいほどその塑性変形機構は活動し難い。Mg 合金において最も CRSS が小さい塑性変形機構は底面すべりであるが、Y 添加に因り底面すべりの CRSS は著しく上昇することが報告されている[67]。Fig. 2-1 に Mg-Y 合金、Mg-Dy 合金及び Mg-Zn 合金における底面すべり CRSS の合金組成依存性を示す[67,70,71]。Mg-Dy 合金における底面すべり CRSS は Mg-Y 合金とよく似た傾向を示す[67]。また、Mg 合金における一般的な添加元素である Zn 添加に比べ、Y の添加は底面すべりの CRSS を大きく上昇させることがわかる。これより、Y 添加により底面すべりと非底面すべりの CRSS 比が 1 に近づくことが期待される。CRSS 比が 1 に近づくことは、非底面塑性変形機構の相対的な活動性が上昇することを意味する。この推測を裏付けるように、Mg-Y 合金多結晶を用いた機械試験後の TEM 観察において、結晶粒内及び結晶粒界近傍で非底面塑性変形機構の活動が確認されている[94]。底面すべりのみならずこれら非底面塑性変形機構の活動により von Mises の条件を満たすことが可能であり、これが Mg-Y 合金における常温延性改善効果の一因であると考えられる。しかし、Mg-Y 合金における非底面塑性変形機構の相対的な活動性を議論するためには各塑性変形機構の CRSS 値が必要となり、それらの報告は未だ不十分である。Agnew らは Mg-Y 合金の塑性変形挙動を解析するための有限要素法計算を行っている[105]。しかし、その際の各塑性変形機構の CRSS は多結晶体を用いた機械試験から得られた応力-ひずみ曲線のフィッティングから推測されたものであった。そのような数値計算に因る材料設計の観点からも、各塑性変形機構の CRSS を定量化することには大きな意味がある。本章では、Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶を用いた機械試験から底面すべり、柱面すべり、二次錐面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS の定量化を行った。また、底面すべりと非底面塑性変形機構の CRSS 比を求め、Mg-Y 合金における各塑性変形機構の相対的な活動性から、延性改善効果を考察した。

2-2. 実験方法

単結晶試験片における特定の塑性変形機構の CRSS を定量化するための応力軸は以下の理論に基づいて決定した。負荷応力(σ)、CRSS(τ)、Schmid factor(S)の関係は Eq. (1-2)で表される。Eq. (1-2)より、 τ/S が最も小さい塑性変形機構が主たる塑性変形機構として活動する。つまり、Schmid factor が大きく且つ CRSS が小さい塑性変形機構が主たる塑性変形機構として活動する。ここで、ある応力軸において競合して活動し得る塑性変形機構 A と塑性変形機構 B を考える。塑性変形機構 A 及び B の CRSS をそれぞれ τ_A 及び τ_B 、Schmid factor をそれぞれ S_A 及び S_B とする。塑性変形機構 B に先行して塑性変形機構 A が主たる塑性変形機構として活動するためには、Eq. (1-2)より

$$\tau_A/S_A < \tau_B/S_B \quad (2-1) \quad \text{もしくは}$$

$$\tau_A < (S_A/S_B)\tau_B \quad (2-2) \quad \text{もしくは}$$

$$\tau_A/\tau_B < S_A/S_B \quad (2-3)$$

を満たす必要がある。本章では、底面すべり、二次錐面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS を単結晶圧縮試験により、柱面すべりの CRSS を単結晶純せん断試験[Appendix 1]により定量化した。Eq. (2-1)に基づき、底面すべり、二次錐面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS を定量化するための圧縮応力軸としてそれぞれ $[5\bar{2}325]$ 、 $[0001]$ 及び $[10\bar{1}0]$ を選択した。また、柱面すべりの CRSS を定量化するためのせん断面・せん断応力方向として $(10\bar{1}0)[1\bar{2}10]$ を選択した。角度誤差はそれぞれ 3°以内であった。Table 2-1 に本章において実施した単結晶試験片を用いた圧縮試験及び純せん断試験の応力軸及び合金組成情報を示す。

Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶インゴットを Bridgman 法により作製した。作製した単結晶インゴットにエメリー紙及びコロイダルシリカ(粒径 0.04 μm)を用いて機械研磨を施した。FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy)及びEBSD(Electron Back Scatter Diffraction)法を用いて結晶方位解析を行い、特定の塑性変形機構のみを活動させることができる応力軸を有する圧縮試験片及び純せん断試験片を作製した(Table 2-1)。圧縮試験片のサイズは $4\times4\times8 \text{ mm}^3$ とした。全ての単結晶試験片をガラス管へ Ar 封入した後、サイクル焼鈍(373 K- 423 K、1 サイクルあたり 4 h、18 サイクル)を施した。その後 Mg-Y 合金単結晶試験片に対して 773 K、72 h の溶体化熱処理を施し、水冷をした。本研究においては、全ての Mg-Y 合金単結晶に対して同様

の熱処理を施す。本研究において最も Y 濃度の高い Mg-Y 合金単結晶は Mg-2.3at.%Y(第 3 章)であり、その固溶限温度はおおよそ 670 K である[97]。また、 $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_{24}\text{Y}_5$ の共晶温度は 845 K である。溶体化熱処理はそれら温度の間で十分に長時間行われ、また熱処理後の部分溶解は確認されなかった。加えて、熱処理前後の FE-SEM 観察では、析出物の存在は確認されなかった。いくつかの先行研究において、溶体化熱処理(793 K, 5 h, Mg-2.6at.%Y[102]; 793 K, 16 h, Mg-2.32at.%Y[106]; 773 K, 5 h, Mg-2at.%Y[107])後の Mg-Y 合金多結晶で GP ゾーンや中間相の存在は ATP(Atop Prove Tomography)もしくは HAADF-STEM(High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy)を用いた観察から確認されないことが報告されている。本章の研究で得られた CRSS 値は、先行研究における報告値と良い一致を示した[61]。したがって、本研究において得られた結果が Mg-Y 固溶体合金単結晶のものであると理解できる。試験片の合金組成は蛍光 X 線分析(JEOL JSX-3220Z)を用いて測定した。圧縮試験は Instron 5584 を用いてひずみ速度 $2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で行った。純せん断試験は Instron 5584 を用いてひずみ速度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で行った。試験温度は 300 K とした。試験後の表面観察は FE-SEM 及び EBSD 及び光学顕微鏡を用いて行った。

2-3. 結果及び考察

2-3-1. 種々の塑性変形機構 CRSS の Y 濃度依存性

Figs. 2-2、2-3 及び 2-4 に[0001]、[10 $\bar{1}$ 0]及び[5 $\bar{2}$ 325]圧縮試験後の典型的な試験片表面の観察像を示す。また、Figs. 2-5 及び 2-6 に Pure Mg 及び Mg-0.8at.%Y における(10 $\bar{1}$ 0)[1 $\bar{2}$ 10]純せん断試験後の典型的な試験片表面の観察像を示す。底面すべり、二次錐面すべり及び柱面すべりのすべり線観察のために、FE-SEM もしくは光学顕微鏡による試験片表面の二面観察を行った。また、{10 $\bar{1}$ 2}双晶の活動は EBSD 解析により決定した。[5 $\bar{2}$ 325]圧縮試験では底面すべり、[10 $\bar{1}$ 0]圧縮試験では{10 $\bar{1}$ 2}双晶、[0001]圧縮試験では二次錐面すべりの活動が確認された。Mg-0.5at.%Y 及び Mg-0.8at.%Y 合金単結晶を用いた(10 $\bar{1}$ 0)[1 $\bar{2}$ 10]純せん断試験では柱面すべりの活動が観察された。その一方で、Pure Mg 単結晶を用いた(10 $\bar{1}$ 0)[1 $\bar{2}$ 10]純せん断試験では{10 $\bar{1}$ 2}双晶の活動が確認され、柱面すべりの活動は確認されなかった。Fig. 2-5 に示す黒線は、母相と{10 $\bar{1}$ 2}双晶との界面を示す。各試験片の母相中にその他の塑性変形機構の活動は確認されなかつ

た。

各試験より得られた分解せん断応力(RSS)-圧縮ひずみ曲線を Fig. 2-7、2-8、2-9、2-10 及び 2-11 に示す。Fig. 2-7、2-8 及び 2-9 における[0001]圧縮試験、 $[10\bar{1}0]$ 圧縮試験及び $[5\bar{2}325]$ 圧縮試験での縦軸はそれぞれ $(11\bar{2}2)[11\bar{2}3]$ 二次錐面すべり、 $(10\bar{1}2)[10\bar{1}\bar{1}]$ 双晶及び $(0001)[1\bar{2}10]$ 底面すべりへの RSS を示している。Fig. 2-10(a)における $(10\bar{1}0)[1\bar{2}10]$ 純せん断試験での縦軸は、Pure Mg においては $(10\bar{1}2)[10\bar{1}\bar{1}]$ 双晶への、Mg-Y 合金単結晶においては $(10\bar{1}0)[1\bar{2}10]$ 柱面すべりへの RSS を示している。0.2%流動応力を用いて、底面すべり、二次錐面すべり及び柱面すべりの CRSS (τ_y)を求めた。また Fig. 2-8 及び 2-10(a)において双晶形成に伴うセレーション $[108.109]$ が観察され、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の τ_y は初めにセレーションが発生した RSS として求めた。Fig. 2-10(b)に応力-ひずみ曲線のセレーション解析結果を示す。このグラフでは横軸に $d\tau/d\gamma$ 、縦軸に $\{10\bar{1}2\}$ 双晶への RSS をとっている。通常の応力-ひずみ曲線では応力の増加に伴いひずみ量が増加するため $d\tau/d\gamma$ の値は正であるが、セレーションが発生して応力が急減した際には $d\tau/d\gamma$ の値が負となる。Fig. 2-10(b)より $\tau = 3.8 \text{ MPa}$ において $d\tau/d\gamma$ が負、すなわちセレーション発生が顕著となることがわかり、ここからも本試験での主たる塑性変形機構はセレーション発生を特徴とする $\{10\bar{1}2\}$ 双晶であったと考えられる。

Fig. 2-12 に底面すべり、柱面すべり、二次錐面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の常温における CRSS の Y 濃度依存性を示す。Fig. 2-12 における塗りつぶされたシンボルは本研究により得られた CRSS を、白抜きのシンボルは先行研究[61,67,72-76]において報告されている CRSS をそれぞれ意味しており、それらは良い一致を示している。Fig. 2-12 より、底面すべり、二次錐面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS は Y 濃度の増加に伴い増加している。その一方で、Mg-0.5at.%Y 及び Mg-0.8at.%Y 合金における柱面すべりの CRSS は Pure Mg におけるそれに比べ小さいことがわかる。

Fleischer により提唱されたモデル(Fleischer モデル)による絶対零度における理論的な固溶強化量(τ_m)は以下の式で示される。

$$\tau_m = \sqrt{2}\mu|\varepsilon_r|^{3/2}\sqrt{c} \quad (2-5)$$

ここで、 μ は剛性率、 ε_r は原子半径差による格子ひずみの絶対値、 c は溶質濃度を意味する。 $|\varepsilon_r|$ が等方的に導入され、また Mg-Y 合金における固溶強化が溶質原子と転位との相互作用のみに起因していると仮定すると、 $\Delta\text{CRSS}/\Delta c$ は塑性変形機構ごとに同様の傾向を示すと考えられる。しかし Fig. 2-12 に示す通り、各塑性変形機構における

$\Delta CRSS/\Delta c$ は明瞭に異なる。三浦ら[67]は、Y 添加による底面すべりの固溶強化量は Fleischer モデルでは説明ができないほど大きいことを指摘している。それゆえ、底面すべり及び非底面すべり CRSS の Y 濃度依存性は Fleischer モデルにより十分に説明することはできないと考えられ、明瞭な差を示す各塑性変形機構の $\Delta CRSS/\Delta c$ を説明するためには新たなモデルが必要となる。

2-3-2. 各塑性変形機構の CRSS に基づいた Mg 合金の延性に関する理解

Fig. 2-12 に示した各塑性変形機構の常温における CRSS に基づき、Mg-Y 合金多結晶の優れた常温延性を本セクションでは考察する。von Mises の条件に因ると、材料が自由な形状へ塑性変形するためには五種類の独立した塑性変形機構の活動が必要となる。つまり、底面すべりの CRSS が他の塑性変形機構の CRSS に比べて著しく小さい Mg 合金において、非底面塑性変形機構の活動は延性改善に大きく寄与する。Eq. 2-1 より、 τ/S が最も小さい塑性変形機構がその応力軸において主たる塑性変形機構として活動する。一般的に、広範囲の応力軸で Mg 合金における主たる塑性変形機構は CRSS の小さな底面すべりとなる。しかし、Mg 合金多結晶において底面すべりのみが活動した場合、破壊の一因となる結晶粒界近傍における応力集中を軽減することができず、破壊に至る[78]。結晶粒界近傍におけるクラックの発生を抑制するためには、結晶粒界を挟む二つの結晶粒で底面すべりのみならず非底面塑性変形機構が活動する必要がある。したがって、非底面塑性変形機構と底面すべりの CRSS 比が 1 に近づくことで非底面塑性変形機構の相対的な活動性が上昇し、結晶粒界近傍における応力集中を軽減できると考えられる。Mg 合金におけるこの状況は、変形温度を上昇させることで達成され、Mg 合金は高温において優れた塑性変形能を示す。Pure Mg において、常温における底面すべりと非底面すべりの CRSS 比はおおよそ 100 程度となる[58-76]。高温において、非底面すべりの CRSS は減少するが、底面すべりの CRSS は温度にほとんど依存しない[65]。結果として、変形温度を上昇させることで底面すべりと非底面塑性変形機構間の CRSS 比が 1 に近づき、非底面塑性変形機構の相対的な活動性が上昇する。そのため、Mg 多結晶は高温において優れた塑性変形能を示す。

各塑性変形機構 CRSS の Y 濃度依存性と各塑性変形機構間の CRSS 比の関係を考察するために、新たなパラメータとして $\tau_{Y/P} = \tau_{Mg-Y}/\tau_{Pure\ Mg}$ を定義する。 $\tau_{Y/P}$ は Mg-Y 合金における各塑性変形機構の CRSS を Pure Mg におけるそれらの CRSS で規格化し

たものであり、固溶強化の程度を示す。 $\tau_{Y/P}$ が1に比べ大きいほど、その塑性変形機構は大きく固溶強化すると言える。Fig. 2-13に各塑性変形機構における $\tau_{Y/P}$ のY濃度依存性を示す。Pure Mgにおいて非常にCRSSの小さい底面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶はY添加により大きく固溶強化するが、二次錐面すべりはそれらに比べ固溶強化の程度が小さい。また、Mg-0.5at.%Y及びMg-0.8at.%Yにおける柱面すべりの $\tau_{Y/P}$ は1以下となり、これはY添加に因り柱面すべりCRSSが減少していることを意味する。Fig. 2-13に示す結果より、Y濃度の増加に伴い底面すべりと非底面すべりのCRSS比は1に近づくことが予想され、これはMg-Y合金において非底面すべりの活動が容易となることを示唆する。

CRSSに基づいたMg合金の塑性変形能に関する更なる考察のために、新たなパラメータとして $\tau_{N/B} = \tau_{Non-basal}/\tau_{Basal}$ を定義する。 $\tau_{N/B}$ は同Y濃度における底面すべりと非底面塑性変形機構のCRSS比である。Mg合金において底面すべりが最もCRSSの小さい塑性変形機構であるため、 $\tau_{N/B}$ が1に近づくことは非底面塑性変形機構の相対的な活動性が上昇することを意味する。Fig. 2-14に $\tau_{N/B}$ のY濃度依存性を示し、全ての非底面塑性変形機構でY濃度の増加に伴い $\tau_{N/B}$ が減少し1に近づくことがわかる。汎用Mg合金(AZ61)多結晶においても、結晶粒界での応力集中を緩和するために結晶粒界近傍での塑性変形機構の活動がTEM観察により確認されている[78]。Y添加により $\tau_{N/B}$ は1に近づくため、Pure Mgに比べMg-Y合金においては結晶粒界近傍における非底面塑性変形機構の活動が容易となると予想される。それゆえ、上昇した非底面塑性変形機構の相対的な活動性がMg-Y合金多結晶の延性改善効果に寄与していると考えられ、これがMg-Y合金多結晶の延性改善効果の一因であると結論付ける。

2-4. 結論

種々の結晶方位を有するPure Mg及びMg-Y合金単結晶を用いた機械試験を行い、以下の結論を得た。

1. Pure Mg 及び Mg-Y 合金における底面すべり、柱面すべり、二次錐面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の常温でのCRSSを定量化した。底面すべり、二次錐面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のCRSSはY濃度が増加するに伴い上昇する一方で、Mg-Y合金における柱面すべりのCRSSはPure Mgにおけるそれに比べ小さいことが明らかとなった。
2. CRSS比 $\tau_{N/B}$ を用いた解析から、Y濃度の増加に伴い $\tau_{N/B}$ が1に近づくことがわかつ

た。 $\tau_{N/B}$ が1に近づくことは非底面塑性変形機構の相対的な活動性が上昇することを意味する。そのため Mg-Y 合金多結晶では結晶粒界近傍における非底面塑性変形機構の活動が容易となり、これが Mg-Y 合金多結晶における延性改善効果の一因であると考えられる。

Table 2-1. The conducted mechanical tests and the stress directions of pure Mg and various Mg-Y alloy single-crystals.

Test	Compression tests			Pure shear tests
Direction	$[5\bar{2}\bar{3}25]$	$[10\bar{1}0]$	$[0001]$	$(10\bar{1}0)[1\bar{2}10]$
Mechanism	Basal slip	$\{10\bar{1}2\}$ twin	SPS	Prismatic slip
Content	Mg-1.5at.%Y	Pure Mg	Pure Mg	Pure Mg
	-	Mg-0.5at.%Y	Mg-0.8at.%Y	Mg-0.5at.%Y
	-	Mg-0.8at.%Y	Mg-1.3at.%Y	Mg-0.8at.%Y
	-	Mg-1.2at.%Y	-	-
	-	Mg-1.5at.%Y	-	-
	-	Mg-1.7at.%Y	-	-

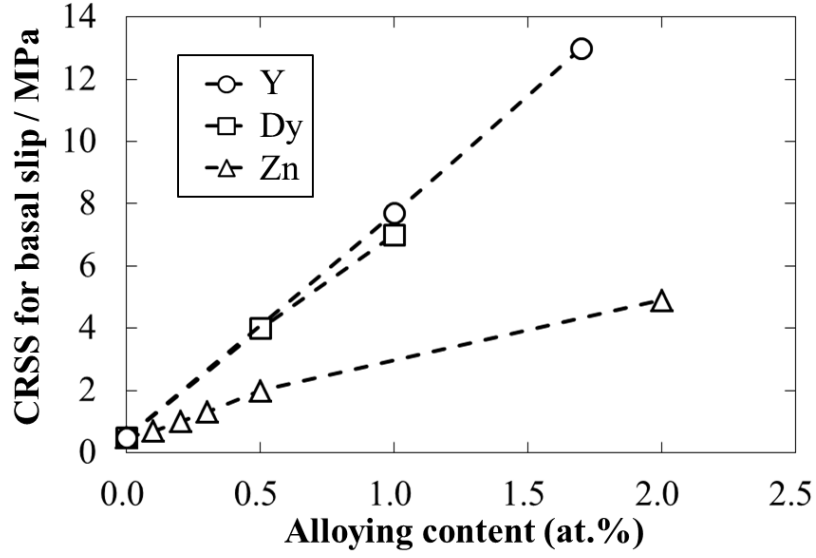


Fig. 2-1. CRSS for basal slip of Mg-Y, Mg-Dy and Mg-Zn alloys [67,70,71].

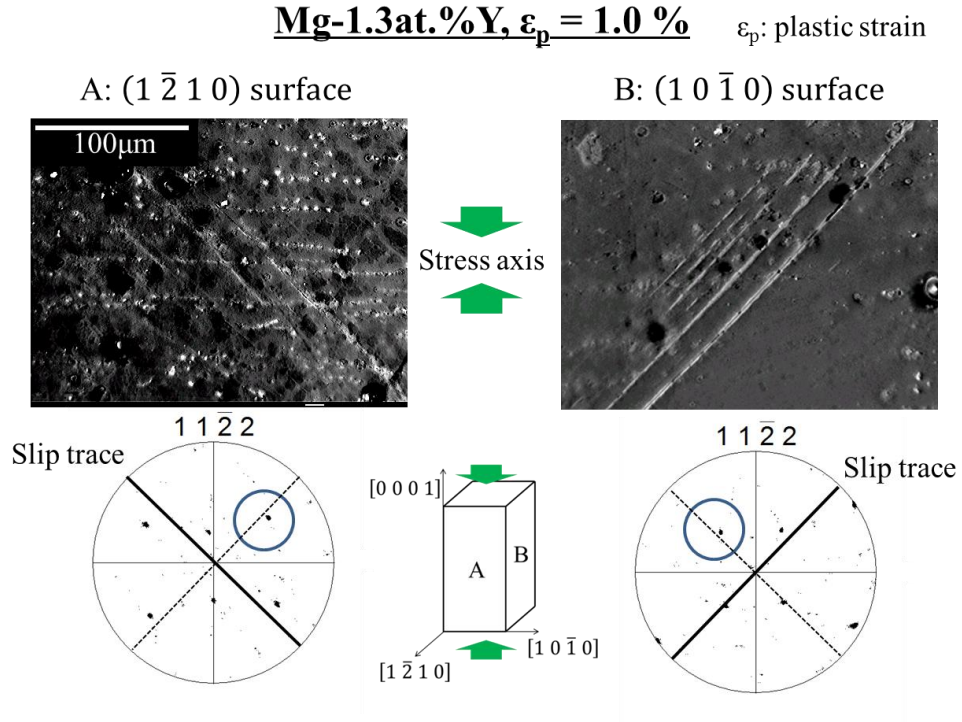


Fig. 2-2. The FE-SEM images and the pole figures for the slip trace analysis after [0001] compression test of Mg-1.3at.%Y specimen. Circled $(11\bar{2}2)$ poles represent active SPS plane. The resolves shear stress-compressive strain curves of [0001] compression tests are shown in Fig. 2-7.

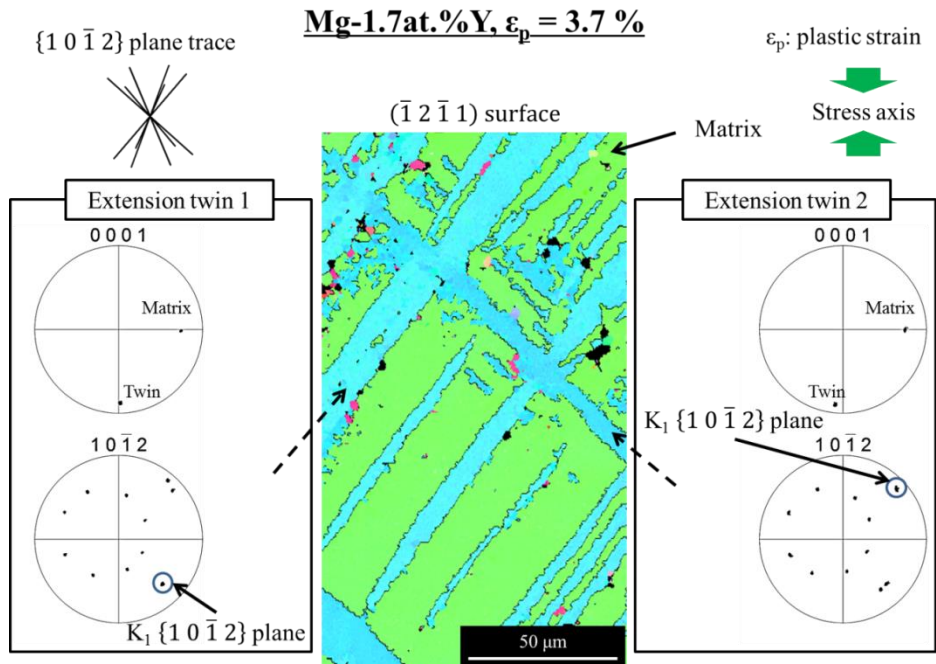


Fig. 2-3. The inverse pole figure and the pole figure after $[10\bar{1}0]$ compression test of Mg-1.7at.%Y. The resolves shear stress-compressive strain curves of $[10\bar{1}0]$ compression tests are shown in Fig 2-8.

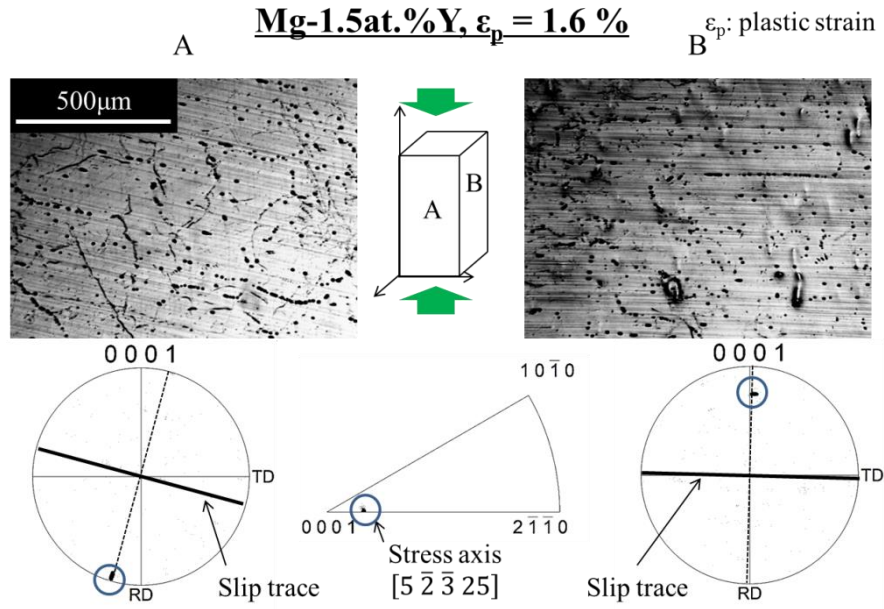


Fig. 2-4. The optical micrographs and the pole figures for the slip trace analysis after $[5\bar{2}\bar{3}25]$ compression test of Mg-1.5at.%Y specimen. The resolves shear stress-compressive strain curve of $[5\bar{2}\bar{3}25]$ compression test is shown in Fig. 2-9.

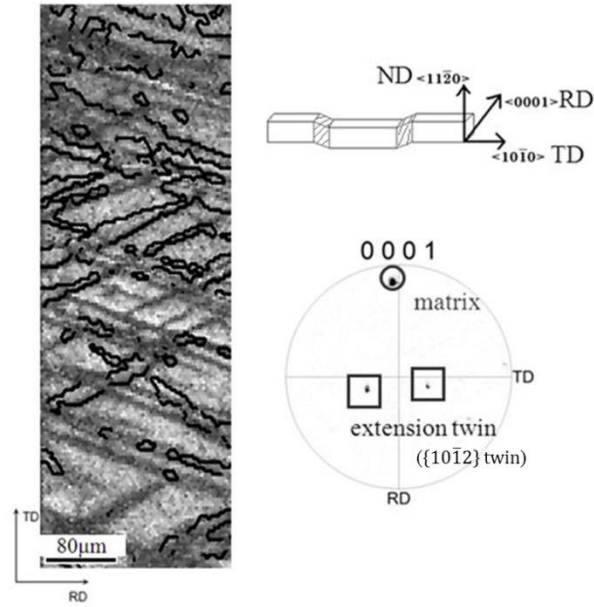


Fig. 2-5. Results of EBSD analysis of the pure Mg single-crystal specimen after pure-shear testing. The areas surrounded by black lines indicate a twin boundary of $\{10\bar{1}2\}$ twin.

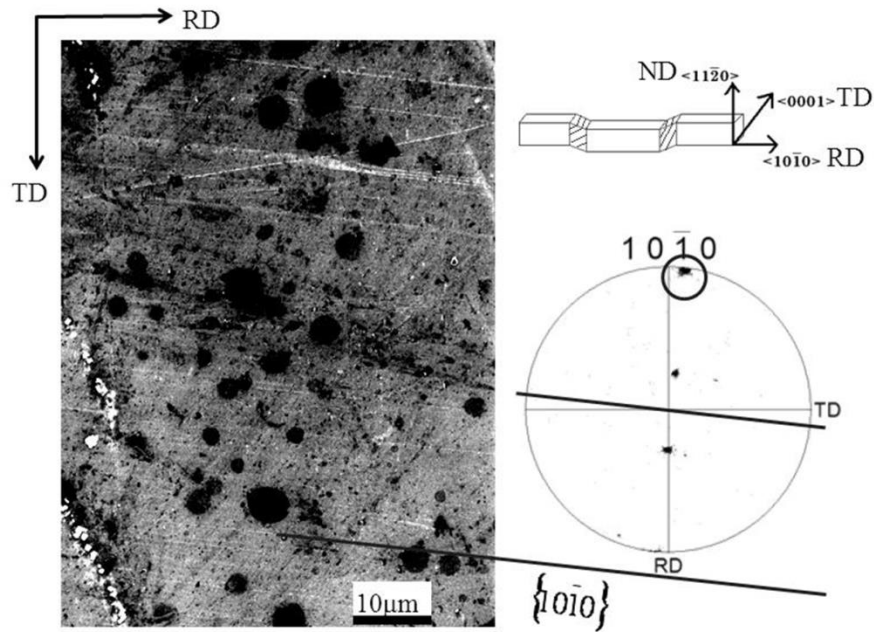


Fig. 2-6. The FE-SEM image and the pole figure of the Mg-0.8at.%Y single-crystal specimen after pure-shear testing.

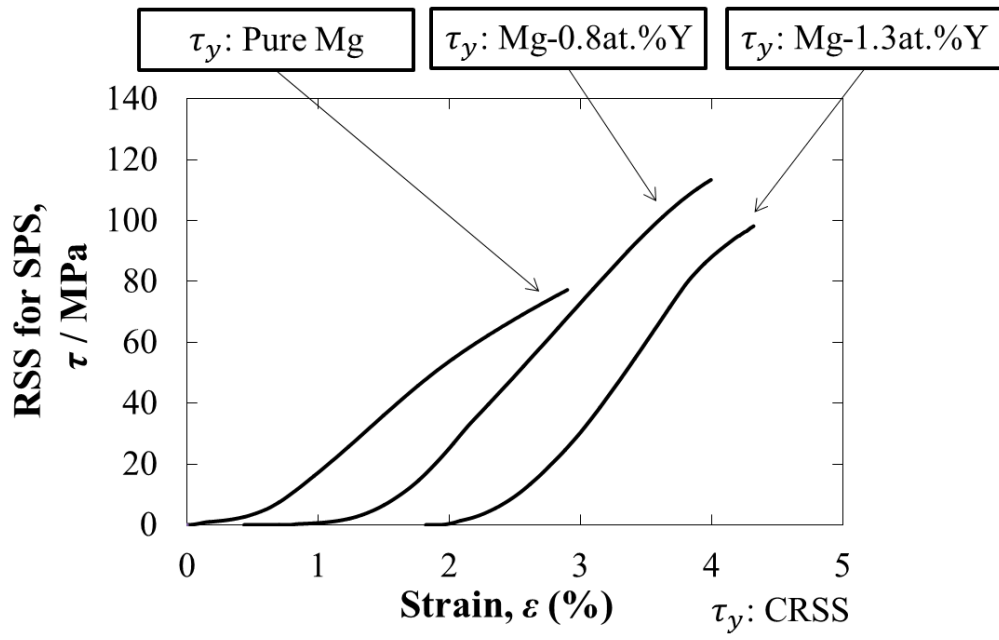


Fig. 2-7. Resolved shear stress (RSS) for SPS-compressive strain curves for various specimens with a compressive stress axis along [0001].

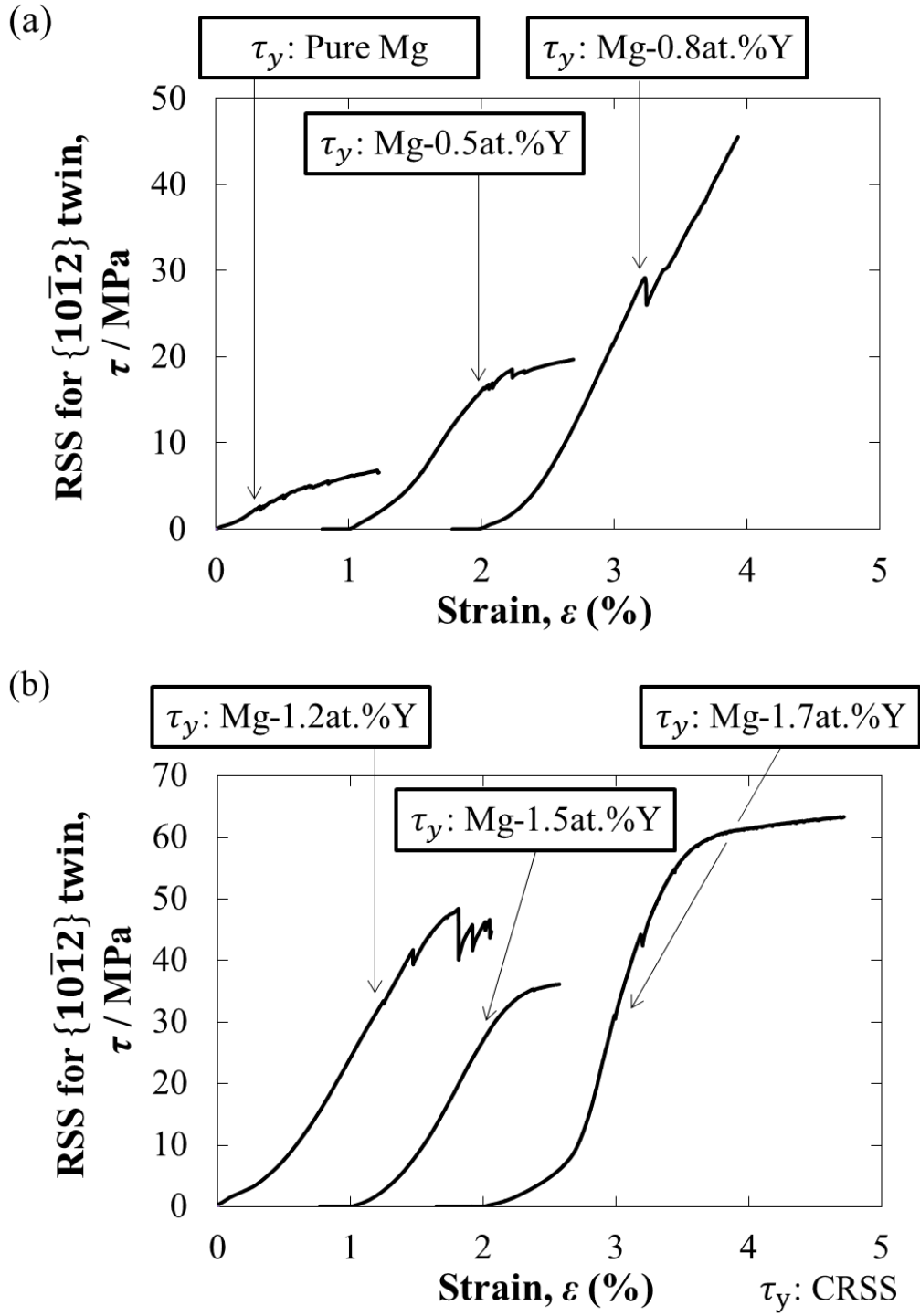


Fig. 2-8. Resolved shear stress for extension twinning-compressive strain curves for various specimens with a compressive stress axis along $[10\bar{1}0]$.

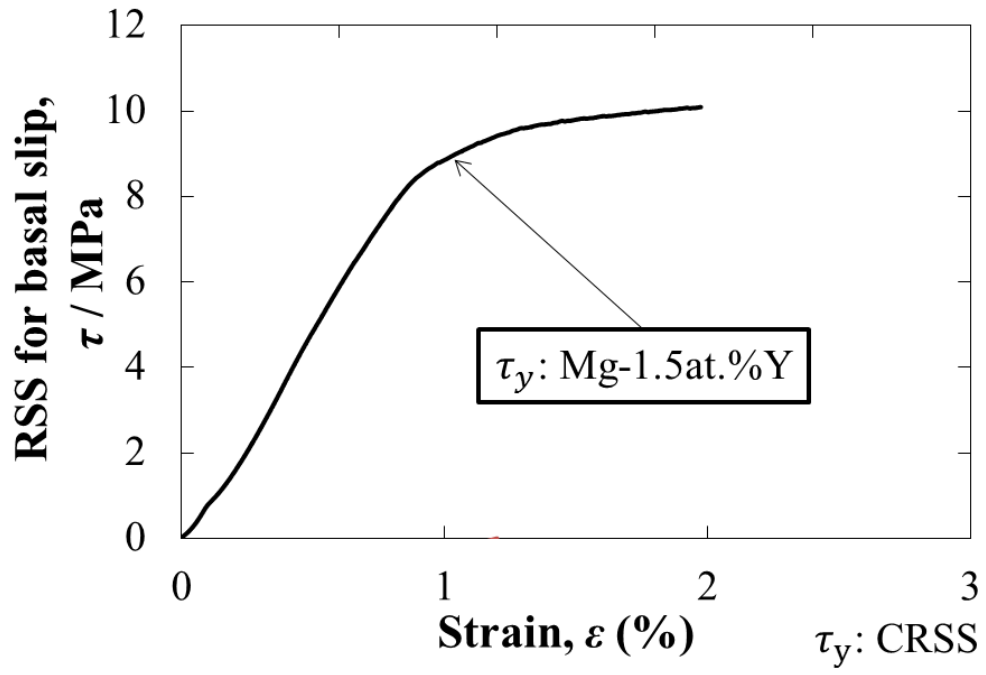
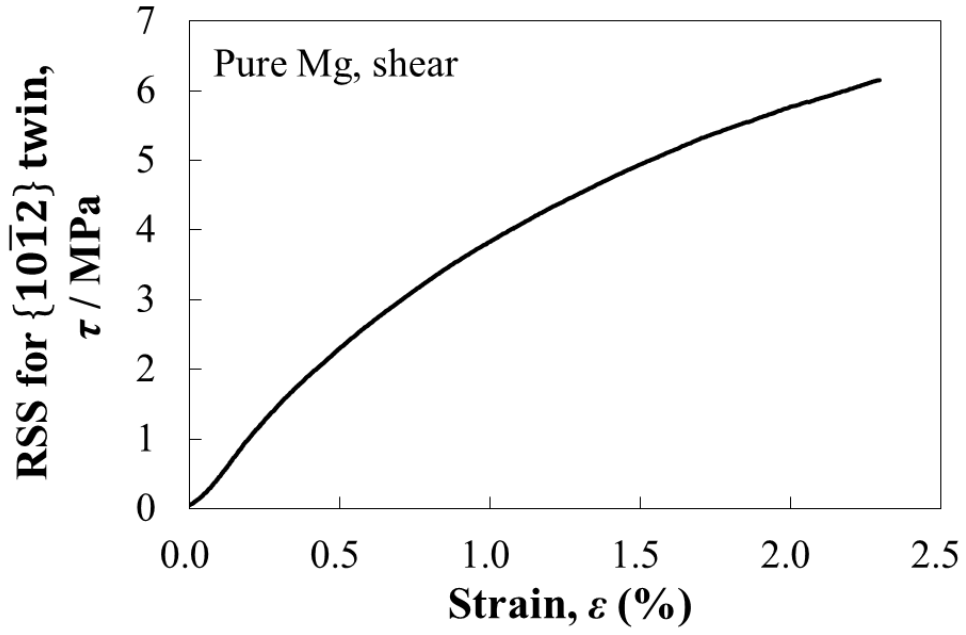


Fig. 2-9. A resolved shear stress for basal slip-compressive strain curve with a compressive stress axis along $[5\bar{2}\bar{3}25]$.

(a)



(b)

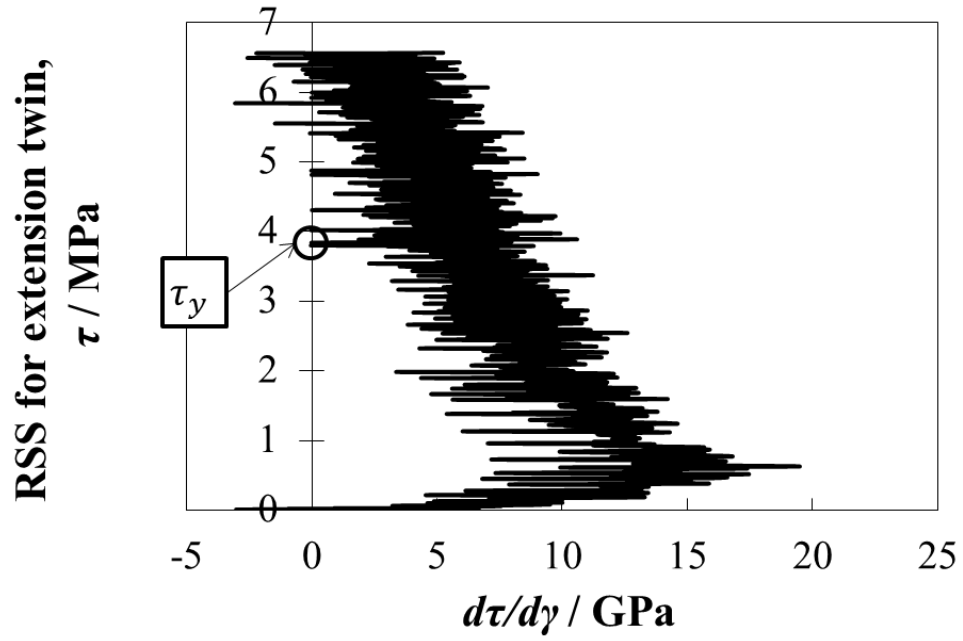


Fig. 2-10. (a) A resolved shear stress for $\{10\bar{1}2\}$ twin -shear strain curve and (b) a result of serration analysis of the pure Mg single-crystal specimen obtained by pure-shear test.

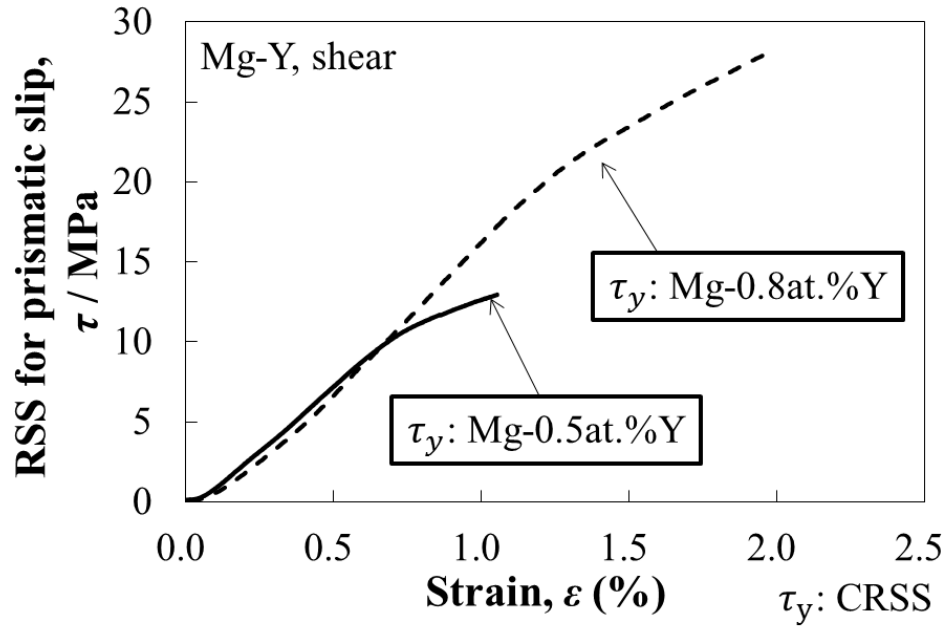


Fig. 2-11. Resolved shear stress for prismatic slip-shear strain curve of the pure Mg-Y alloy single-crystal specimen obtained by pure-shear test.

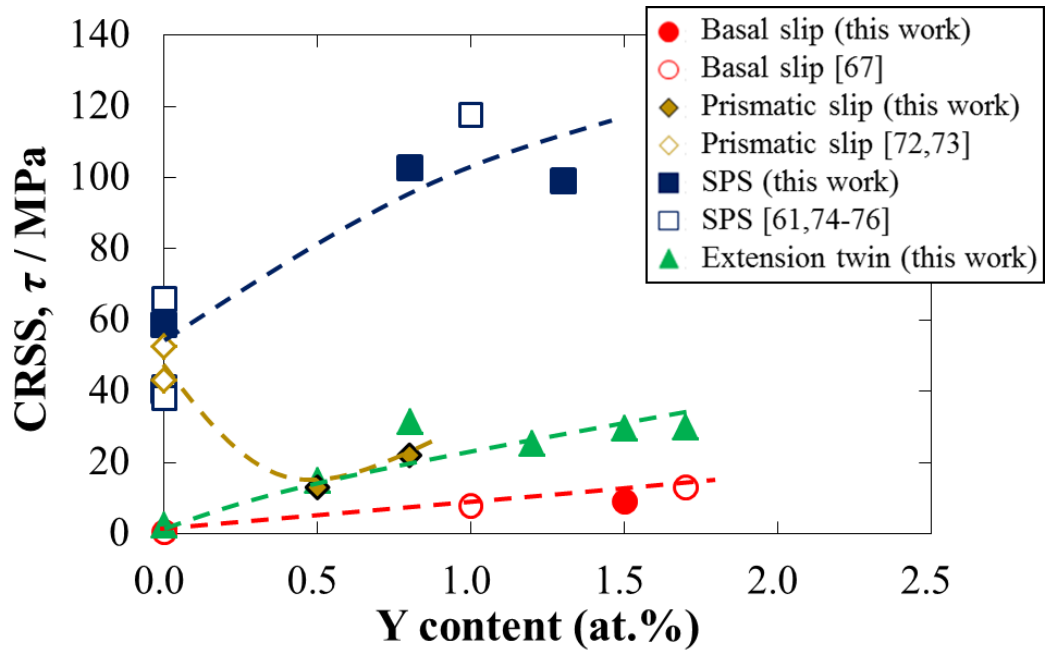


Fig. 2-12. Y content dependence of CRSS for different plastic deformation mechanisms in Mg-Y solid-solution alloys.

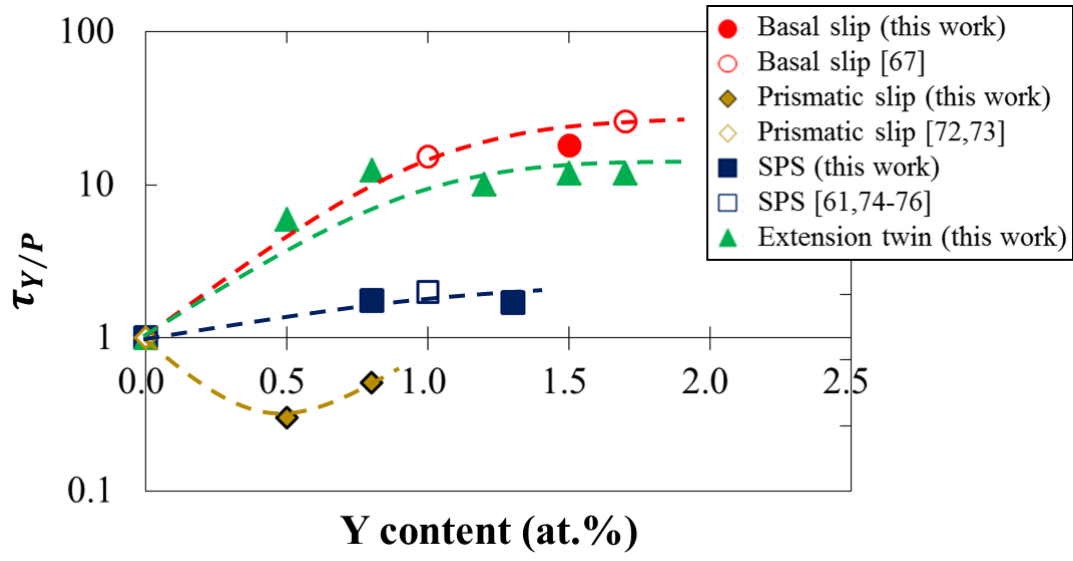


Fig. 2-13. Y content dependence of $\tau_{Y/P}$ for different plastic deformation mechanisms.

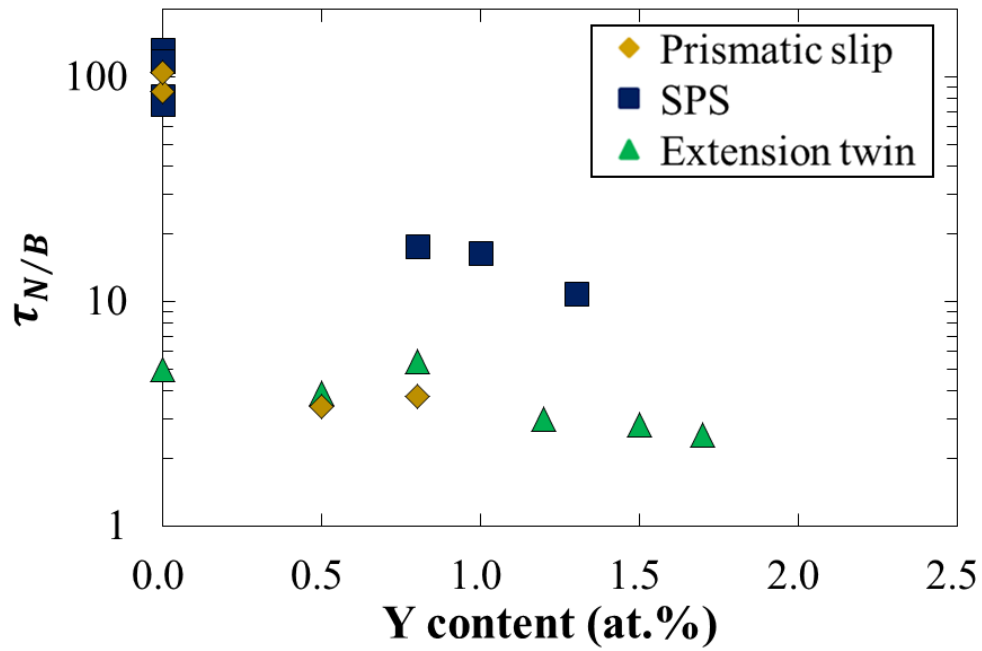


Fig. 2-14. Y content dependence of $\tau_{N/B}$ for different plastic deformation mechanisms.

第3章 Vickers インデンテーション及び In-situ Brinell インデンテーションによる Mg 合金の変形挙動

3-1. 緒言

先行研究で報告されている通り、Mg-Y 合金は他の Mg 合金に比べて非常に優れた常温延性を示す。またその優れた常温延性の一因として、非底面塑性変形機構の相対的な活動性が Y 濃度の増加に伴い減少することが挙げられる。非底面塑性変形機構の活動は結晶粒界における応力集中を軽減し、き裂の発生を抑制することが期待される。その応力集中の為、結晶粒界近傍では複合的な応力状態となっていると考えられる。その複合的な応力状態における変形挙動を圧縮試験や引張試験といった単軸機械試験から評価することは困難である。したがって、結晶粒界近傍における応力集中を回避するために十分な塑性変形を複雑な変形状態において達成することができるかを評価するための機械試験が必要となる。

本研究では、複雑な変形状況下における変形挙動を理解するための一つの手法としてインデンテーション法を選択した。インデンテーション法とは、圧子を材料に押し込むことにより形成する圧痕(くぼみ)の大きさから、その材料の機械的特性を測定する手法である。汎用的なインデンテーション法として Brinell インデンテーションや Vickers インデンテーションが挙げられる。Brinell インデンテーションとは、超硬合金製球状圧子を材料に押し込んだ際に形成される圧痕の表面積とその時の荷重を用いて材料の機械的特性を評価する。圧子形状が球状であるため、圧子・材料の接触領域周辺の材料に均一な応力場を負荷することが可能である。一方で Vickers インデンテーションとは、対面角が 136° であるダイヤモンド製正四角錐圧子を材料に押し込んだ際に形成される圧痕の表面積とその時の荷重を用いて材料の機械的特性を評価する。Vickers 圧子は正四角錐であるため、Vickers インデンテーションにより形成される圧痕形状は押し込み荷重に因らず相似形となり、Brinell インデンテーションに比べ硬さが押し込み荷重に依存しないという特徴を持つ。また試験片表面への圧痕投影形状(一般的には正方形)の対角線方向へより大きな応力を負荷することが可能である。

Nix 及び Gao は、単結晶に錐型圧子を用いたインデンテーションを行った際のせん断変形に因る塑性流動モデル(Nix-Gao モデル)を提唱している[110]。北原らは、Pure Mg 単結晶を用いた Brinell インデンテーションを行い、圧痕形状が大きく歪むことを

報告している[111,112]。また、その先行研究において CRSS の小さい底面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動が観察されているが、柱面すべり等の非底面すべりの活動は確認されていない。この圧痕形状の歪みは、各塑性変形機構の相対的な活動性の差によるものであると推測されており、その差は Mg 合金における冷間加工性の悪さの一因である。

本研究では、Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶を用いた Vickers インデンテーション及び新規開発を行った In-situ Brinell インデンテーション(Appendix 2)を行い、Nix-Gao モデルに基づいた解析から多結晶における結晶粒界近傍での応力集中を模した複雑な変形状況における塑性変形挙動を調査した。Vickers インデンテーションは Brinell インデンテーションに比べ大きな応力集中を材料に与えるため、先行研究[111,112]において確認されなかった非底面すべりの挙動も併せて評価することが可能であると期待される。また Brinell インデンテーションは圧子-材料の接触領域周辺へ均一な応力を負荷することから、様々な方位における変形挙動を同時に評価することができる。これは、多結晶における種々の結晶粒界における塑性変形挙動の理解に繋がると考えられる。加えて、Pure Mg 多結晶を用いた In-situ Brinell インデンテーションを行い、結晶粒界近傍における塑性変形挙動を調査した。

3-2. 実験方法

上述の通り、Mg 合金の複雑な変形状況下における塑性変形挙動の理解は Mg 合金実用化に必須である。本章では、Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶に大きな応力を負荷する Vickers インデンテーションを実施し、複雑な変形状況下における塑性変形挙動の Y 濃度依存性を調査した。また、四角錐である Vickers 圧子に比べ軸対称性の高い半球状圧子を押し込むことで異なる応力軸方位でも同様の変形を必要とする In-situ Brinell インデンテーション(Appendix 2)を実施し、それら材料における塑性変形挙動の In-situ 観察から塑性変形の異方性の理解を試みた。行った試験の概要を Table 3-1 に示す。

Pure Mg、Mg-1.3at.%Y 及び Mg-2.3at.%Y 単結晶インゴットを Bridgman 法により作製した。作製した単結晶インゴットにエメリー紙及びコロイダルシリカ(粒径 0.04 μm)を用いて機械研磨を行った。EBSD 法を用いて結晶方位解析を行い、 $[1\bar{2}10]$ と平行な押し込み方向を有する試験片を作製した。全ての試験片をガラス管へ Ar 封入した後、サイクル焼鈍(373 K- 423 K、1 サイクルあたり 4 h、18 サイクル)を施した。その後 Mg-Y 合金単結晶試験片に対して 773 K、72 h の溶体化熱処理を施し、水冷をした。試

試験片の合金組成は蛍光 X 線分析(JEOL JSX-3220Z)を用いて測定した。

高純度 Pure Mg を Ar 雰囲気下において高純度グラファイト坩堝内で高周波溶解し、鉄製鋳型を用いたキャスティングにより Pure Mg 多結晶を作製した。上述した単結晶試験片と同様の機械研磨を施した後、EBSD 法による結晶方位解析を行った。Pure Mg 多結晶試験片をガラス管へ Ar 封入した後、773 K、2 h の焼鈍を施した。

Vickers インデンテーションを常温、大気中の条件で実施した。負荷荷重は 9.8 N とした。本研究で新規作製した In-situ Brinell インデンテーションを、常温、大気中の条件で実施した。変位速度は 1 $\mu\text{m/s}$ とし、圧子-屈折率調整液の組み合わせとしてサファイア-シリコンオイル(comb. 3、 $n_r/n_i = 0.85$ 、圧子半径 $r = 500 \mu\text{m}$)を選択した。最大押し込み荷重は 9.8 N とした。試験後に、FE-SEM 及び EBSD 解析による試験片表面観察を行った。

3-3. 結果及び考察

3-3-1. Vickers インデンテーション

本節では、複雑な変形状況下における Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶の塑性変形挙動を、各塑性変形機構の CRSS 及び Nix-Gao モデル[110]の観点から議論を行う。Fig. 3-1(a)に各組成における Vickers 圧痕の FE-SEM 像を示す。一般的に、Vickers 圧痕における二本の対角線長さは等しくなる。しかし、Pure Mg 単結晶を用いた $[1\bar{2}10]$ Vickers インデンテーションから得られた圧痕における二本の対角線長さは明瞭に異なっていた。長い対角線及び短い対角線はそれぞれ $[0001]$ 及び $[10\bar{1}0]$ と平行であった。この結果は、Brinell インデンテーションを用いた先行研究[111,112]の結果と良く一致する。以後、この圧痕形状の歪みを「圧痕形状異方性」と記す。Fig. 3-1(a)より、圧痕形状異方性は Y 濃度が増加するに伴い減少した。試験後の表面観察より、全ての組成で底面すべり、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部における底面すべりの活動が確認された。加えて、Mg-2.3at.%Y において圧痕近傍に柱面すべりのすべり線も併せて確認された(Fig. 3-1(b))。 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の面積は Y 添加により減少した(Fig. 3-1(a) magnified FE-SEM images)。

圧痕形状異方性は、 $[0001]$ と平行な長い対角線長さ及び $[10\bar{1}0]$ と平行な短い対角線長さをを用いて評価される。Vickers 硬さ(HV)もまた、二本の対角線長さをを用いて評価される。それゆえ、圧痕形状異方性の Y 濃度依存性及び固溶強化の程度を Vickers 硬さに基

づき考察する。Vickers 硬さは以下の式で求められる。

$$HV = 2 \sin(68^\circ) \frac{F}{d^2} \quad (3-1)$$

ここで、 F は押し込み荷重、 d は対角線長さである。一般的に、Vickers 硬さは二本の対角線長さがほぼ等しい条件で求められる(ISO 6507-1)。しかし、Fig. 3-1(a)に示す通り、Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶において得られた Vickers 圧痕の二本の対角線長さは明瞭に異なっている。それ故、以下の三種類の硬さパラメータを導入した。

$$HV_L = 2 \sin(68^\circ) \frac{F}{d_L^2} \quad (3-2)$$

$$HV_S = 2 \sin(68^\circ) \frac{F}{d_S^2} \quad (3-3)$$

$$HV_m = 2 \sin(68^\circ) \frac{F}{d_L \times d_S} \quad (3-4)$$

ここで d_L は $[0001]$ と平行な長い対角線長さを、 d_S は $[10\bar{1}0]$ と平行な短い対角線長さをそれぞれ意味する。Fig. 3-2(a)に各硬さパラメータの Y 濃度依存性を示す。全ての硬さパラメータは Y 濃度の増加に伴い上昇した。特に、 HV_L は大きな Y 濃度依存性を示した。Fig. 3-2(b)に HV_S/HV_L 比の Y 濃度依存性を示す。 HV_S/HV_L 比が 1 に近づくことは、材料が均一の塑性変形したことを示唆する。Fig. 3-2(b)より、 HV_S/HV_L は Y 添加により 1 に近づくことがわかる。

$[1\bar{2}10]$ Vickers インデンテーションにおける Nix-Gao モデルの模式図を Fig. 3-3(a)に示す。Pure Mg 単結晶を用いたインデンテーションに関する先行研究において、Brinell インデンテーションにおける圧痕形状の異方性 $[111]$ やナノ硬さの結晶方位依存性 $[113]$ に対して合理的な解釈が Nix-Gao モデルを用いてなされている。本節では、Vickers インデンテーションにおける圧痕形状異方性を Nix-Gao モデルを用いて各塑性変形機構 CRSS に基づき考察する。Fig. 3-3(b)に Pure Mg 単結晶上に形成した Vickers 圧痕及び活動した塑性変形機構の模式図を示す。ここで、x 軸、y 軸及び z 軸はそれぞれ $[10\bar{1}0]$ 、 $[0001]$ 及び $[1\bar{2}10]$ に対応する。Nix-Gao モデルより、 $[0001]$ への圧痕進展のためには $\gamma_{yz}((0001)[1\bar{2}10])$ の導入する塑性変形機構の活動が必要となる。同様に、 $[10\bar{1}0]$ への圧痕進展のためには $\gamma_{xz}((10\bar{1}0)[1\bar{2}10])$ の導入する塑性変形機構の活動が必要となる。 γ_{yz} 及び γ_{xz} はそれぞれ底面すべり及び柱面すべりの活動に因り導入されるせん断ひずみと一致する。また、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動は γ_{yz} 及び γ_{xz} の両方を導入する。特に Pure Mg では、非底面塑性すべりの CRSS が $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS に比べて非常に大きいため、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が $[10\bar{1}0]$ への圧痕進展に対して主として寄与する。

底面すべりの活動が $[0001]$ への圧痕進展に寄与することから、Y 添加による HV_L の著

しい増加は主として底面すべりの固溶強化に因るものであると考えられる。一方で、底面すべりと同程度に非底面すべりが活動すれば、圧痕形状異方性は減少する。主として、長径 d_L は CRSS の小さな底面すべりの活動、短径 d_S は CRSS の大きな非底面すべりの活動の寄与によるものである。それ故、 $[1\bar{2}10]$ Vickers インデンテーションからは「塑性変形が容易な結晶方位」と「塑性変形が困難な結晶方位」の変形挙動に関する情報を同時に得ることができると考えられる。Pure Mg においては、非底面すべりに比べ非常に CRSS の小さな底面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が主として圧痕形成に寄与する。一方、第 2 章で示した通り、Y 濃度が増加するに伴い各塑性変形機構の CRSS 比は 1 に近づく。結果として、Mg-Y 合金においては $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみならず実際に活動が観察された柱面すべりといった非底面すべりもまた $[10\bar{1}0]$ への圧痕進展に大きく寄与する。 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動量が Y 添加により減少したことは、非底面すべりの活動を強く示唆するものである。したがって、CRSS の観点から推測された Y 添加による塑性変形機構間の活動性の差の減少の差が Vickers インデンテーションの観点から実験的に確認されたと言える。

3-3-2. In-situ Brinell インデンテーション(単結晶)

上述の通り、Mg 合金の複雑な変形状況下における塑性変形挙動の理解は Mg 合金実用化に必須であり、本研究では、Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶に軸対称性の高い半球状圧子を押し込むことで異なる応力軸方位でも同様の変形を必要とする In-situ Brinell インデンテーションを実施し、それら材料における塑性変形挙動の In-situ 観察から塑性変形の異方性の理解を試みた。

Fig. 3-4 に(a) Pure Mg、(b) Mg-1.3at.%Y 及び(c) Mg-2.3at.%Y 単結晶を用いた各インデンテーション試験における In-situ 観察像を示す。また、Fig. 3-4(d)に Pure Mg 単結晶の押し込み荷重 9.8 N における In-situ 観察像に画像処理ソフト(ImageJ, ver.1.45l)を用いた適切な二値化処理を施したものを示す。観察像に適切な二値化処理を施し、圧子と試験片の接触領域を明確化することにより、圧痕径を測定することが可能となる。一般に Brinell インデンテーションによる圧痕投影形状は圧子形状を反映し円形となるが、Pure Mg 単結晶を用いた In-situ Brinell インデンテーションでは押し込み過程の In-situ 観察から楕円形の圧痕形成過程が確認された。楕円形圧痕の長径は $[0001]$ と平行であった。長径の端部から左右に向けたすべり線の導入が確認され、これ

は底面すべりであると考えられる。一方、短径の端部付近からは $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の発生が確認され、Pure Mg では大きく発達するが、Y 添加材ではあまり現れない。これは上記 Vickers インデンテーション結果及び先行研究[111,112]における Brinell インデンテーション結果と良く一致する。EBSD 解析結果より測定した試験片表面に観察された $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の面積を S_{twin} 、Brinell 圧痕の試験片表面への投影面積を S_{indent} とする。Fig. 3-5 に各組成における S_{twin} 及び S_{twin}/S_{indent} を示す。 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の面積は Y 濃度の増加に伴い明瞭に減少した。また S_{twin}/S_{indent} も Y 濃度の増加に伴い減少していることから、 S_{twin} の減少量は Y 添加に因る圧痕径の減少に比べ大きいことがわかる。以降、圧痕形状において長径、短径に明瞭な差があることを圧痕形状異方性と呼ぶ。圧痕形状異方性は Y 濃度が増加するに伴い減少し、圧痕形状は円形に近づく。同様の結果が上述の Vickers インデンテーションからも確認されている。

圧痕投影形状を楕円形と考えることで、長径と短径を定義する。Fig. 3-6 に Pure Mg、Mg-1.3at.%Y 及び Mg-2.3at.%Y を用いた各インデンテーション試験の各押し込み荷重における長径(d_L)及び短径(d_S)を示す。また、Fig. 3-7 に各押し込み荷重における長径と短径の比(d_L/d_S)を示す。 d_L/d_S が 1 に近いことは、圧痕形状異方性が小さいことを意味する。押し込み過程における d_L 及び d_S は In-situ 観察像より測定した。圧子接触領域では圧子・屈折率調整液間の界面が存在しないため、そこでの光の屈折は生じない。Y 濃度の増加に伴い同一荷重における d_L 及び d_S が減少していた。圧痕径が小さくなることは硬さの増加、すなわち Y 固溶による強化を意味する。また、圧痕形状異方性を表す長径と短径の比 d_L/d_S は全ての押し込み荷重において Y 添加により 1 に近づいた。これは、上述の Y 添加による圧痕形状異方性の減少を意味する。既に述べたように、In-situ Brinell インデンテーション中に活動した塑性変形機構として、底面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が確認され、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動量は Y 濃度の増加に伴い減少する(Figs. 3-4 及び 3-5)。この結果は先行研究とよく一致する[111,112]。上述の Mg-Y 合金単結晶を用いた Ex-situ である Vickers インデンテーションにおいて、圧痕近傍での柱面すべりの活動が確認されている。その際、Y 濃度の増加に伴い Vickers 圧痕の形状異方性が減少し且つ $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動量が減少していることが報告されており、Mg-Y 合金単結晶においては $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみならず柱面すべりも圧痕形成に大きく寄与し、その結果、圧痕形状異方性が減少していると結論付けている。本研究における Y 添加による圧痕形状異方性の減少は、Vickers インデンテーションによる先行研究と同様の理由に因るものであ

ることと推測される。

Figs. 3-8(a)(b)(c)に圧痕形状異方性を示す圧痕の模式図を示す。Pure Mg 単結晶において、荷重 9.8 N での押し込み中における押し込み深さは $h = 28 \mu\text{m}$ であった。半球状圧子が材料に押し込まれ際に Sink-in や Pile-up を伴わず且つ等方的に圧痕が形成した場合、圧痕径 d と押し込み深さ h の関係は以下の式で示される。

$$d = 2r \cos[\text{Arcsin}\{(r - h)/r\}] \quad (1)$$

ここで r は半球状圧子の半径である。Eq. (1)より、 $h = 28 \mu\text{m}$ において $d = 330 \mu\text{m}$ となる。この値は、Fig. 3-6 に示した 9.8 N での押し込み中における Pure Mg 単結晶の $d_L = 301 \mu\text{m}$ と矛盾しない値である。したがって、長径 d_L よりはるかに短い短径 d_s 側の圧痕近傍の試験片表面には弾性的な振る舞いをして圧痕としては永久変形を残さない大きな Sink-in 領域が生じたと予想される(Fig. 3-8(c))。Fig. 3-8(d)に Pure Mg 単結晶の押し込み荷重 9.8 N における短径側圧痕近傍の In-situ 観察像を示す。圧痕最外縁部近傍に同心円状のニュートンリングが観察された。これは、圧痕最外縁部より外側で圧子と試験片表面の間隔が徐々に変化していることを示しており、したがって、短径側の圧痕近傍の試験片表面に Sink-in が生じていると結論される。上述の通り、これまで報告されてきた Pure Mg 単結晶における圧痕形状異方性[111,112]は Ex-situ で観察されたものであったが、本手法を用いた In-situ 観察より楕円形圧痕の形成過程を明らかにすることができた。

Y 濃度の増加に伴ない圧痕形状異方性が減少し、それに伴って $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動量が減少した理由を、Nix-Gao モデル[110]及び各塑性変形機構の CRSS に基づき以下のように説明する。Figs. 3-8(a)(b)(c)に本研究での結晶方位における Nix-Gao モデルの模式図を示す。Nix-Gao モデルより、 $[0001]$ への圧痕拡張には $(0001)[\bar{1}210]$ せん断ひずみ、 $[10\bar{1}0]$ への圧痕拡張には $(10\bar{1}0)[\bar{1}210]$ せん断ひずみの導入が必要となる。 $(0001)[\bar{1}210]$ は底面すべり、 $(10\bar{1}0)[\bar{1}210]$ は柱面すべりのせん断面及びせん断方向と一致する。一方、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動により導入されるせん断ひずみは $(0001)[\bar{1}210]$ 及び $(10\bar{1}0)[\bar{1}210]$ 両方の成分を有している。Pure Mg においては柱面すべりの CRSS が $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のそれに比べ著しく高いため、 $[10\bar{1}0]$ への圧痕拡張は主として $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動に帰される。これに対し Mg-Y 合金は底面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶に大きな固溶強化を示す一方で、柱面すべりの CRSS が減少する(第 2 章)。結果として各塑性変形機構の CRSS 比が減少し、Mg-Y 合金では底面すべり、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶及び柱面すべりの三つの変形機構間の活動性の

差が Pure Mg に比べ小さくなる。Fig. 3-4 に示す In-situ 観察像より、Pure Mg 単結晶に比べ Mg-Y 合金単結晶の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動量は小さいことから、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶及び柱面すべり間の活動性の差は減少しており、これによって Mg-Y 合金単結晶においては塑性変形の異方性が小さく、圧痕形状異方性が減少したと考えられる。

Pure Mg 単結晶の除荷過程における In-situ 観察像を Fig. 3-9(a)に、試験後の FE-SEM/EBSD 観察結果を Fig. 3-9(b) に示す。また、それらの拡大図を Fig. 3-9(c)に示す。Figs. 3-9(b)(c)において、母相と $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の界面を黒線で示している。Fig. 3-9(a)から、押し込み荷重の減少に伴い圧子直下において細い領域を持つ表面起伏発生が観察された。同様の細い領域を持つ表面起伏が Fig. 3-9(b)に示す試験後の FE-SEM/EBSD 観察からも観察されており、この領域は母相と同じ結晶方位であることがわかった。したがって、この領域は除荷時における $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の収縮、つまり Detwinning に起因するものであり、押し込み試験中の圧痕直下における変形の様な複雑な変形状況下においても Detwinning が生じることがわかった。Mg 合金を用いた圧縮試験及び引張試験による先行研究において、除荷時もしくは圧縮応力負荷後の引張応力負荷のような逆応力の負荷時における $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の Detwinning が報告されている[114-117]。しかし押し込み試験中における除荷時の Detwinning を In-situ で観察した報告はほとんど無く、Mg における双晶変形の過程や detwinning 過程に考慮すべき点が多数あることを明らかにできた。このように、本 In-situ Brinell インデンテーション法は圧子直下及び圧子接触領域近傍の試験片表面における塑性変形挙動の In-situ 観察を可能とし、材料の塑性変形挙動を議論する上で非常に有効なアプローチであることが明らかとなった。

3-4-3. In-situ Brinell インデンテーション(多結晶)

粗大粒 Pure Mg 多結晶を用いた In-situ Brinell インデンテーションから、結晶粒界近傍での塑性変形挙動を観察した。Fig. 3-10(a)に Position 1 での In-situ 観察像を、Fig. 3-10(b)に試験後の光学顕微鏡像及び EBSD 解析から得られた各結晶粒の結晶方位を示す。Fig. 3-10(b)中の矢印は試験片表面への $[0001]$ 投影ベクトルを示す。また、Fig. 3-10(c)に押し込み荷重 9.8 N における圧痕の拡大図を示す。Grain A において、単結晶試験片と同様な $[0001]$ に伸長した圧痕が観察された。また活動した塑性変形機構として底面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が確認された。Fig. 3-11 に各結晶粒における押し込み方向を示す。各結晶粒における押し込み方向と $[0001]$ との角度を ϕ とする。Grain A 及び B

における ϕ はそれぞれ 14° 及び 25° であり、Grain A における ϕ の方が 0 に近い値であった。北原らは、[0001]を押し込み軸とする Pure Mg 単結晶を用いた Brinell インデントーションにおいて、圧痕形状は円形となることを報告している[111]。そのため、Grain B における圧痕は Grain A のそれに比べ円形に近い形状を示したと考えられる。したがって、各結晶粒内における塑性変形挙動は単結晶のそれと同様に振る舞うと言える。

Fig. 3-10(c)において破線は圧痕の縁を、一点鎖線は結晶粒界を示す。Grain A 内に形成された楕円形の圧痕に結晶粒界近傍で大きな歪みが生じていることがわかった。またこの圧痕の歪みは、2.0 N の押し込み負荷中(Fig. 3-10(a))においては確認されなかった。Pure Mg における各塑性変形機構の活動性は大きな差を示すため、均一な変形が困難となる。結果として Pure Mg 単結晶を用いた本研究及び先行研究[111]において明らかとなっている通り圧痕に大きな形状異方性が生じる。そのため多結晶体を用いたインデントーションでは各結晶粒における圧痕形状が異なることとなる。それらの結晶粒界近傍における変位を等しくするため、応力集中が生じ Fig. 3-10(c)に示す結晶粒界近傍での圧痕の大きく歪んだものと考えられる。

Fig. 3-12(a)に Position 2 での In-situ 観察像を、Fig. 3-12(b)に試験後の光学顕微鏡像及び EBSD 解析から得られた各結晶粒の結晶方位を示す。Fig. 3-12(b)中の矢印は試験片表面への[0001]投影ベクトルを示す。また、Fig. 3-12(c)に押し込み荷重 9.8 N における圧痕の拡大図を示す。Fig. 3-13 に各結晶粒における押し込み方向を示す。単結晶試験及び多結晶 Position 1 の場合と同様に、各結晶粒における圧痕形状は[0001]へ伸長している圧痕が観察された。また、Position 1 で観察された結晶粒界近傍における圧痕の歪みが、Position 2 においては観察されなかった。Grain C 及び D における ϕ はそれぞれ 32° 及び 22° であった。Position 1 における Grain A 及び B の[0001]投影ベクトル間の角度は $\psi_1 = 80^\circ$ であり、Position 2 における Grain C 及び D の[0001]投影ベクトル間の角度は $\psi_2 = 51^\circ$ であった。 ψ_1 に比べ ψ_2 が小さいことから、Position 2 における Grain C 及び Grain D の[0001]投影ベクトルはより平行に近いことがわかる。[0001]投影ベクトル方向は各結晶粒における圧痕の長径方向と一致するため、Position 2 においては Position 1 において観察された結晶粒界近傍における圧痕の大きな歪みが観察されなかったと考えられる。

上述の通り、Mg 合金多結晶体の加工において、結晶粒界近傍で von Mises の条件が満たされないことに起因する応力集中は破壊の起点となり得る[78-81]。そのため、応

力集中を回避するためにより均一な塑性変形をすることが Mg 合金の延性向上のために重要となる。上述の Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶を用い Brinell インデンテーション及び Vickers インデンテーションの結果から、Mg-Y 合金では Pure Mg に比べ多軸応力状況下でより均一な変形が可能となることがわかった。また Pure Mg 多結晶を用いた In-situ Brinell インデンテーションから、結晶粒界近傍において大きな圧痕形状の歪みが観察され(Fig. 3-10(c))、大きな応力集中が発生していたと予想される。その歪みは結晶方位に依存する圧痕形状異方性に起因するものであった。しかし Mg-Y 合金における複雑な変形応力状況下での変形は Pure Mg のそれに比べ均一なものであるため、Mg-Y 合金では結晶粒界近傍における応力集中を回避することが容易になると期待される。これが Mg-Y 合金多結晶の常温における優れた延性(単軸応力状況下)の一因であると考えられる。また単結晶及び多結晶を用いたインデンテーションの観点から、Mg 合金の塑性変形能を評価することが可能であることが示唆された。

3-4. 結論

Pure Mg 単結晶、Mg-Y 合金単結晶及び Pure Mg 多結晶を用いた各種インデンテーション試験を行い、複雑な変形状況下における Mg の変形挙動を観察した。結果として、以下の結論を得た。

1. Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶を用いた Vickers インデンテーションから、圧痕形状が $[0001]$ に伸長するという圧痕形状異方性が確認された。またその圧痕形状異方性は Y 濃度の増加に伴い減少した。全ての試験片で底面すべりと $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動が確認された。加えて、Mg-2.3at.%Y においては柱面すべりの活動もまた確認された。 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動量は Y 濃度の増加に伴い減少した。Nix-Gao モデル及び各塑性変形機構の CRSS の Y 濃度依存性より、柱面すべりのような非底面すべりの相対的な活動性が Y 添加により増加することが、Y 添加に因り圧痕形状異方性が減少する理由であると考えられる。

2. Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶を用いた In-situ Brinell インデンテーションから、Vickers インデンテーションと同様の圧痕形状異方性が観察された。圧痕形状異方性は押し込み過程から生じていることが明らかとなった。また、Pure Mg 単結晶において除荷過程において $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の Detwinning が観察された。

3. Pure Mg 多結晶を用いた In-situ Brinell インデンテーションから、多結晶体の結晶

粒内における変形は単結晶と同様の振る舞いを示すことがわかった。また、各結晶粒における圧痕形状異方性の差に起因する大変形が結晶粒界近傍において確認された。したがって、圧痕形状異方性が **Pure Mg** に比べ小さい **Mg-Y** 合金においてはこの結晶粒界近傍における大変形を軽減することが可能であると推測される。

Table 3-1. Y content and loading axes of single-crystal specimens for Vickers indentation and Brinell indentation.

Vickers indentation		In-situ Brinell indentation		
Single-crystal		Single-crystal		Poly-crystal
Content	Loading axis	Content	Loading axis	Content
Pure Mg	$[\bar{1}210]$	Pure Mg	$[\bar{1}210]$	Pure Mg
Mg-1.3at.%Y		Mg-1.3at.%Y		
Mg-2.3at.%Y		Mg-2.3at.%Y		

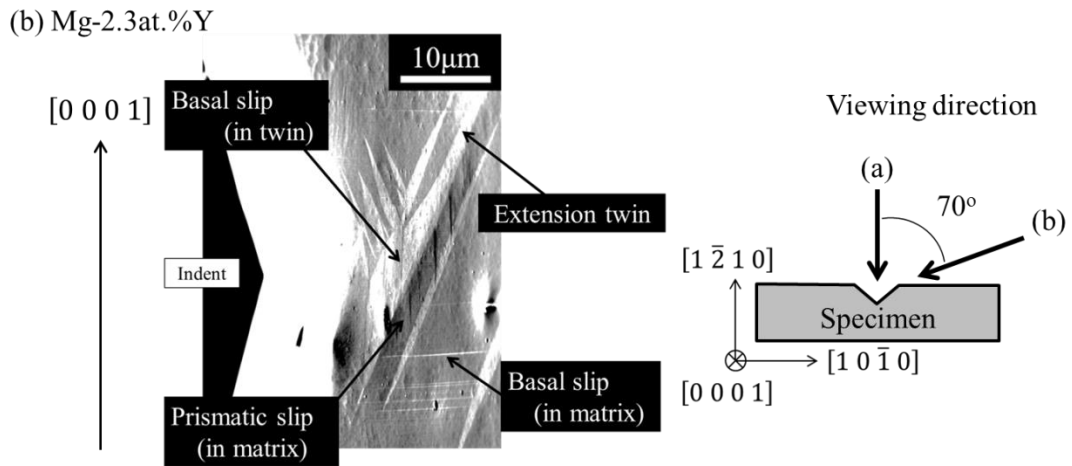
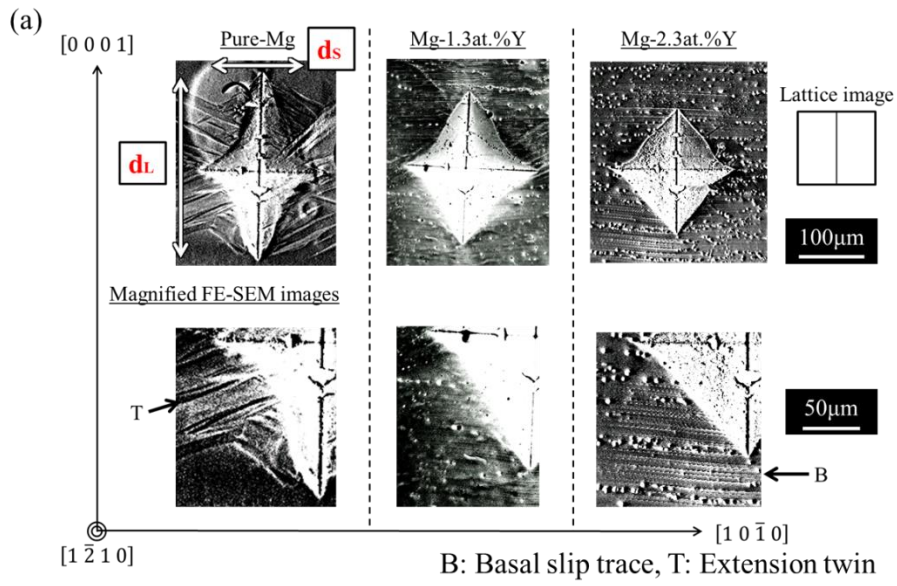


Fig. 3-1. (a) The FE-SEM images of Vickers indents on pure Mg, Mg-1.3at.%Y and Mg-2.3at.%Y single-crystals. (b) The tilted FE-SEM image of Vickers indents on Mg-2.3at.%Y single-crystals.

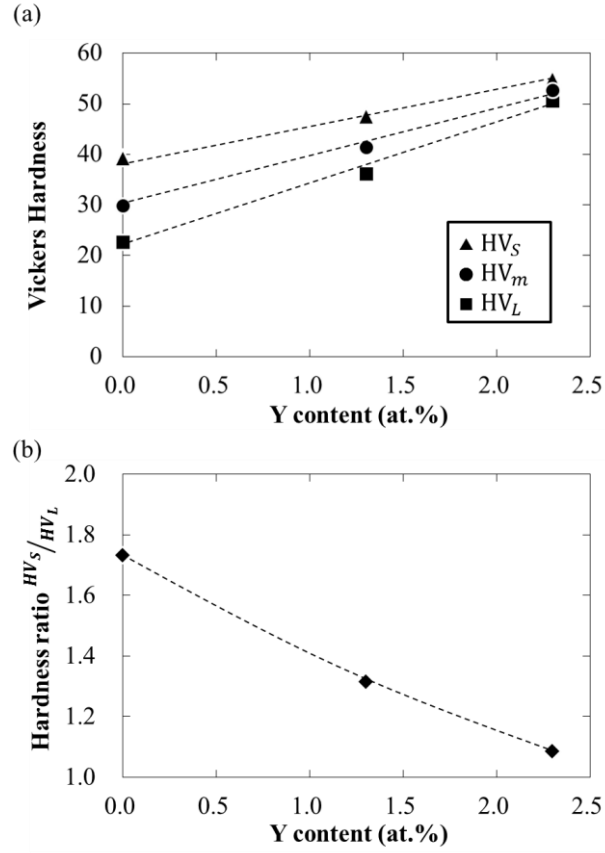


Fig. 3-2. Y content dependence of (a) HV_L , HV_m , HV_S and (b) HV_S/HV_L ratio of $[1\bar{2}10]$ indentations.

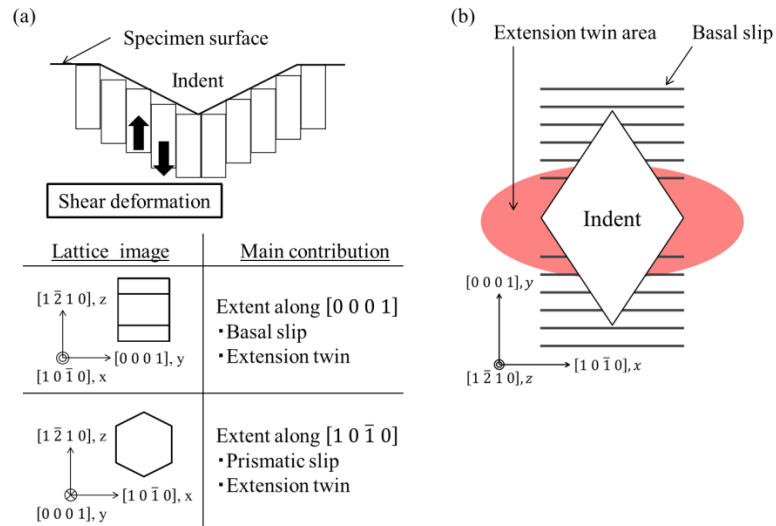


Fig. 3-3. The schematics of (a) Nix-Gao model and (b) the indent obtained by $[1\bar{2}10]$ indentation of pure Mg.

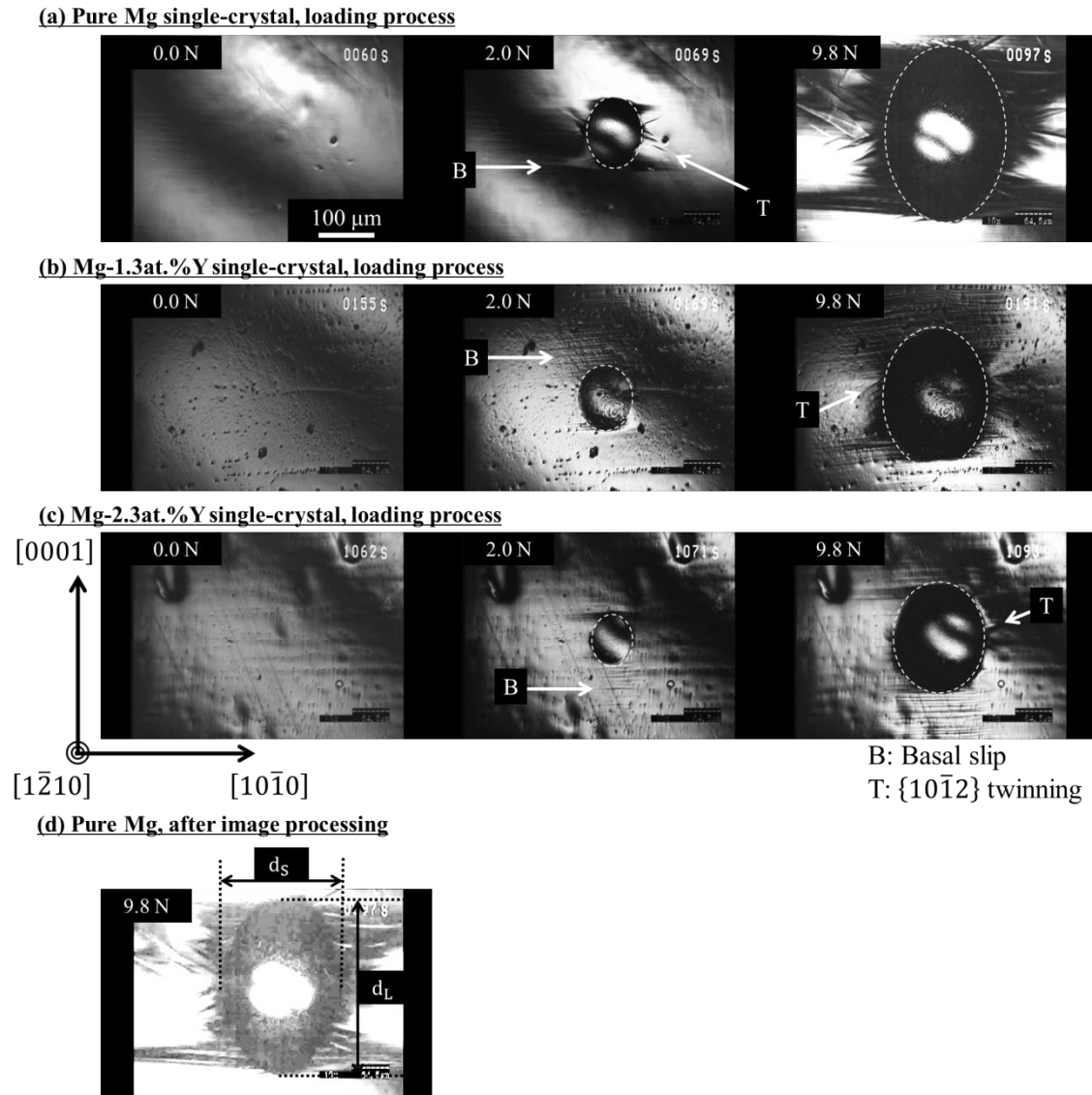


Fig. 3-4. The in-situ images of (a) pure Mg, (b) Mg-1.3at.%Y and (c) Mg-2.3at.%Y single-crystals during loading process with $n_r/n_i=0.85$. (d) An in-situ image processed to measure the major and the minor diameters of the indent on pure Mg single-crystal at 9.8 N.

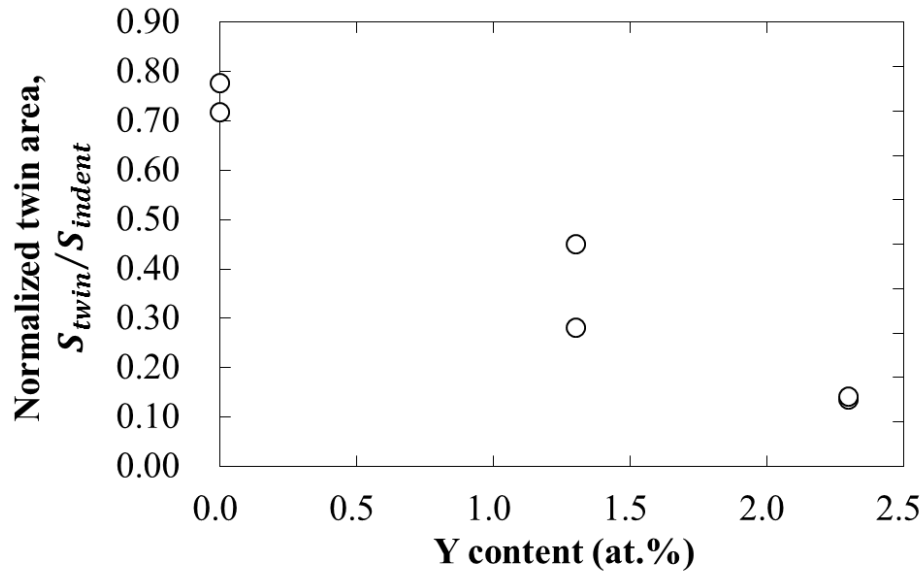


Fig. 3-5. S_{twin}/S_{indent} of pure Mg and Mg-Y alloy single-crystals measured after in-situ Brinell indentations.

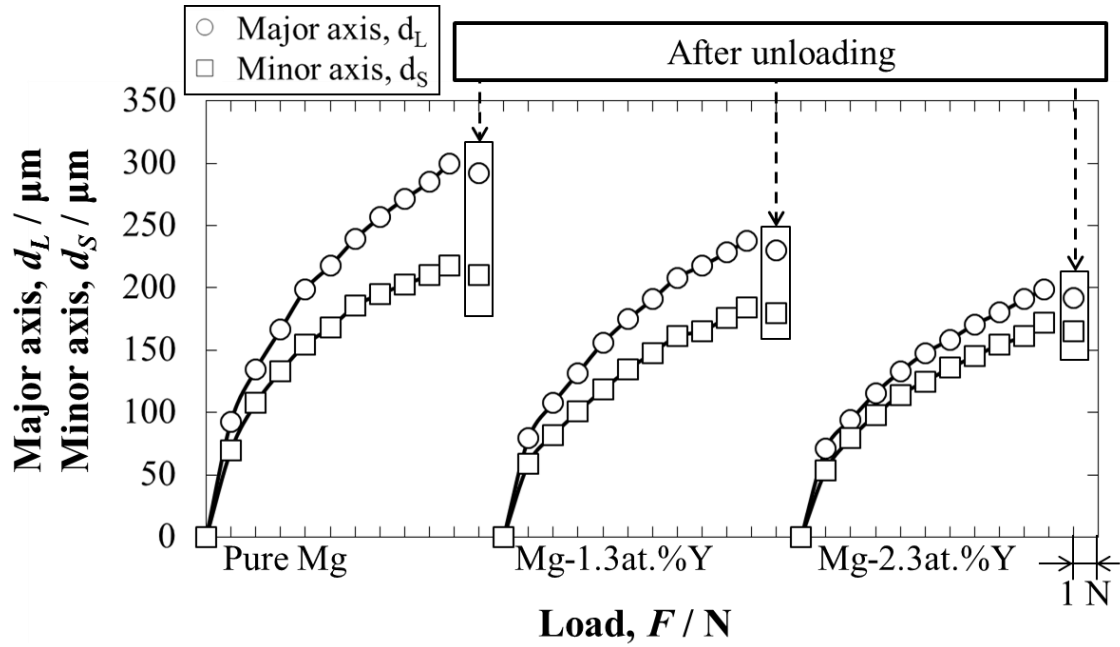


Fig. 3-6. The major axis length d_L along $[0001]$ and the minor axis length d_S along $[10\bar{1}0]$ of the indents on various single-crystals as a function of applied load.

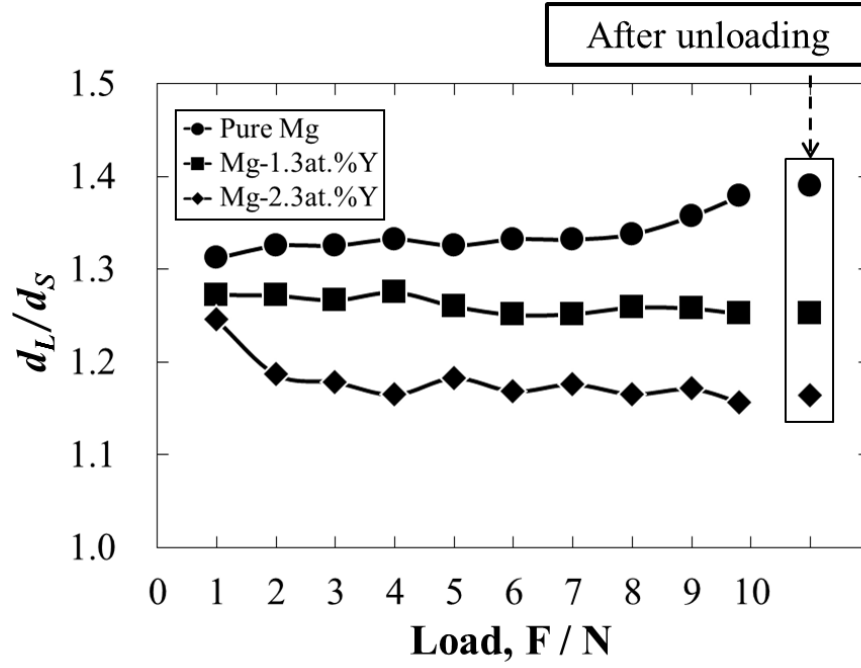


Fig. 3-7. The ratio between the major axis d_L and the minor axis d_S of the indents (d_L/d_S) on various single-crystals as a function of applied load.

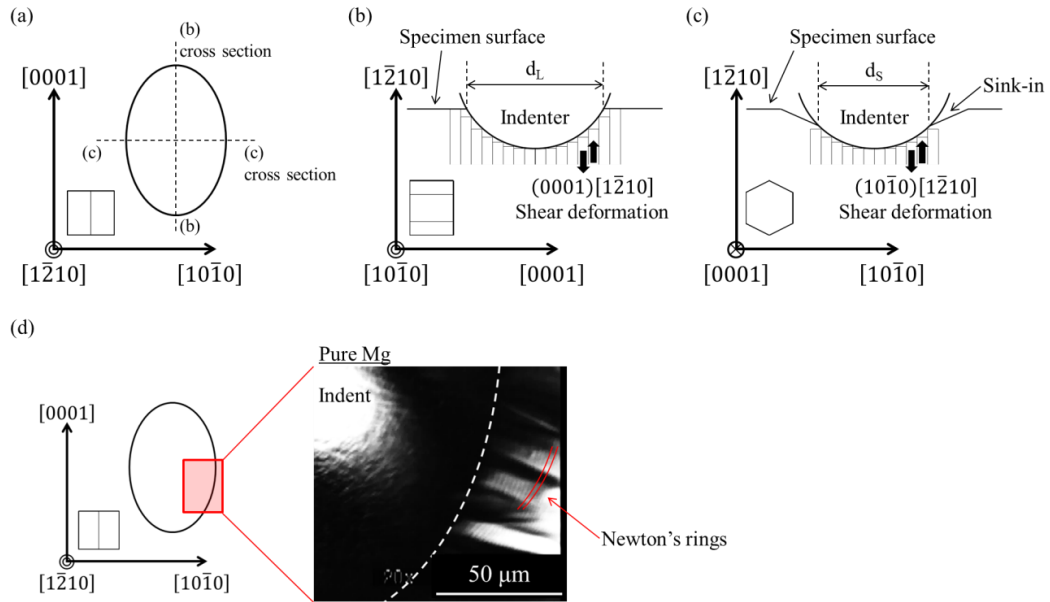
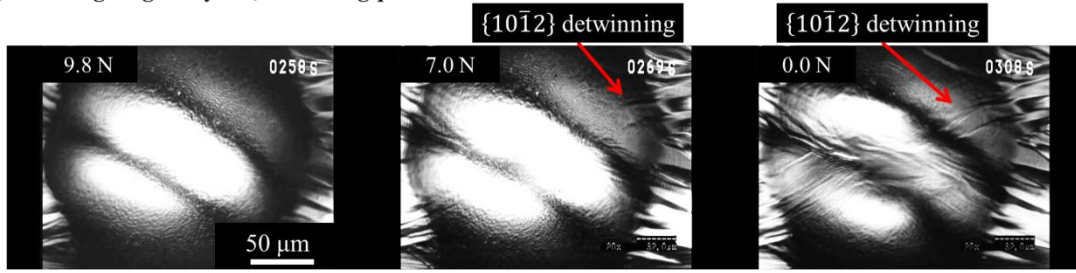
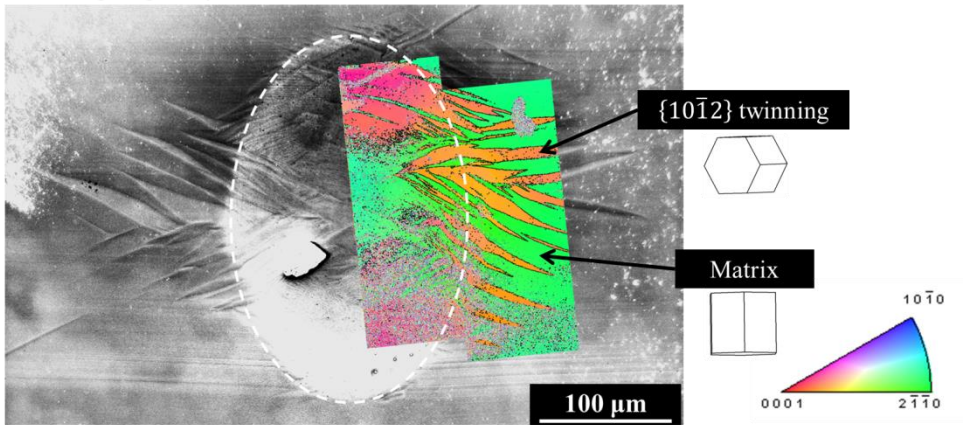


Fig. 3-8. (a-c) The schematics of the Brinell indent along $[1\bar{2}10]$ based on Nix-Gao model and (d) the magnified in-situ image of pure Mg single-crystal at 9.8 N.

(a) Pure Mg single-crystal, unloading process



(b) Pure Mg single-crystal, FE-SEM/EBSD



(c) Magnified images

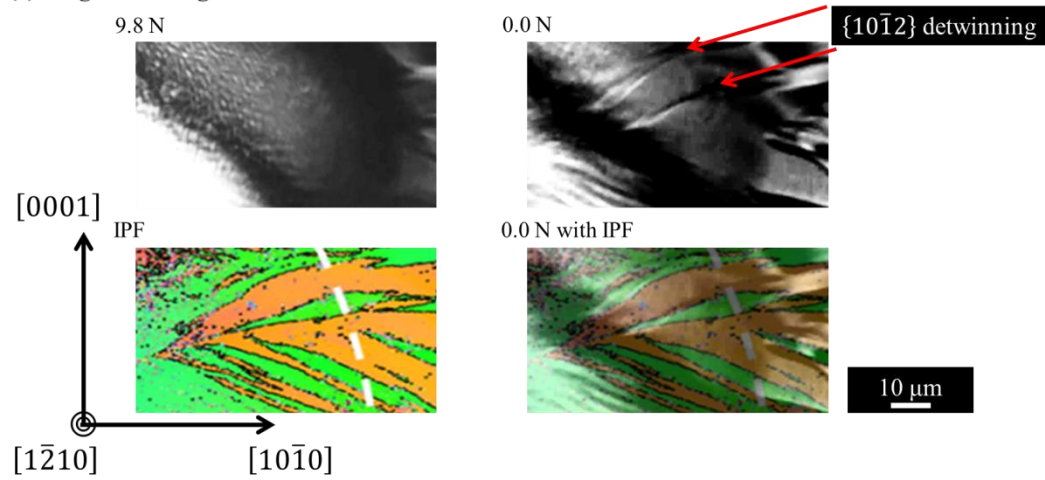


Fig. 3-9. (a) The in-situ images of pure Mg single-crystal during unloading process, (b) the FE-SEM image and the IPF of pure Mg single-crystal after indentation and (c) the magnified images.

Position 1

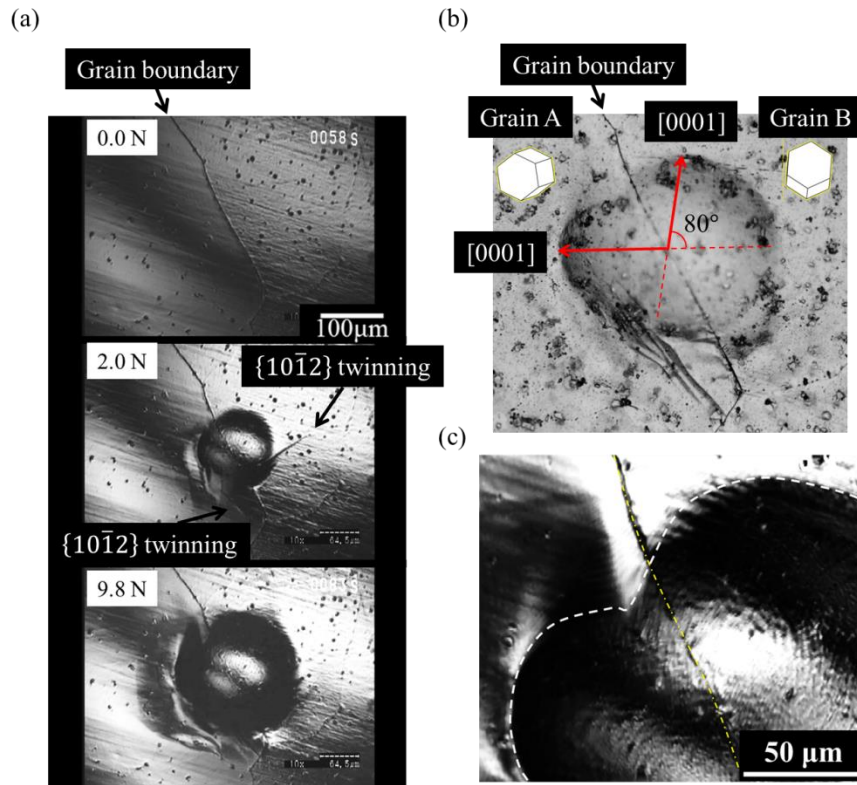


Fig. 3-10. (a) The in-situ images, (b) the optical micrograph after indentation and (c) the magnified image of the in-situ image at 9.8 N of polycrystalline pure Mg position 1.

Position 1

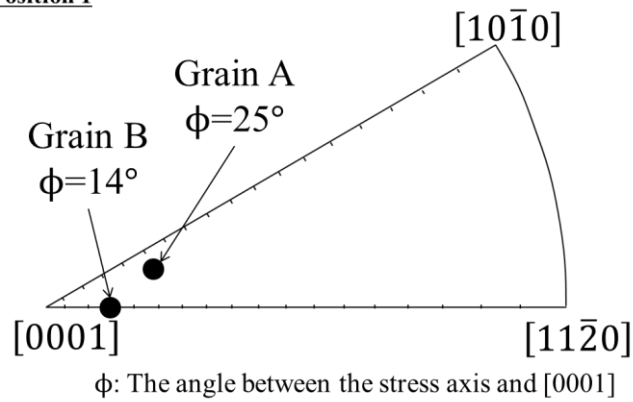


Fig. 3-11. The loading axes of each grain on polycrystalline pure Mg position 1.

Position 2

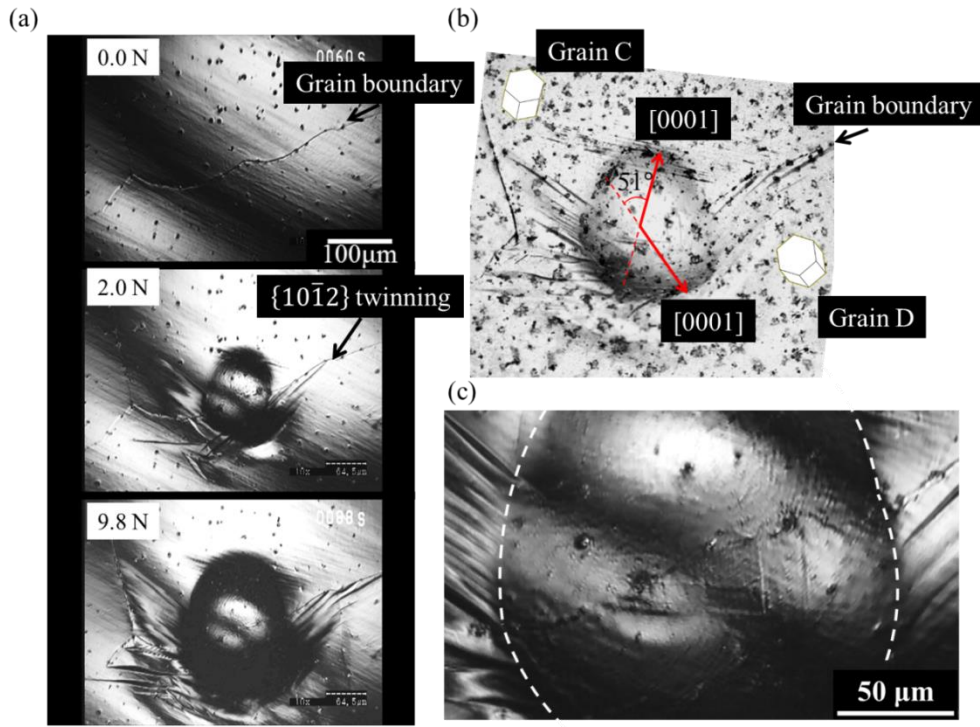


Fig. 3-12. (a) The in-situ images, (b) the optical micrograph after indentation and (c) the magnified image of the in-situ image at 9.8 N of polycrystalline pure Mg position 1.

Position 2

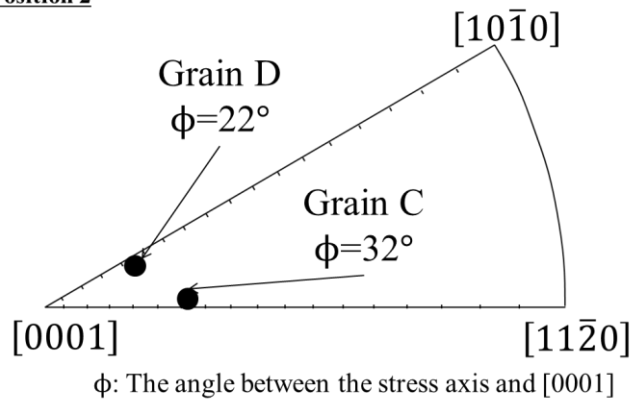


Fig. 3-13. The loading axes of each grain on polycrystalline pure Mg position 2.

第4章 von Mises の条件に基づく各塑性変形機構の CRSS を用いた Mg-Y 合金の塑性変形能評価

4-1. 緒言

これまで述べてきたとおり、Mg-Y 合金の優れた常温延性は各塑性変形機構の CRSS 比が減少することにより、非底面塑性変形機構の相対的な活動性が上昇することが原因であると定性的に理解される。複数の塑性変形機構が活動することと材料の変形能の関係は、von Mises の条件[77]の観点から理解される。ここで言う von Mises の条件とは、材料が任意の形状を塑性変形するためには五種類の独立した塑性変形機構の活動が必要であるというものである。Cotton 等[118]は、B2 構造を有する NiAl において活動する塑性変形機構と von Mises の条件の関係を求める解析手法を提案している。その解析手法では、各塑性変形機構のせん断面・せん断方向からひずみ成分を求め、そのひずみ成分から独立した塑性変形機構を求めている。各結晶粒及び結晶粒界における応力分布は有限要素法を用いることで予想することができる。しかし、有限要素法では各結晶粒の結晶方位を定義する必要があり、種々の方位関係を有する結晶粒における塑性変形機構の活動性を包括的に求めることは困難である。一方で Cotton 等の手法では Schmid factor 及び各塑性変形機構の CRSS を変数としているため、各応力軸における各塑性変形機構の活動性を包括的に予想することができる。そのため、Mg 合金の塑性変形能を考える上での基礎的な理解を得ることができる。本章では、Cotton 等の解析手法を HCP 構造を有する Mg 合金に適応し、von Mises の条件を満たすために必要な負荷応力を応力軸の関数として算出した。その解析結果から、Mg-Y 合金における優れた常温延性の要因を定量的に解析した。

4-2. 解析手法

von Mises の条件を満たすためには、五種類の独立した塑性変形機構の活動が必要となる。五種類の独立した塑性変形機構において、ある応力軸で活動するために必要な負荷応力が小さい順に第一独立塑性変形機構、第二独立塑性変形機構、第三独立塑性変形機構、第四独立塑性変形機構及び第五独立塑性変形機構とする。Cotton らの手法に基づいた計算により、第一から第五独立塑性変形機構を活動させるために必要な負荷応力を応力軸ごとに定量化した。負荷応力として、引張応力及び圧縮応力を選択した。計算

対象として、底面すべり (Ba1、Ba2、Ba3)、柱面すべり (Pr1、Pr2、Pr3)、二次錐面すべり (SP1、SP2、SP3、SP4、SP5、SP6) 及び {10 $\bar{1}2$ } 双晶 (ET1、ET2、ET3、ET4、ET5、ET6) を選択した。以下に計算例を記す。

応力軸を、二つの角度 $\alpha = 0^\circ$ to 90° 及び $\beta = 0^\circ$ to 30° を用いて標準ステレオ三角形上に決定する (Fig. 4-1)。 α は応力軸と [0001] との角度である。 β は標準ステレオ三角形上への応力軸の投影ベクトルと [10 $\bar{1}0$] との角度である。Schmid factor は各応力軸方位と各塑性変形機構のせん断面・せん断方向から計算された。前述の通り、 $\sigma = \tau/S$ より τ/S が小さいほど塑性変形機構の相対的な活動性が大きいため、 τ/S の大小から各塑性変形機構の相対的な活動性の順位 (Active level) を計算した。ここで、変形双晶はせん断方向が制限されているため [119,120]、負の値である {10 $\bar{1}2$ } 双晶の Schmid factor は計算上 0 として取り扱った。すべり変形の Schmid factor はその絶対値を計算に用いた。本節では、Mg-0.8at.%Y の $(\alpha, \beta) = (70^\circ, 5^\circ)$ である圧縮応力状況下における計算例を示す。

Table 4-1 に本計算例の条件下における各塑性変形機構の CRSS、Schmid factor、 τ/S 及び Active level を示す。塑性変形機構を Active level の順に並び替えた後、ひずみ成分に対して Gauss-Jordan の掃き出し法を施すことに因り第一から第五独立塑性変形機構を決定した。Table 4-2 に各塑性変形機構のせん断面・せん断方向及び活動に因り導入されるひずみ成分 ($\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz}, \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz}, \gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{zx}$) を示す。x 軸、y 軸、z 軸は [10 $\bar{1}0$]、[1 $\bar{2}10$]、[0001] と平行であると定義する。また、Table 4-2 に本計算例 (Mg-0.8at.%Y、 $(\alpha, \beta) = (70^\circ, 5^\circ)$) における計算結果を示す。本計算例における第一、第二、第三、第四及び第五独立塑性変形機構はそれぞれ Ba1、Ba3、ET1、Pr3 及び Pr2 と計算された。第一、第二、第三、第四及び第五独立塑性変形機構を活動させるために必要な負荷応力をそれぞれ σ_1 、 σ_2 、 σ_3 、 σ_4 及び σ_5 とする。CRSS 及び Schmid factor を用いることで、

$$\sigma_1 = 21 \text{ MPa}$$

$$\sigma_2 = 24 \text{ MPa}$$

$$\sigma_3 = 40 \text{ MPa}$$

$$\sigma_4 = 54 \text{ MPa}$$

$$\sigma_5 = 65 \text{ MPa}$$

と計算される。したがって、この圧縮応力状況下で von Mises の条件を満たす、つまり自由な形状へ塑性変形するために必要な負荷応力は 65 MPa となる。同様の計算を、各圧縮応力軸及び引張応力軸において、Pure Mg 及び Mg-0.8at.%Y での各塑性変形機構

の CRSS を用いて行った。

4-3. 結果及び考察

Figs. 4-2 及び 4-3 に、標準ステレオ三角形描いた σ_1 及び σ_5 の等高線を示す。ほぼ全ての応力軸において、 σ_1 及び σ_5 は Y 添加により増加した。これは Fig. 2-12 に示す通り、Y 添加による各塑性変形機構の CRSS の増加に因るものである。その一方で、[0001]から離れた引張応力軸における Mg-0.8at.%Y の σ_1 は Pure Mg の σ_1 に比べて小さい値となった。これは柱面すべりの固溶軟化が原因である。圧縮応力状況下においては[0001]と平行な応力軸において σ_1 が最大値を示した一方で、引張応力状況下においては[0001]から離れた応力軸において σ_1 が最大値を示した。Pure Mg 及び Mg-0.8at.%Y における σ_1 の最小値は、圧縮応力及び引張応力に関わらず底面すべりの Schmid factor が最大値となる $(\alpha, \beta) = (45^\circ, 30^\circ)$ であった。

各条件における σ_5 の中で最小のものを σ_{5min} とする。Fig. 4-4 に、各応力軸における σ_5 を σ_{5min} で規格化した σ_5/σ_{5min} の等高線を示す。 σ_5/σ_{5min} は Y 添加により減少することがわかった。多結晶材料の変形を考えた場合、結晶粒ごとに応力軸方位が異なることとなる。 σ_5/σ_{5min} は各結晶粒における von Mises の条件を満たすために必要な負荷応力の相対的な差を意味している。そのため、各応力軸における σ_5/σ_{5min} が 1 に近づくことは、多結晶材料の各結晶粒で均一に von Mises の条件を満たすことが容易となることを意味する。各結晶粒で均一に von Mises の条件を満たすことが困難となれば、結晶粒界で二つの結晶粒間のひずみの整合(compatibility)が達成されず、結晶粒界に破壊の一因となる応力集中が生じることとなる。そのため、Y 添加により各応力軸における σ_5/σ_{5min} が 1 に近づくことは Mg-Y 合金における常温延性改善効果の一因であると考えられる。

Fig. 4-5 に、ある応力軸における σ_5 を同じ応力軸における σ_1 で規格化した σ_5/σ_1 の等高線を標準ステレオ三角形上に描いたものを示す。 σ_5/σ_1 は各塑性変形機構間の相対的な活動性を示すパラメータであり、 σ_5/σ_1 が 1 に近いほどその応力軸で複数の塑性変形機構が活動し von Mises の条件を満たすことが容易となることを意味する。 σ_5/σ_1 もまた、Y 添加により全ての応力軸で 1 に近づくことがわかった。これは Fig. 2-14 に示すように、Y 添加に因り非底面塑性変形機構と底面すべりの CRSS 比 $\tau_{N/B}$ が減少することに起因する。ある応力軸で σ_5/σ_1 が 1 に近づくことは、その応力軸で von Mises の条件を満たすことが容易となることを示唆する。そのため、Y 添加に因り全ての応力軸で

σ_5/σ_1 が1に近づくこともまた、Mg-Y合金における常温延性改善効果の一因であると考えられる。

Figs. 4-6 及び 4-7 に、Pure Mg 及び Mg-0.8at.%Y における各応力軸での第一、第二、第三、第四及び第五独立塑性変形機構を示す。非底面すべり(柱面すべり及び二次錐面すべり)の活動を水色のセルで、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動を橙色のセルで表示した。また、独立ではない塑性変形機構は灰色の文字で示した。例として、Fig. 4-6(a)に示す $(\alpha, \beta) = (50^\circ, 0^\circ)$ の圧縮応力状況下においては、Pure Mg の第一、第二、第三、第四及び第五独立塑性変形機構はそれぞれ Ba1、Ba3、ET1、Pr2 及び Pr3 となる。一方で、同応力状況下において Mg-0.8at.%Y の第一、第二、第三、第四及び第五独立塑性変形機構はそれぞれ Ba1、Ba3、Pr2、Pr3 及び ET1 となる。Figs. 4-6 及び 4-7 より、塑性変形に対する非底面すべりの寄与が増加していることがわかる。また、非底面すべりの塑性変形に対する寄与が増加に起因して、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶塑性変形に対する寄与が減少している。 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の界面における応力集中は Mg 合金多結晶における破壊の起点の一つとして考えられており[78-81]、また $\{10\bar{1}2\}$ 双晶界面が Mg に発生したき裂の進展経路の一つとなることが報告されている[121]。そのため、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の塑性変形に対する寄与量は Mg 合金の延性に影響を与えることが推測される。したがって、Figs. 4-6 及び 4-7 に示す Y 添加に因る $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の塑性変形に対する寄与の減少は、Mg-Y 合金における延性改善効果の一因であることが示唆される。

4-4. 結論

種々の塑性変形機構の CRSS を用いた von Mises の条件に基づく数値解析から以下の結論を得た。

1. Y 添加に因り、 σ_1 の値は一部の応力軸を除き増加した。また、 σ_5 は全ての応力軸で Y 添加に因り増加した。 σ_5/σ_{5min} 及び σ_5/σ_1 は Y 添加に因り減少しており、これは Mg-Y 合金多結晶においては Pure Mg 多結晶に比べ von Mises の条件が全ての結晶粒内で均一に且つ容易に満たすことが可能であることを示唆している。
2. Y 添加に因り、非底面すべりの塑性変形に対する寄与が増加することが数値解析から示唆された。一方で、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の塑性変形に対する寄与は Y 添加に因り減少することが示唆された。

これらが、Mg-Y 合金における常温延性改善効果の要因であると結論付ける。

Table 5-1. CRSS, Schmid factor (S), required stress $\sigma = \tau/S$ and activity level for the compressive stress axis $(\alpha, \beta) = (70^\circ, 5^\circ)$ on Mg-0.8at.%Y. Ba, Pr, SP and ET indicate basal slip, prismatic slip, second-order pyramidal slip and $\{10\bar{1}2\}$ twinning, respectively.

Plastic deformation mechanism	CRSS (MPa)	S	$\sigma = \tau/S$	Activity level
Ba1(0001)[11 $\bar{2}$ 0]	6.1	0.29	21	1
Ba2(0001)[1 $\bar{2}$ 10]	6.1	0.03	203	8
Ba3(0001)[2 $\bar{1}\bar{1}$ 0]	6.1	0.26	24	2
Pr1(10 $\bar{1}$ 0)[11 $\bar{2}$ 0]	22.0	0.08	275	12
Pr2(1 $\bar{1}$ 00)[$\bar{1}\bar{1}$ 20]	22.0	0.34	65	6
Pr3(01 $\bar{1}$ 0)[2 $\bar{1}\bar{1}$ 0]	22.0	0.41	54	5
SP1(11 $\bar{2}$ 2)[$\bar{1}\bar{1}$ 23]	89.9	0.14	642	14
SP2($\bar{1}\bar{1}$ 22)[11 $\bar{2}$ 3]	89.9	0.40	225	9
SP3(1 $\bar{2}$ 12)[$\bar{1}\bar{2}\bar{1}$ 3]	89.9	0.04	2248	18
SP4($\bar{1}\bar{2}\bar{1}$ 2)[1 $\bar{2}$ 13]	89.9	0.06	1498	16
SP5($\bar{2}$ 112)[2 $\bar{1}\bar{1}$ 3]	89.9	0.33	272	11
SP6(2 $\bar{1}\bar{1}$ 2)[$\bar{2}$ 113]	89.9	0.09	999	15
ET1(10 $\bar{1}$ 2)[$\bar{1}$ 011]	16.0	0.40	40	3
ET2($\bar{1}$ 012)[10 $\bar{1}$ 1]	16.0	0.36	44	4
ET3(1 $\bar{1}$ 02)[$\bar{1}\bar{1}$ 01]	16.0	0.03	533	13
ET4($\bar{1}\bar{1}$ 02)[1 $\bar{1}$ 01]	16.0	0.01	1600	17
ET5(01 $\bar{1}$ 2)[0 $\bar{1}$ 11]	16.0	0.10	160	7
ET6(0 $\bar{1}$ 12)[01 $\bar{1}$ 1]	16.0	0.07	229	10

Table 5-2. Strain components before and after applying a sweep-out method for the compressive stress axis $(\alpha, \beta) = (70^\circ, 5^\circ)$ on Mg-0.8at.%Y. In this example, the first, second, third, fourth and fifth independent plastic deformation mechanisms are Ba1, Ba3, ET1, Pr3 and Pr2, respectively.

Mechanism	Activity level	σ	Strain component					Strain component				
			ϵ_{xx} $-\epsilon_{zz}$	ϵ_{yy} $-\epsilon_{zz}$	γ_{xy}	γ_{yz}	γ_{zx}	ϵ_{xx} $-\epsilon_{zz}$	ϵ_{yy} $-\epsilon_{zz}$	γ_{xy}	γ_{yz}	γ_{zx}
Ba1	1	21	0.00	0.00	0.00	0.25	0.43	0.00	0.00	0.00	25.00	43.00
Ba3	2	24	0.00	0.00	0.00	-0.25	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	86.00
ET1	3	40	1.00	0.50	0.00	0.00	-0.03	100.00	50.00	0.00	0.00	0.00
ET2	4	44	1.00	0.50	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pr3	5	54	-0.43	0.43	0.25	0.00	0.00	0.00	65.00	25.00	0.00	0.00
Pr2	6	65	0.43	-0.43	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	50.00	0.00	0.00
ET5	7	160	0.62	0.87	-0.22	-0.03	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ba2	8	203	0.00	0.00	0.00	-0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SP2	9	225	0.78	0.56	-0.19	-0.11	-0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ET6	10	229	0.62	0.87	-0.22	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SP5	11	272	0.78	0.56	0.19	0.11	-0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pr1	12	275	0.00	0.00	-0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ET3	13	533	0.62	0.87	0.22	0.03	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SP1	14	642	0.78	0.56	-0.19	0.11	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SP6	15	999	0.78	0.56	0.19	-0.11	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SP4	16	1498	0.45	0.89	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ET4	17	1600	0.62	0.87	0.22	-0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SP3	18	2248	0.45	0.89	0.00	-0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

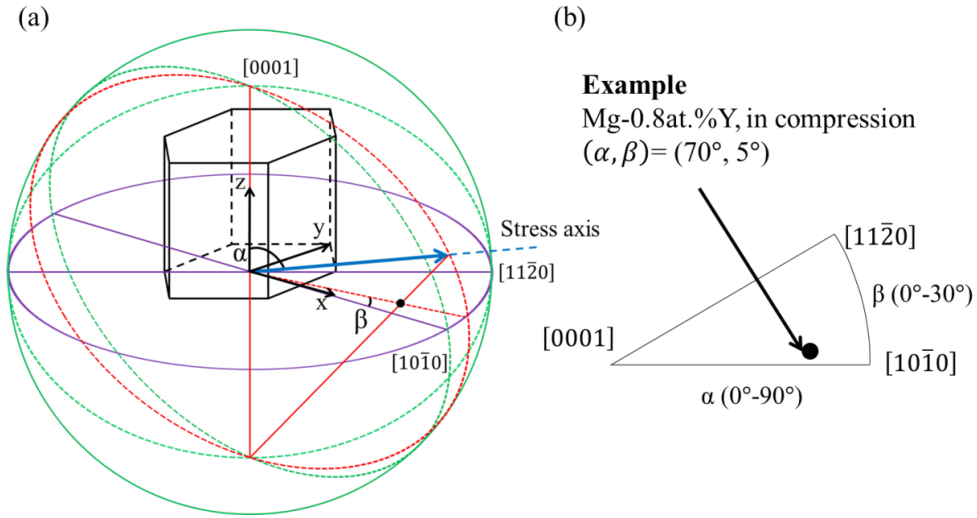


Fig. 4-1. (a) Definitions of x-axis, y-axis and z-axis. (b) A standard stereographic triangle for HCP structure.

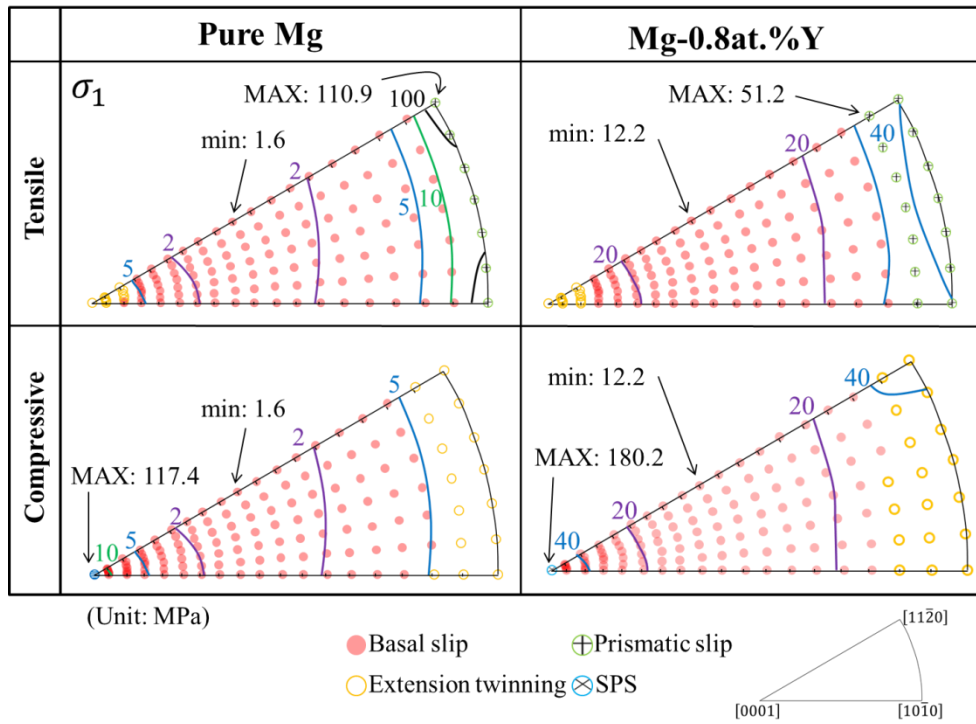


Fig. 4-2. Contour maps for σ_1 on standard stereographic triangle and active plastic deformation mechanisms on different stress axes. σ_1 is the applied stress required to initiate the first independent plastic deformation mechanism.

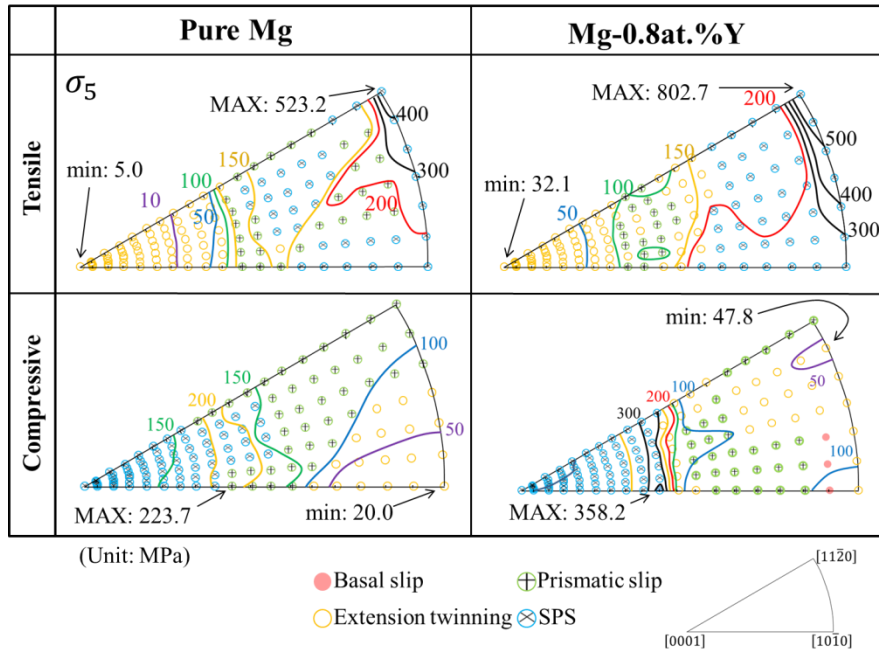


Fig. 4-3. Contour maps for σ_5 on standard stereographic triangle and active plastic deformation mechanisms on different stress axes. σ_5 is the applied stress required to initiate the fifth independent plastic deformation mechanism.

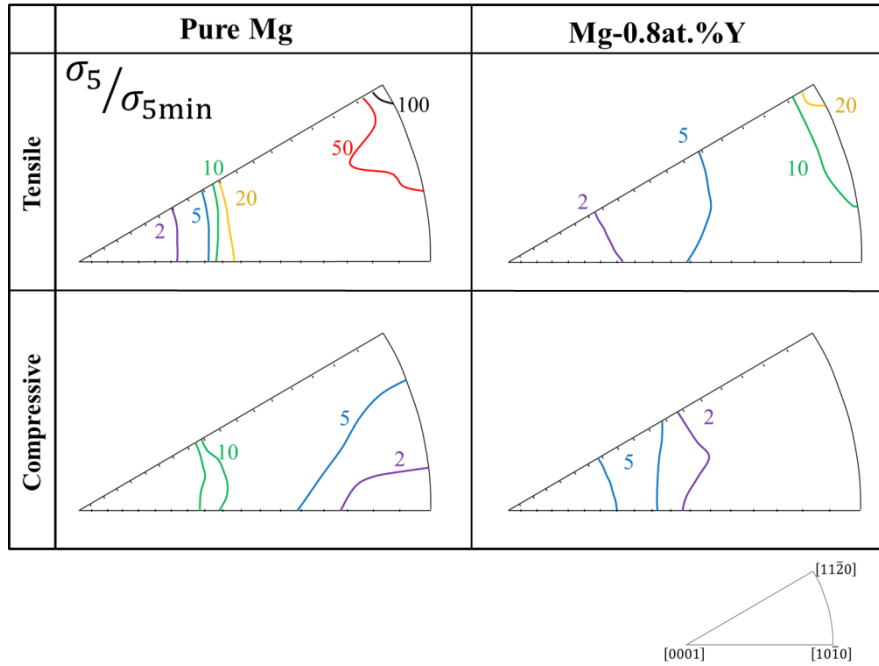


Fig. 4-4. Contour maps for σ_5/σ_{5min} on standard stereographic triangle.

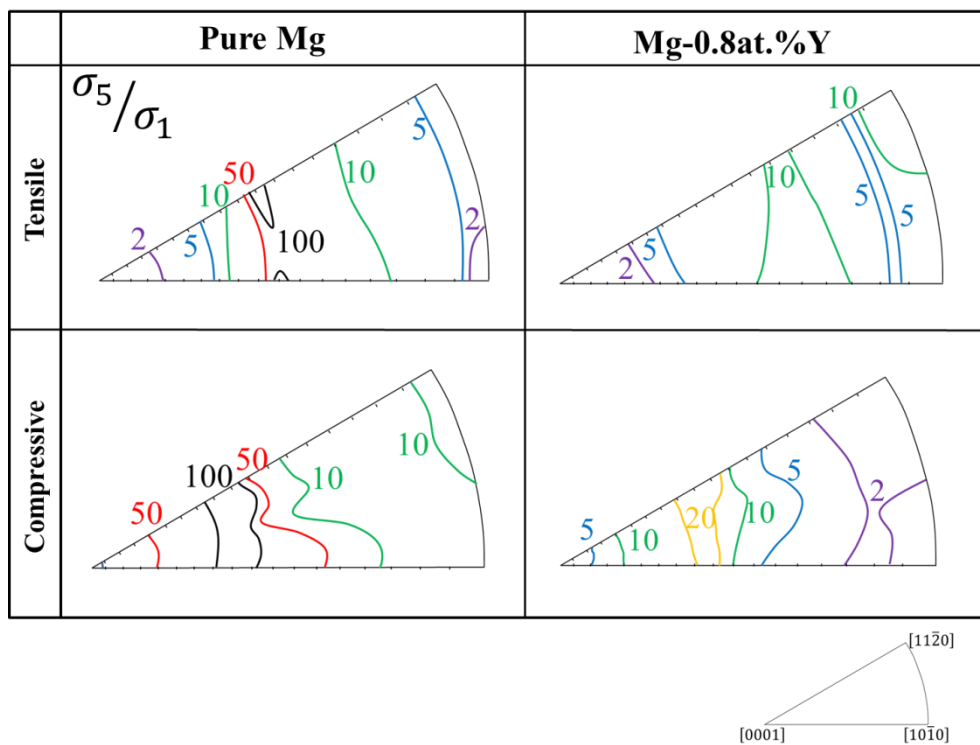


Fig. 4-5. Contour maps for σ_5/σ_1 on standard stereographic triangle.

		Pure Mg																		
		α																		
		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
SP1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	ET1	ET1	ET1
SP2	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba1	ET2	ET2
SP3	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	ET1	ET1	ET1	ET1	ET1	ET1	ET1	ET1	Ba3	Ba1	ET3
SP4	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	Pr2	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	Ba3	ET4
SP5	SP3	SP3	SP3	SP3	SP3	SP3	SP3	SP3	SP3	Pr3	Pr2	Pr2	Pr2	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET5
											Pr3	Pr3	Pr3	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	

		Mg-0.8at.%Y																		
		α																		
		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
SP1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	ET1	ET1	ET1
SP2	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	ET2	ET2	ET2
SP3	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	ET1	ET1	ET1	ET1	Ba1	Pr2	Pr2	
SP4	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr2	ET2	ET2	ET2	Ba3	Pr3	Pr3	
SP5	SP3	SP3	SP3	SP3	SP3	SP3	SP1	SP1	SP1	SP1	ET1	ET1	Pr3	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	Ba1	ET3	
														Pr3	Pr3	Pr3	Pr3			

Pure Mg										α									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
SP1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	ET1	ET1
SP2	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	ET1	ET2
SP3	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	ET1	ET1	ET1	ET1	ET1	ET2	Ba1	ET5
SP4	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP6	SP6	ET1	ET1	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	Ba3	Ba3	ET6
SP5	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP1	SP1	Pr3	Pr3	Ba2	Ba2	Ba2	ET5	ET5	ET5	ET5	ET3
	SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP6	Pr2	Pr3	Pr3	ET5	Ba2	ET6	ET6	ET6	ET6	
												Pr2	Pr2	ET6	ET6	Ba2	ET3	ET3	
														Pr3	ET3	ET3			

Mg-0.8at.%Y																			
SP1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	ET1	ET1	ET1
SP2	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	ET2	ET2	ET2
SP3	SP1	SP1	SP1	SP1	Ba2	Ba2	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	ET1	ET1	ET1	ET1	Ba1	Pr3	Pr3	
SP4	SP6	SP6	SP6	SP6	SP1	Pr3	Ba2	Pr2	Pr2	Pr2	ET1	Pr3	ET2	ET2	ET2	Ba3	Pr2	Pr2	
SP5	SP4	SP4	SP4	SP4	SP6	SP1	Pr2	Ba2	Ba2	ET1	Pr2	ET2	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Ba1	ET5	
					SP4	SP6	SP6	SP6	SP6			Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2			

57

(c) Compression, $\beta=10^\circ$

Pure Mg		α																	
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
SP1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	ET1	ET1
SP2	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	ET1	ET2
SP3	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	ET1	ET2
SP4	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP6	SP6	ET1	ET1	ET1	Ba2	ET2	ET2	ET2	Ba3	Ba3	ET6
SP5	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP1	SP1	Pr3	Pr3	Pr3	ET2	Ba2	Ba2	ET5	ET5	ET5	ET3
		SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP6	SP2	SP2	ET5	ET5	ET5	ET6	ET6	ET6	
													Pr3	ET6	ET6	Ba2	Ba2	ET3	
														Pr3	Pr3	ET3	ET3		

Mg-0.8at.%Y																			
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
SP1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	ET1	ET1
SP2	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	ET2	ET2
SP3	SP1	SP1	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Pr3	Pr3	ET1	ET1	ET1	Ba1	Pr3	Pr3
SP4	SP6	SP6	SP1	SP1	SP1	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Ba2	ET1	Pr3	ET2	ET2	Pr3	Pr2	Pr2	
SP5	SP4	SP4	SP6	SP6	SP6	SP1	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	ET1	ET2	ET2	Pr3	Pr3	Ba3	Ba1	ET5	
			SP4	SP4	SP4	SP6	SP6	SP6	Pr1	ET1	Pr2	Ba2	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2			
									SP6			Pr2							

(d) Compression, $\beta=15^\circ$

Pure Mg		α																	
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
SP1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	ET1	ET1
SP2	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	ET1	ET2
SP3	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	ET1	ET2
SP4	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP6	SP6	ET1	ET1	ET1	ET1	Ba2	ET2	ET2	Ba3	ET5	ET6	
SP5	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP1	SP4	Pr3	ET2	ET2	ET2	ET2	Ba2	ET5	ET5	ET6	ET3	
		SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP1	SP6	Pr3	ET5	ET5	ET5	ET5	Ba2	ET6	Ba3		
										SP2	Pr3	ET6	ET6	ET6	ET6	Ba2	Ba2		
													Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	ET3	ET3	

Mg-0.8at.%Y																			
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
SP1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	ET1	ET1
SP2	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba1	ET2	ET2
SP3	SP1	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	ET1	ET2
SP4	SP6	SP1	SP1	SP1	SP1	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	ET2	ET2	Pr3	ET4	ET5
SP5	SP4	SP6	SP6	SP6	SP6	SP1	SP6	Pr2	Pr2	Pr2	ET1	ET1	ET2	Pr3	Pr3	Ba3	ET5	ET6	
		SP4	SP4	SP4	SP4	SP6	SP1	Pr1	Pr1	Pr1	Pr2	ET2	Ba2	Ba2	ET5	ET5			
								SP6	SP6	ET1		Pr2	Pr2	ET5					

Fig. 4-6. continued

(e) Compression, $\beta=20^\circ$

Pure Mg				α																
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	
SP1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	ET1	ET1	
SP2	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	ET1	ET2	ET2	
SP3	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	ET1	ET1	ET2	ET5	ET5	
SP4	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP6	SP6	Pr3	ET1	ET1	ET1	ET1	Ba2	ET2	Ba3	ET6	ET6		
SP5	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP1	SP4	SP6	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	Ba2	ET5	Ba1	Pr3		
		SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP1	SP4	Pr3	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET6	Ba3		
										SP2	Pr3	ET6	ET6	ET6	ET6	Ba2	Ba2			
												Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3			

Mg-0.8at.%Y																				
SP1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	ET1	ET1	
SP2	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	ET1	ET2	ET2	
SP3	SP1	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	ET1	ET1	ET2	Pr3	Pr3	
SP4	SP6	SP1	SP1	SP1	SP1	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	ET1	Pr3	Pr3	ET5	ET5	
SP5	SP4	SP6	SP6	SP6	SP6	SP1	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	ET1	ET1	Pr3	ET2	Pr3	Ba3	ET6	ET6		
		SP4	SP4	SP4	SP4	SP6	SP6	SP6	Pr2	ET1	Pr1	ET2	ET2	Ba2	ET5	ET5				
									SP6			Pr1	Pr1	ET5						

(f) Compression, $\beta=25^\circ$

Pure Mg

0

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

SP1

SP2

SP3

SP4

SP5

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

Ba1

Ba3

Ba2

SP1

SP6

B

Fig. 4-6. continued

(g) Compression, $\beta=30^\circ$

Pure Mg

ure Mg	α																		
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
SP1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	ET1	ET1
SP2	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	ET1	ET5	ET2
SP3	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	ET5	ET2	ET5
SP4	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	SP4	SP4	SP4	ET1	ET1	ET1	ET1	ET1	ET1	ET2	ET6	ET6
SP5	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET6	Ba1	Pr3
	SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP1	Pr3	Pr3	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	Ba3	Ba3	
											ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	Ba2	Ba2	
											SP2	SP2	SP2	SP2	SP2	SP2	Pr3	Pr3	

Mg-0.8at.%Y

SP1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	ET1	ET1			
SP2	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	ET1	ET1	ET5	ET5	
SP3	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	ET5	ET5	ET2	ET2	
SP4	SP1	SP1	SP1	SP1	SP1	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	ET1	Ba3	ET2	ET6	ET6
SP5	SP6	SP6	SP6	SP6	SP6	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	ET5	Ba2	ET6	Pr3	Pr3
	SP4	SP4	SP4	SP4	SP4	SP1	SP4	SP4	SP4	SP2	ET1	ET1	ET1	Pr3	ET2	Pr3						
															ET6							
															Pr3							

Fig. 4-6. continued

(a) Tension, $\beta=0^\circ$

Pure Mg			α																
0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	
ET1	ET4	ET4	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Pr2	
ET2	ET6	ET6	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Pr3	
ET3	ET2	ET2	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	SP2	
ET4	ET3	ET3	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	SP5	
ET5	ET5	ET5	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	SP2	SP2	SP2	SP2	SP2	SP1	
			ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5							
			ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	Pr2	Pr2	Pr2							

Mg-0.8at.%Y																			
0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	
ET1	ET4	ET4	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Pr2	Pr2	
ET2	ET6	ET6	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Pr3	Pr3	
ET3	ET2	ET2	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	Ba1	SP2	
ET4	ET3	ET3	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Ba3	SP5	
ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	ET4	ET4	SP2	SP2	SP2	SP2	SP2	SP2	SP1	
			ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3										
			ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	Pr2	Pr2									

(b) Tension, $\beta=5^\circ$

Pure Mg

α

0

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

ET1

ET6

ET4

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Pr3

ET2

ET2

ET6

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Pr2

ET3

ET4

Ba1

ET4

ET4

ET4

ET4

ET4

ET4

ET4

ET4

Ba2

Ba2

Ba2

Ba2

Ba2

Ba2

Pr3

SP2

ET4

ET3

ET2

ET6

ET6

ET6

ET6

ET6

ET6

ET3

ET3

ET4

ET4

ET4

Pr3

Pr3

Pr3

Ba2

SP1

ET5

ET5

ET3

ET3

ET3

ET3

ET3

ET3

ET3

ET6

Ba2

ET3

ET3

Pr3

Pr2

Pr2

Pr2

Pr2

SP5

ET2

ET5

ET5

ET5

ET5

ET5

ET5

ET5

ET6

ET6

Pr3

Pr2

SP2

SP2

SP2

SP2

ET2

ET2

ET2

ET2

Ba2

Ba2

ET5

ET5

ET6

ET2

ET2

Pr3

Pr3

Mg-0.8at.%Y

ET1

ET2

ET4

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Ba1

Pr3

Pr3

ET2

ET4

ET6

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Ba3

Pr2

Pr2

ET3

ET3

ET2

ET4

ET4

ET4

ET4

ET4

ET4

ET4

Pr3

Pr3

Pr3

Pr3

Pr3

Pr3

Pr3

Ba1

SP2

ET4

ET5

ET3

ET6

ET6

ET6

ET6

ET6

ET6

ET3

ET4

Pr2

Pr2

Pr2

Pr2

Pr2

Pr2

Ba3

SP1

ET5

ET6

ET5

ET3

ET3

ET3

ET3

ET3

ET3

ET6

Pr2

ET4

Ba2

Ba2

Ba2

SP2

SP2

SP2

Pr1

ET2

ET5

ET5

ET5

ET5

ET5

Pr3

ET4

SP2

SP2

SP5

ET2

ET2

ET2

ET2

ET2

Fig. 4-7. (a-g) Relative activity level for plastic deformation mechanisms for different tensile stress axes (α , β) in pure Mg and Mg-0.8at.%Y. Blue cells correspond to prismatic slip or SPS. Orange cells represent $\{10\bar{1}2\}$ twinning. Plastic deformation mechanisms indicated by grey letters are not independent.

(c) Tension, $\beta=10^\circ$

Pure Mg																	α	
0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
ET1	ET6	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Pr3
ET2	ET2	ET4	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	SP2
ET3	ET4	ET6	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	SP1
ET4	ET3	ET2	ET6	ET6	ET3	ET3	ET3	Ba2	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr2
ET5	ET5	ET3	ET3	ET3	ET6	ET6	ET6	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	SP2	SP2	SP2	SP2	SP5
			ET2	ET2	ET5	ET5	Ba2	ET6	ET6	ET6	ET6	Pr3	Pr3	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	
				ET2	ET2	ET5	ET5	ET5	ET5	Pr3	SP2	SP2						
							ET2	ET2	ET2	Pr3								

Mg-0.8at.%Y																	α	
0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
ET1	ET6	ET4	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Pr3	Pr3
ET2	ET2	ET6	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Pr3	Pr2	Pr2
ET3	ET4	ET2	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	Ba2	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Ba3	Ba1	Pr1
ET4	ET3	ET3	ET6	ET6	ET3	ET3	ET3	ET3	Ba2	Pr3	Ba2	Ba2	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	Ba3	SP2
ET5	ET5	ET5	ET3	ET3	ET6	ET6	ET6	ET6	ET3	ET4	Pr2	Pr2	Ba2	Ba2	Pr1	Pr1	Pr1	SP1
			ET2	ET2	ET5	ET5	ET5	Ba2	Pr3	ET3	ET4	Pr1	Pr1	Pr1	Ba2	SP2	SP2	SP5
				ET2	ET2	ET6	ET6	ET6	ET6	Pr2		ET4	SP2	SP2	SP2			
							ET2	Pr3										

(d) Tension, $\beta=15^\circ$

Pure Mg																	α	
0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
ET1	ET6	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Pr3
ET2	ET2	ET4	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	SP2
ET3	ET4	ET6	ET4	ET4	ET4	ET4	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	SP1
ET4	ET3	ET2	ET6	ET3	ET3	ET3	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	Pr3	Pr3	Pr3	Pr2
ET5	ET5	ET3	ET3	ET6	ET6	Ba2	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	SP2	SP2	SP2	Pr1
			ET2	ET2	ET2	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	Pr3	Pr3	Pr3	Pr2	SP1	SP1	SP5
						ET5	ET5	ET5	ET5	ET5	Pr3	SP2	SP2	SP2		Pr2	Pr2	
						ET2	ET2	ET2	ET2	Pr3								

Mg-0.8at.%Y																	α	
0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
ET1	ET6	ET4	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Pr3	Pr3
ET2	ET2	ET6	ET4	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Pr3	Ba1	Pr2
ET3	ET4	ET2	Ba3	ET4	ET4	ET4	ET4	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Pr3	Pr3	Pr3	Ba3	Pr2	Pr1
ET4	ET3	ET3	ET6	ET3	ET3	ET3	Ba2	ET4	ET4	Pr3	Pr3	Pr3	Ba2	Ba2	Ba2	Pr2	Pr1	SP1
ET5	ET5	ET5	ET3	ET6	ET6	ET6	ET3	ET3	ET3	ET4	ET4	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	Pr1	Ba3	SP2
			ET2	ET2	ET2	Ba2	ET6	ET6	Pr3	ET3	ET3	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Ba2	SP2	SP5
						ET5	ET5	ET5	ET6	Pr2	Pr2	ET4	SP2	SP2	SP2	SP2		
						ET2	ET2	Pr3										

Fig. 4-7. continued

(e) Tension, $\beta=20^\circ$

Pure Mg																	α	
0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
ET1	ET6	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Pr3
ET2	ET2	ET4	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	SP2
ET3	ET4	ET6	ET4	ET4	ET4	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	SP1
ET4	ET3	ET3	ET3	ET3	Ba2	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	Pr3	Pr3	Pr2
ET5	ET5	ET2	ET6	ET6	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET4	SP2	Pr1
			ET2	ET2	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	SP2	Pr1	Pr1	SP5
					ET2	ET2	ET2	ET5	ET5	Pr3	SP2	SP2	SP2	SP2				
								ET2	ET2									

Mg-0.8at.%Y																	α	
0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
ET1	ET6	ET4	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Pr3	Pr3
ET2	ET2	ET6	ET4	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Pr3	Pr1
ET3	ET4	ET3	ET3	ET4	ET4	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Pr3	Pr3	Ba3	Ba1	Pr2
ET4	ET3	ET2	ET6	ET3	ET3	ET4	ET4	ET4	ET4	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Ba2	Ba2	Pr1	Ba3	SP1
ET5	ET5	ET5	ET2	ET6	ET6	ET3	ET3	ET3	ET3	ET4	ET4	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Ba2	Pr2	SP2
				ET2	ET2	ET6	ET6	ET6	Pr3	ET3	Pr1	ET4	Pr2	Pr2	Pr2	Pr2	SP2	SP5
						ET2	ET2	Pr3	ET6	Pr1			ET4	SP2	SP2	SP2		

(f) Tension, $\beta=25^\circ$

Pure Mg																	α	
0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
ET1	ET6	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Pr3
ET2	ET2	ET4	ET4	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Pr1
ET3	ET4	ET6	ET3	ET4	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	SP2
ET4	ET3	ET3	ET6	ET3	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	Pr3	Pr3	SP1
ET5	ET5	ET2	ET2	Ba2	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	SP2	SP2	SP5
				ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr1	Pr1	
				ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	Pr3	SP2	SP2	SP2	SP2	SP2			

Mg-0.8at.%Y																	α	
0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
ET1	ET6	ET4	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Pr3	Pr3
ET2	ET2	ET6	ET4	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Pr3	Pr1
ET3	ET4	ET3	ET3	ET4	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Pr3	Pr1	Ba1	SP1
ET4	ET3	ET2	ET6	ET3	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Ba2	Ba3	Ba3	SP2
ET5	ET5	ET5	ET2	ET6	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Ba2	Ba2	Pr2
				ET2	ET6	ET6	ET6	ET6	Pr3	Pr3	ET4	ET4	ET4	SP2	SP2	SP2	SP2	SP5
					ET2	ET2	ET2	ET2	Pr1	Pr1								

Fig. 4-7. continued

(g) Tension, $\beta=30^\circ$

Pure Mg

ure Mg				α																
0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90		
ET1	ET6	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Pr3		
ET2	ET2	ET3	ET3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Pr1		
ET3	ET4	ET4	ET4	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	SP2		
ET4	ET3	ET6	ET6	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	Pr3	Pr3	SP1	
ET5	ET5	ET2	ET2	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	Pr1	Pr1	SP5	
				ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	SP2	SP2	SP2	SP2	SP2	SP2	SP2			
				ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3					

Mg-0.8at.%Y

ET1	ET2	ET3	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Ba1	Pr3	Pr3	
ET2	ET6	ET4	ET3	ET4	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Ba3	Pr3	Pr1	Pr1
ET3	ET3	ET2	ET4	ET3	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Ba2	Pr1	Ba1	SP1
ET4	ET4	ET6	ET6	Ba3	ET4	ET4	ET3	ET3	ET3	ET3	ET3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Pr3	Ba3	Ba3	SP2
ET5	ET1	ET5	ET2	Ba2	ET3	ET3	ET4	ET4	ET4	ET4	ET4	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Pr1	Ba2	Ba2	SP5
				ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	ET6	Pr3	Pr3	ET3	ET4	ET3	SP2	SP2	SP2	SP2		
				ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	ET2	Pr1	Pr1									

Fig. 4-7. continued

第 5 章 Mg-RE (RE: Y, Dy, Gd)合金単結晶及び多結晶における {11 $\bar{2}$ 1}双晶

5-1. 緒言

Mg 合金において、双晶変形は重要な塑性変形機構である。常温における Mg 合金の支配的な塑性変形機構は底面すべり及びせん断面を{10 $\bar{1}$ 2}とする引張双晶(以降{10 $\bar{1}$ 2}双晶)であり、{10 $\bar{1}$ 2}双晶を除く非底面塑性変形機構は CRSS(Critical Resolved Shear Stress)が非常に大きいためほとんど活動しない[58-76]。そのため常温において von Mises の条件[77]を満たすためには<a>底面すべりのみならず、<a+c>成分を有している双晶系の活動が重要となり、双晶変形は Mg 合金の常温における塑性変形に大きく寄与している[91]。また、双晶内部は母相と異なる結晶方位を有するため、双晶界面は転位運動に対する障害として機能することから、{10 $\bar{1}$ 2}双晶界面の導入は結晶粒微細化と同様に降伏応力を増加させることが Pure Mg[122]及び AZ61[123]において報告されている。一方で、結晶方位の異なる双晶領域と母相間の双晶界面におけるひずみの不整合により双晶界面に局所的な応力集中が生じ、双晶界面がき裂発生の起点となることが AZ31 を用いた機械試験から報告されている[80,81]。また、Mg 合金における{10 $\bar{1}$ 2}双晶以外の双晶変形機構として{10 $\bar{1}$ 1}双晶(いわゆる”圧縮双晶”)、{10 $\bar{1}$ 3}双晶、{10 $\bar{1}$ 5}双晶の活動が確認されている[124-129]。それら双晶系の常温における活動性は{10 $\bar{1}$ 2}双晶のそれに比べ極端に小さいものの、Mg 合金に発生するき裂は{10 $\bar{1}$ 2}双晶と母相の界面を進展するのみならず、{10 $\bar{1}$ 1}双晶界面においても進展することが報告されている[121]。最も活動性の高い{10 $\bar{1}$ 2}双晶のみならず{10 $\bar{1}$ 1}双晶といった活動性の低い双晶系もまた破壊の起点となることから、活動性の低いマイナーな双晶系の挙動に関する知見もまた Mg 合金の塑性変形能を議論する上で重要と言える。

Mg と同じく HCP 構造を有する α -Ti においては{11 $\bar{2}$ 1}双晶の活動が確認されている[130,131]。Yoo[119]は HCP 構造を有する金属において報告されているそれら双晶系の活動が与えるせん断ひずみ量 γ を軸比 $r = c/a$ の関数として幾何学的に求めている。双晶変形はすべり変形と異なりせん断方向が幾何学的に限定されており、 $c/a = 1.623$ である Pure Mg[4]においては

- ・{10 $\bar{1}$ 2}双晶、{11 $\bar{2}$ 1}双晶：[0001]に沿った引張応力、または[0001]に垂直な圧縮応力により活動

・ $\{10\bar{1}1\}$ 双晶、 $\{10\bar{1}3\}$ 双晶： $[0001]$ に沿った圧縮応力、または $[0001]$ に垂直な引張応力により活動

となることを Yoo は示している。

注目すべきいくつかの先行研究において、Mg-Y 固溶体合金[101.102]、WE54[103]及び Mg-1.5at.%Al-6.5at.%Gd 多結晶[104]を用いた常温での機械試験において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動が報告されている。Eckelmeyer ら[101]は粗大粒を有する Mg-9wt.%Y (Mg-2.6at.%Y)多結晶を用いた圧縮試験から $\{10\bar{1}2\}$ 双晶及び $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が同時に活動することを報告している。その研究において、一つの粗大な結晶粒を二つの試験片表面から観察を行うことで $\{11\bar{2}1\}$ 双晶のせん断方向及びせん断ひずみ量 γ を同定し、せん断方向が $\langle\bar{1}126\rangle$ 、せん断ひずみ量 $\gamma = 0.63$ であることを報告している。この値は、Yoo[119]が求めた Pure Mg における $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動が与えるせん断ひずみ量 $\gamma = 0.64$ と矛盾しない。Stanford ら[102]は Mg-Y 合金多結晶を用いた圧縮試験において活動した $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の体積率と双晶せん断ひずみ γ の値から変形に対する双晶変形の寄与率を計算し、矛盾が無いことを報告している。また、Stanford ら[102]の行った圧縮試験において、Mg-5wt.%Y (Mg-1.4at.%Y)では $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみが双晶変形として活動する一方で Mg-10wt.%Y (Mg-2.9at.%Y)においては $\{10\bar{1}2\}$ 双晶及び $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が同時に活動することが観察されている。その理由として、Y 添加により $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS が上昇する一方で $\{11\bar{2}1\}$ 双晶のそれは Y 濃度に大きく依存しないことにより、Y 濃度の増加に伴い支配的な双晶変形機構が遷移することを Stanford らは予想している。すなわち、低濃度 Mg-Y 合金においては $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS が $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の CRSS より小さいが、高濃度 Mg-Y 合金においては $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の CRSS が $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS より小さくなると推論している。このように Eckelmeyer ら[101]及び Stanford ら[102]の先行研究から、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動性は Y 濃度に依存することが示唆される。しかし、その示唆は多結晶を用いた機械試験から得たものでありため、Mg-Y 合金における $\{11\bar{2}1\}$ 双晶活動の濃度依存性の詳細は未だ不明な点が多く、それら双晶の活動性を理解するためには単結晶を用いた系統的調査が必要不可欠となる。

本研究では Mg-Y 合金における $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動の合金組成依存性を、Mg-Y 固溶体合金単結晶を用いた圧縮試験から調査した。また、これまで $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動が確認されてきた Mg 合金は Y 添加材及び Gd 添加材であり、他の合金系における $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動挙動を調査することは $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動条件を考察する上で価値がある。Mg 合金

において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動するためには、CRSS の小さい塑性変形機構の活動性が小さい、つまり $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS が大きいことと共に底面すべりの CRSS が大きいことが必要であり、Mg-Y 合金はそれを満たしていると考えられる[67]。Gd 添加材においても $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動が確認されていることから、Y 添加材と同様の条件が満たされていることが推測される。一方で、Dy 添加は Y 添加と同程度に底面すべりの CRSS を大きくすることが報告[67]されており、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶活動のための条件の一端が満たされていることから、Dy 添加材においても $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動が期待される。それ故、ここでは更に、種々の合金組成を有する Mg-RE (RE: Y, Dy, Gd)二元系固溶体合金多結晶の圧縮試験から、希土類元素を添加した Mg 合金における $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の常温での活動性の比較・調査を行った。その結果より、主たる双晶変形機構の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶から $\{11\bar{2}1\}$ 双晶への遷移を合金組成及び応力軸の観点から議論することとした。

5-2. 実験方法

5-2-1. 単結晶圧縮試験における応力軸方位の決定

Mg-Y 合金における $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動挙動を理解するために、Mg-Y 合金単結晶を用いた圧縮試験を常温で行った。Table 5-1 に試験片情報を示す。単結晶試験片における圧縮応力軸は、第 2 章において示した理論(Eq. (2-2))に基づいて決定した。

$\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動挙動を調査するために、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が他の塑性変形機構に優先して活動する応力軸を上式に基づき選択する。上述の通り双晶変形はすべり変形と異なりせん断方向が幾何学的に限定されており、軸比 $c/a < \sqrt{3}$ である HCP 金属においては $[0001]$ に沿った引張応力、または $[0001]$ に垂直な圧縮応力により $\{11\bar{2}1\}$ 双晶及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が活動する $[11\bar{2}0]$ 。Mg-Y 固溶体合金の軸比 c/a は常に $\sqrt{3}$ 未満であることが報告されている[67]。また、本研究で用いた Mg-Dy 及び Mg-Gd 固溶体合金においても軸比 c/a は常に $\sqrt{3}$ 未満であることが報告されている[132,133]。更に、Mg-Y 合金多結晶を用いた圧縮試験から、 $[0001]$ に垂直な圧縮応力軸を有する結晶粒において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動したことが報告されている[102]。したがって、Mg-RE (RE: Y, Dy, Gd)固溶体合金において $[0001]$ に沿った引張応力、または $[0001]$ に垂直な圧縮応力により $\{11\bar{2}1\}$ 双晶及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が活動すると言える。

ここで、一般的に Mg 合金において最も CRSS が小さい塑性変形機構は底面すべりであり、それに次ぐものは $\{10\bar{1}2\}$ 双晶である。ある圧縮応力軸における $\{11\bar{2}1\}$ 双晶、

{10 $\bar{1}2$ }双晶及び底面すべりの Schmid factor をそれぞれ $S_{\{11\bar{2}1\}}$ 、 $S_{\{10\bar{1}2\}}$ 及び S_{Basal} とする。Eq. (5-4)より、各塑性変形機構の相対的な活動性は Schmid factor 比の観点から考えることができる。{11 $\bar{2}1$ }双晶、{10 $\bar{1}2$ }双晶及び底面すべり間の相対的な活動性を論ずるため、それらの Schmid factor 比として $S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{Basal}$ 、 $S_{\{10\bar{1}2\}}/S_{Basal}$ 及び $S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{\{10\bar{1}2\}}$ を考える。Fig. 5-1 に圧縮応力軸を表す標準ステレオ三角形上に描いた(a) $S_{\{11\bar{2}1\}}$ 、(b) $S_{\{10\bar{1}2\}}$ 、(c) S_{Basal} 、(d) $S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{Basal}$ 、(e) $S_{\{10\bar{1}2\}}/S_{Basal}$ 及び(f) $S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{\{10\bar{1}2\}}$ の等高線を示す。Fig. 5-1(a)に示す通り、[0001]圧縮に近い圧縮応力軸では $S_{\{11\bar{2}1\}}$ が負の値となり活動しない。したがって、{11 $\bar{2}1$ }双晶の活動挙動を調査するためには $S_{\{11\bar{2}1\}}$ が正の値となる圧縮応力軸で単結晶圧縮試験を行う。ここで一般的に Mg 合金における最も CRSS が小さい塑性変形機構は底面すべりであるため、その活動を抑制し{11 $\bar{2}1$ }双晶の活動挙動を調査するためには、 $S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{Basal}$ を可能な限り大きくする必要がある(Eq. (5-4))。ここで、圧縮応力軸と[0001]の成す角度を ϕ と定義する(Fig. 5-1(g))。Fig. 5-1(c)に示す通り、[0001]に沿った($\phi = 0^\circ$)、または[0001]に垂直($\phi = 90^\circ$)な圧縮応力状況下において $S_{Basal} = 0.0$ となり、すなわち $S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{Basal}$ は最大値となる。そのため、底面すべりの活動を抑制し且つ{11 $\bar{2}1$ }双晶を活動させることを目的として、[0001]に垂直($\phi = 90^\circ$)である[10 $\bar{1}0$] – [11 $\bar{2}0$]大円上の圧縮応力軸を選択した。Fig. 5-1(b)より、[10 $\bar{1}0$] – [11 $\bar{2}0$]大円上の圧縮応力軸において{10 $\bar{1}2$ }双晶もまた活動し得る。{10 $\bar{1}2$ }双晶に先行して{11 $\bar{2}1$ }双晶が主たる塑性変形機構として活動するためには、Eq. (5-4)より

$$\tau_{\{11\bar{2}1\}}/\tau_{\{10\bar{1}2\}} < S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{\{10\bar{1}2\}} = S_r \quad (5-5)$$

を満たす必要がある。ここで、{11 $\bar{2}1$ }双晶と{10 $\bar{1}2$ }双晶間の Schmid factor 比として $S_r = S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{\{10\bar{1}2\}}$ を定義する。Eq. (5-5)より、 S_r が大きい圧縮応力軸ほど{10 $\bar{1}2$ }双晶に対する{11 $\bar{2}1$ }双晶の相対的な活動性を大きくすることができる。[0001]に垂直($\phi = 90^\circ$)である[10 $\bar{1}0$] – [11 $\bar{2}0$]大円上の圧縮応力軸における $S_{\{11\bar{2}1\}}$ 、 $S_{\{10\bar{1}2\}}$ 及び S_r をFig. 5-2に示す。[10 $\bar{1}0$] – [11 $\bar{2}0$]大円上の圧縮応力軸と[10 $\bar{1}0$]間の角度を θ とする。HCP構造は六回対称性を有しているため、 $0^\circ([10\bar{1}0]) \leq \theta \leq 30^\circ([11\bar{2}0])$ の Schmid factor を計算することで[0001]に垂直な全ての圧縮応力軸におけるそれを求めることとなる。Fig. 5-3に各 Mg-Y 合金単結晶における圧縮応力軸を示す。Mg-1.9at.%Y、Mg-2.2at.%Y 及び Mg-2.5at.%Y における S_r はそれぞれ 0.75、0.45 及び 0.42 である。

5-2-2. 単結晶圧縮試験

高純度 Pure Mg 及び Mg-8.6at.%Y 母合金を原料とし、Y 濃度を 1.9、2.2 及び 2.5at.% とした Mg-Y 合金単結晶インゴットを、高純度グラファイト坩堝を用いて Bridgman 法により作製した。Mg₂₄Y₅ の析出を抑制するため、Bridgman 法による単結晶作製過程において、炉内の単結晶インゴットは常に各組成における Mg に対する Y の固溶温度以上に保った。作製した単結晶試料にエメリー紙及びコロイダルシリカ(粒径 0.04 μm)を用いて機械研磨を行った。FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy、JEOL JSM 6500F)及び EBSD(Electron Back Scatter Diffraction)法を用いて結晶方位解析を行い、Fig. 5-3 に示す各圧縮応力軸を有する圧縮試験片を作製した。圧縮試験片のサイズは $4 \times 4 \times 8 \text{ mm}^3$ とした。圧縮試験片をガラス管へ Ar 封入した後、サイクル焼鈍(373 K- 423 K、1 サイクルあたり 4 h、18 サイクル)を施した。その後 773 K、72 h の溶体化熱処理を施し、水冷した。試験片の合金組成は蛍光 X 線分析(JEOL JSX-3220Z)を用いて測定した。

高純度 Pure Mg、Pure Y、Pure Dy 及び Pure Gd を Ar 雰囲気下において高純度グラファイト坩堝内で高周波溶解し、鉄製鋳型を用いたキャスティングにより Pure Mg 及び Mg-RE (RE: Y, Dy, Gd)合金多結晶を作製した。圧縮試験片サイズを $4 \times 4 \times 8 \text{ mm}^3$ とし、単結晶試験片と同様の機械研磨を施した。Pure Mg 圧縮試験片をガラス管に Ar 封入した後、773 K、2 h の条件で焼鈍を行った。また Mg 合金試験片をガラス管に Ar 封入した後、773 K、72 h の条件で溶体化熱処理及び焼鈍を施し、水冷した。試験片の合金組成は蛍光 X 線分析を用いて測定した。結晶粒径はいずれも 200-400 μm であった。多結晶試験片情報を Table 5-1 に示す。

圧縮試験を、Instron5584 を用いてひずみ速度 $2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で行った。試験温度は 300 K とした。試験後の表面観察は FE-SEM 及び EBSD 法を用いた。

5-3. 結果及び考察

5-3-1. 単結晶

5-3-1-1. 結果

Fig. 5-4 に各 Mg-Y 合金単結晶試験片における応力-ひずみ曲線を示す。全ての応力-ひずみ曲線において、双晶変形に伴うセレーション[108,109]が確認された。また各組成における EBSD 解析結果(Inverse Pole Figure: IPF、Pole Figure: PF 及び $\{11\bar{2}1\}$ 、 $\{10\bar{1}2\}$ トレース)を Fig. 5-5 に示す。全ての試験片において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶

の活動が確認された。ここで $\{11\bar{2}1\}$ 双晶は、界面が $\{11\bar{2}1\}$ であり、双晶領域の $[0001]$ は母相に対して $[10\bar{1}0]$ を回転軸として 34° (誤差 3° 以内)回転している領域として同定した。同様に $\{10\bar{1}2\}$ 双晶は、界面が $\{10\bar{1}2\}$ であり、双晶領域の $[0001]$ は母相に対して $[1\bar{2}10]$ を回転軸として 86° (誤差 3° 以内)回転している領域として同定した。また、母相中にその他の塑性変形機構の活動は確認されなかった。

一般的に、材料に対する負荷応力及び結晶粒界の様な材料中の欠陥に起因する応力集中の両方が変形双晶の活動に寄与すると考えられている[59,60]。いくつかの Mg 合金に関する先行研究において、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶は負荷応力のみならず各すべり変形の CRSS 差に起因する結晶粒界での応力集中によっても活動することが指摘されている[119,134,135]。また、Mg をモデルとした MD(molecular dynamics)シミュレーションより、底面すべり転位と結晶粒界の相互作用により $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動することが指摘されている[136]。これまで報告されている Mg 合金の $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の実験的研究は全て多結晶試験片を用いたものであり、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が負荷応力に起因して活動するかどうかの言及は行われていない。本研究で、結晶粒界の存在しない単結晶を用いた圧縮試験において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動したことから、結晶粒界における応力集中の寄与が無くとも $\{11\bar{2}1\}$ 双晶は活動し得ることが明らかとなった。

5-3-1-2. 考察

各双晶系の CRSS について考察する。Fig. 5-4 に示す応力-ひずみ曲線から、双晶変形に起因するセレーション[108,109]が確認することが出来る。全ての組成において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶と $\{10\bar{1}2\}$ 双晶は競合して活動しており、どちらが先行して活動したかを明らかにすることは困難である。この点を更に明らかにするためには、In-situ 観察による詳細の解明が必須であると考えられる。ここでは、初めにセレーションが発生した応力を降伏応力 σ_y 、実験において負荷した最大応力を σ_{max} とする。 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の CRSS($\tau_{\{11\bar{2}1\}}$)は、

$$S_{\{11\bar{2}1\}}\sigma_y \leq \tau_{\{11\bar{2}1\}} \leq S_{\{11\bar{2}1\}}\sigma_{max} \quad (5-6)$$

の条件を満たす。また同様に、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS($\tau_{\{10\bar{1}2\}}$)は、

$$S_{\{10\bar{1}2\}}\sigma_y \leq \tau_{\{10\bar{1}2\}} \leq S_{\{10\bar{1}2\}}\sigma_{max} \quad (5-7)$$

の条件を満たす。Fig. 5-6 に Eq. (5-6)及び Eq. (5-7)から求めた各組成における $\tau_{\{11\bar{2}1\}}$ 及び $\tau_{\{10\bar{1}2\}}$ の範囲を示す。また、併せて $\tau_{\{10\bar{1}2\}}$ 及び底面すべりの CRSS(τ_{Basal})の報告値を

Fig. 5-6(a)に示す[67,68]。Mg-1.9at.%Y 以上の高濃度 Y 添加材を用いた本研究における圧縮試験において、全ての組成で $S_{\{11\bar{2}1\}}\sigma_{max}$ は $S_{\{10\bar{1}2\}}\sigma_y$ を下回っていた。この結果は、高濃度 Mg-Y 合金において $\tau_{\{11\bar{2}1\}}$ が $\tau_{\{10\bar{1}2\}}$ を下回することを示唆している。Stanford ら[102]は Mg-5wt.%Y(Mg-1.4at.%Y)及び Mg-10wt.%Y (Mg-2.9at.%Y)多結晶を用いた圧縮試験から、高濃度 Mg-Y 合金でのみ $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動することを報告している。またその結果から、Mg-5wt.%Y では $\tau_{\{11\bar{2}1\}} > \tau_{\{10\bar{1}2\}}$ であるが Mg-10wt.%Y においては $\tau_{\{11\bar{2}1\}} < \tau_{\{10\bar{1}2\}}$ となることを予想している。本結果は Stanford らの予想を裏付けるものである。

ここで、主たる双晶変形機構が $\{10\bar{1}2\}$ 双晶から $\{11\bar{2}1\}$ 双晶へと遷移する Y 濃度域(以降、遷移 Y 濃度)を考察する。ここでは、ある圧縮応力軸において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶と競合して活動する双晶変形機構として $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみを仮定する。Eq. (5-3)より、

$$\tau_{\{11\bar{2}1\}} < S_r \tau_{\{10\bar{1}2\}} \quad (5-8)$$

の条件において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が主たる双晶変形機構として活動する。 S_r は Fig. 5-1(f)及び Fig. 5-2 に示す通り圧縮応力軸に依存する。 $\tau_{\{11\bar{2}1\}}$ と $S_r \tau_{\{10\bar{1}2\}}$ の各 Y 濃度における大小関係を比較するため、Fig. 5-6(b)に $S_{\{11\bar{2}1\}}\sigma_y \leq \tau_{\{11\bar{2}1\}} \leq S_{\{11\bar{2}1\}}\sigma_{max}$ 及び各 S_r における $S_r \tau_{\{10\bar{1}2\}}$ の Y 濃度依存性を示す。ここでは S_r として、本研究の圧縮応力軸における値($S_r = 0.42, 0.49, 0.75$)を選択し示す。Fig. 5-6(b)において、 $\tau_{\{11\bar{2}1\}} < S_r \tau_{\{10\bar{1}2\}}$ である Y 組成域では $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が主たる双晶変形機構として活動すると考えられる。Fig. 5-2 に示す通り $[0001]$ に垂直である $[10\bar{1}0] - [11\bar{2}0]$ 大円上の圧縮応力軸における S_r の最大値は $S_r = 0.75$ ($\theta = 30^\circ$, $[11\bar{2}0]$ 圧縮)である。Mg-1.9at.%Y における $\tau_{\{11\bar{2}1\}}$ の最小値は $S_r = 0.75$ の曲線よりわずかにしたにあり、このことは Mg-1.9at.%Y を用いた $S_r = 0.75$ における圧縮試験で $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動が確認されたこと、また、セレーション発生が $\{11\bar{2}1\}$ 双晶活動に伴うことを仮定すると矛盾が無い。これが低濃度 Mg-Y 合金多結晶においては $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみが活動する一方で高濃度 Mg-Y 合金多結晶においては $\{11\bar{2}1\}$ 双晶及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が競合して活動する理由であると結論付ける。Fig. 5-6(b)より、 $\phi = 90^\circ$ である $[10\bar{1}0] - [11\bar{2}0]$ 大円上の圧縮応力軸($0.42 \leq S_r \leq 0.75$)においては Mg-2.0at.%Y 近傍に遷移 Y 濃度があり、応力軸による遷移 Y 濃度の変化はごくわずかとであると予想される。この遷移 Y 濃度は、Mg-Y 合金多結晶を用いた先行研究において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動した(Mg-2.6at.%Y[101]、Mg-2.9at.%Y[102])及び活動しなかった(Mg-1.4at.%Y[102])として報告されている Y 濃度とよく整合する。また、低濃度 Mg-Y

合金単結晶を用いた圧縮試験において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動せず $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみが活動したことも矛盾しない[68]。

圧縮応力軸を $[0001]$ に近づける、すなわち ϕ を 90° より小さくすることで S_r は上昇する一方で(Fig. 5-1(f))、CRSS の小さな底面すべりの Schmid factor もまた上昇する(Fig. 5-1(c))。底面すべりに先立って $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動するためには、Eq. (5-4)より

$$\tau_{\{11\bar{2}1\}}/\tau_{Basal} < S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{Basal} \quad (5-9)$$

を満たす必要がある。Fig. 5-6(a)により、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動した Mg-1.9at.%Y より高濃度の Mg-Y 合金においては $\tau_{\{11\bar{2}1\}}/\tau_{Basal}$ がおおよそ2以下と予想される。したがって、Eq. (5-9)より高濃度 Mg-Y 合金においては $S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{Basal} < 2$ の応力軸において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動すると予想される。Fig. 5-1(d)より、 $75^\circ < \phi < 80^\circ$ の範囲において $S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{Basal} = 2$ となる。したがって、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動し得る Y 濃度においては、おおよそ $\phi > 80^\circ$ の圧縮応力軸で底面すべりに先立ち $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動すると予想される。

また、上述の通り、各試験片において非底面すべりの活動は確認されなかった。したがって Eq. (5-4)より、

$$\tau_{\{11\bar{2}1\}}/\tau_{Non-basal} < S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{Non-basal} \quad (5-10)$$

の条件を満たしている予想される。ここで $\tau_{non-basal}$ は非底面すべりの CRSS を、 $S_{non-basal}$ は非底面すべりの Schmid factor を意味する。Fig. 5-7 に $[0001]$ に垂直($\phi = 90^\circ$)である $[10\bar{1}0] - [11\bar{2}0]$ 大円上の圧縮応力軸における $S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{prism}$ 及び $S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{pyram}$ を示す。ここで、 S_{prism} 及び S_{pyram} は $\{10\bar{1}0\}\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 柱面すべり及び $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}\bar{3} \rangle$ 二次錐面すべりの Schmid factor を意味する。Table 5-2 に Mg-Y 合金における柱面すべり及び二次錐面すべりの CRSS を示す[55,58,72,140]。本研究において用いた Y 濃度における非底面塑性変形機構の CRSS の報告値は無いが、Fig. 5-6 に示す $\tau_{\{11\bar{2}1\}}$ 範囲及び Fig. 5-7 に示す $S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{non-basal}$ を考慮しても、Mg-Y 合金における非底面すべりの活動に必要な負荷応力に比べ $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動に必要な負荷応力は小さく、本研究の圧縮試験において非底面すべりが活動しないことは矛盾がないと考えられる。

5-3-2. 多結晶

上述の Mg-Y 合金単結晶での結果との比較を目的として、圧縮試験後の各多結晶試験片に EBSD 解析を施し、各結晶粒の圧縮応力軸方位と活動した双晶種を同定した。負

荷圧縮ひずみは $\varepsilon_p = 2.6 - 3.9 \%$ とした。EBSD 解析は、ステップサイズ $1 \mu\text{m}$ で各多結晶試験片において最低 80 個以上の結晶粒に対して行った。Table 5-3 に Pure Mg 及び各 Mg 合金多結晶における活動した双晶種及び圧縮試験により負荷した圧縮ひずみ量 ε_p を示す。

5-3-2-1. Mg-Y 合金多結晶

Table 5-3 に示す通り、Mg-0.9at.%Y 及び Mg-1.7at.%Y では $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみが、Mg-2.7at.%Y においては $\{10\bar{1}2\}$ 双晶及び $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動した。先行研究における報告[101,102]も併せ、Mg-Y 合金において、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動性は明瞭な Y 濃度依存性を示すと言える。多結晶 Mg-Y 合金圧縮試験から推定される遷移 Y 濃度は、単結晶 Mg-Y 合金圧縮試験から推定された遷移 Y 濃度と概ね矛盾しない。

Fig. 5-8(a)に Mg-2.7at.%Y の EBSD 解析結果を示す。Fig. 5-8 の EBSD 解析結果において、左の図は IPF、中央の図は $\{11\bar{2}1\}$ 双晶界面を黒線で表示したもの、右の図は $\{10\bar{1}2\}$ 双晶界面を黒色線で表示したものである。また、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶界面及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶界面以外の界面は灰色線で示されている。IPF 中に、各結晶粒における母相の Lattice image を示す。EBSD 解析より、圧縮応力軸が比較的 $[11\bar{2}0]$ に近い結晶粒において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動が多く確認された。また、Table 5-3 に示す以外の双晶系の活動は EBSD 解析から確認されなかった。上述の通り、Mg 多結晶の変形においては負荷応力のみならず結晶粒界における応力集中もまた変形双晶の核生成に寄与するが、Mg-Y 合金単結晶及び多結晶における $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動性は同様の合金組成依存性を示すことが推測される。

5-3-2-2. Mg-RE 合金多結晶

Table 5-3 に示す通り、Mg-Dy 合金及び Mg-Gd 合金においても、低濃度合金では $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみが、高濃度合金では $\{10\bar{1}2\}$ 双晶及び $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動した。したがって、Mg-Dy 合金及び Mg-Gd 合金においても、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動性は合金組成に依存すると言える。Figs. 5-8(b)(c)(d)に $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動した Mg-4.0at.%Dy 及び Mg-(2.7, 3.7)at.%Gd 固溶体多結晶における圧縮試験後の典型的な EBSD 解析結果を示す。Fig. 5-8 に示す各組成における観察領域には、 $[11\bar{2}0]$ から 3° 以内の圧縮応力軸を有する結晶粒が含まれている。Mg-Y 合金と同様に、Mg-Dy 合金及び Mg-Gd 合金においても圧縮

応力軸が比較的 $[11\bar{2}0]$ に近い結晶粒で $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動が多く確認された。また、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶などのその他の双晶系の活動は EBSD 解析から確認されなかった。

Fig. 5-9 に Pure Mg 及び各 Mg 合金多結晶における 0.2%流動応力($\sigma_{0.2}$)の合金組成依存性を示す。Mg-Y、Mg-Dy 及び Mg-Gd 合金多結晶における 0.2%流動応力 $\sigma_{0.2}$ の合金組成依存性は同程度であった。Mg-Y 及び Mg-Gd 合金多結晶の 0.2%流動応力 $\sigma_{0.2}$ の合金組成依存性が同程度であることは先行研究においても報告されている[137-139]。塑性変形初期である 0.2%流動応力 $\sigma_{0.2}$ は CRSS が小さい塑性変形機構の CRSS に依存する。低濃度 Mg-Y 合金においては CRSS が小さい底面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が塑性変形初期に活動し、加えて Fig. 5-6(a)に示す通り、高濃度 Mg-Y 合金においては $\{11\bar{2}1\}$ 双晶もまた塑性変形初期に活動し得る。Mg-Y、Mg-Dy 及び Mg-Gd 合金において τ_{Basal} 、 $\tau_{\{10\bar{1}2\}}$ 及び $\tau_{\{11\bar{2}1\}}$ の合金組成依存性が同程度であれば、0.2%流動応力 $\sigma_{0.2}$ の合金組成依存性もまた同程度であることが予想される。第 2 章にある通り、Mg-Y 固溶体合金における底面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶に対する大きな固溶強化を示す。また、Mg-Y 合金及び Mg-Dy 合金における底面すべり CRSS の合金組成依存性は同程度であることが報告されている[67]。したがって、Mg-Y 合金において示されたように Y 濃度の増加に伴い τ_{Basal} や $\tau_{\{10\bar{1}2\}}$ が大きくなり $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の相対的な活動性が上がるという傾向が、Mg-Dy 及び Mg-Gd 合金でも同様に示されると推測される。これは、Table 5-3 に示すように Mg-Y、Mg-Dy 及び Mg-Gd 合金において主たる双晶変形機構が遷移する濃度が存在していることとも矛盾しない。

$\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみが活動した Mg-0.9at.%Y 合金多結晶と、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶及び $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動した Mg-2.7at.%Y、Mg-4.0at.%Dy、Mg-2.7at.%Gd 及び Mg-3.7at.%Gd 合金多結晶の各結晶粒で活動した双晶種と圧縮応力軸の関係を EBSD 解析から求めた結果を Fig. 5-10 に示す。これまで述べてきたように、一般的な Mg 合金において最も活動しやすい双晶変形機構は $\{10\bar{1}2\}$ 双晶である。Mg-Y 合金においては合金組成の増加に伴い $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の相対的な活動性が上がり、主たる双晶変形機構が遷移する。また Mg-Y 合金と同様に、Mg-Dy 合金及び Mg-Gd 合金においても合金組成の増加に伴い $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の相対的な活動性が上がることが推測される。ここでは、主たる双晶変形機構の遷移を合金組成及び応力軸の観点から議論するために、活動する塑性変形機構を $\{11\bar{2}1\}$ 双晶及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみに限定して議論を行う。合金組成は $\{11\bar{2}1\}$ 双晶及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS を、応力軸はそれらの Schmid factor を変化させるため、Eq. (5-5)より $\{10\bar{1}2\}$ 双

晶に対する $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の相対的な活動性を議論することができる。主たる双晶変形機構の遷移を議論するために、Eq. (5-9)に基づき底面すべりが活動しない圧縮軸方位を解析する。上述の通り、おおよそ $\phi > 80^\circ$ の圧縮応力軸で底面すべりに先立ち $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動すると予想される。変形中の負荷応力は加工硬化等の影響により負荷応力が $\sigma_{0.2}$ より大きくなり得るため、ここでは $\phi > 85^\circ$ となる圧縮応力軸を有する結晶粒のみを選択して Fig. 5-10 に示す解析を行った。Fig. 5-10 における白丸及び黒丸は $\{11\bar{2}1\}$ 双晶及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶がそれぞれ単独で活動したことが観察された結晶粒の応力軸を示し、灰丸は $\{11\bar{2}1\}$ 双晶及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が共に活動したことが観察された結晶粒の応力軸を示す。 $\phi > 85^\circ$ の圧縮応力軸範囲において、Mg-0.9at.%Y では $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみが活動したためプロットは全て黒丸のみとなっている(Fig. 5-10(a))。その一方で、Mg-2.7at.%Y では $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみが活動した結晶粒と $\{10\bar{1}2\}$ 双晶及び $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が同時に活動した結晶粒が確認されており、黒丸及び灰丸のプロットが存在する(Fig. 5-10(b))。この傾向は、Mg-Y 単結晶試験の結果とよく整合する。 $\phi > 85^\circ$ の圧縮応力軸範囲において、Mg-2.7at.%Y 及び Mg-2.7at.%Gd では $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が単独で活動した結晶粒は観察されなかった(Figs. 5-10(b)(d))。また、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶は S_r が比較的大きい(圧縮応力軸が $[11\bar{2}0]$ に近い結晶粒で活動しており、 $[10\bar{1}0]$ 付近では $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみが活動していた。その一方で、Mg-4.0at.%Dy 及び Mg-3.7at.%Gd においては S_r が比較的大きい結晶粒において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶のみの活動が確認された(Figs. 5-10(c)(e)の白丸プロット)。Mg-2.7at.%Gd(Fig. 5-10(d))に比べ、Mg-3.7at.%Gd(Fig. 5-10(e))では白丸及び灰丸で示される $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動が活発であり、その領域が低 S_r 域に拡大していることがわかる。これは、Eq. (5-5)より Gd 濃度の増加に伴い $\{11\bar{2}1\}$ 双晶と $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS 比($\tau_{\{11\bar{2}1\}}/\tau_{\{10\bar{1}2\}}$)が減少したことを示唆している。この傾向は Stanford ら[102]が予想している $\tau_{\{11\bar{2}1\}}$ 及び $\tau_{\{10\bar{1}2\}}$ の Y 濃度依存性とよく一致する。したがって、Y 添加、Dy 添加及び Gd 添加により $\{10\bar{1}2\}$ 双晶に対する $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の相対的な活動性は上昇すると言える。

5-4. 結論

Mg-Y 合金単結晶及び Mg-RE(RE: Y, Dy, Gd)合金多結晶を用いた圧縮試験を行い、各組成における $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動性を調査した。単結晶を用いた圧縮試験から、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶は負荷応力に起因して活動することがわかった。また、高濃度 Mg-Y 合金において

$\tau_{\{11\bar{2}1\}}$ が $\tau_{\{10\bar{1}2\}}$ を下回ることが明らかとなった。多結晶を用いた圧縮試験から、低濃度 Mg-Y、Mg-Dy 及び Mg-Gd 合金多結晶においては $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみが活動したが、高濃度 Mg-Y、Mg-Dy 及び Mg-Gd 合金多結晶において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶両方の活動が確認された。また Gd 濃度の増加により相対 Schmid factor(S_r)が小さい結晶粒においても $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動していることが確認された。これは Gd 濃度の増加に伴い $\tau_{\{11\bar{2}1\}}/\tau_{\{10\bar{1}2\}}$ が減少したためであると考えられる。本研究で得られた結果から、Y 添加、Dy 添加及び Gd 添加により $\{10\bar{1}2\}$ 双晶に対する $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の相対的な活動性は上昇すると考えられる。

Table 5-1. Alloying contents and stress axes of the Mg-Y single-crystal specimens. In addition, alloying contents and grain sizes of polycrystalline pure Mg Mg-Y, Mg-Dy and Mg-Gd alloys.

Single-crystal		Poly-crystal	
Content	Stress axis	Content	Grain size
Mg-1.9at.%Y	$\theta=30^\circ$	Pure Mg	200-400 μm
Mg-2.2at.%Y	$\theta=8^\circ$	Mg-(0.9, 1.7, 2.7)at.%Y	
Mg-2.5at.%Y	$\theta=0^\circ$	Mg-(0.2, 2.0, 4.0)at.%Dy	
		Mg-(0.8, 2.7, 3.7)at.%Gd	

Table 5-2. CRSS for prismatic slip and pyramidal II slip of Mg-Y alloys [55,58,72 140].

Mechanism	CRSS / MPa				
	Pure Mg	Mg-0.5at.%Y	Mg-0.8at.%Y	Mg-0.9at.%Y	Mg-1.0at.%Y
Prismatic	43.0 [72]	12.8 [Ch. 2]	22.0 [Ch. 2]	>33.5 [140]	-
Pyramidal II	65.8 [58]	-	102.8 [Ch. 2]	-	117.5 [55]

Table 5-3. The Occurred twinning mechanisms and applied strain (ε_p) on various polycrystalline Mg alloys of the present work and the previous works[101,102].

Specimen		Occurred twinning		ε_p (%)
	Content (at.%)			
Pure Mg	0.0	$\{10\bar{1}2\}$	-	3.0, 3.2
Mg-Y	0.9	$\{10\bar{1}2\}$	-	2.6, 3.0
	1.4[102]	$\{10\bar{1}2\}$	-	-
	1.7	$\{10\bar{1}2\}$	-	3.1, 3.4
	2.6[102]	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$	-
	2.7	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$	3.0, 3.1
	2.9[101]	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$	-
Mg-Dy	0.2	$\{10\bar{1}2\}$	-	2.8, 2.8, 3.0
	2.0	$\{10\bar{1}2\}$	-	2.9, 3.2
	4.0	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$	2.6, 3.9
Mg-Gd	0.8	$\{10\bar{1}2\}$	-	3.4, 3.8
	2.7	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$	2.8, 3.5
	3.7	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$	3.0, 3.8

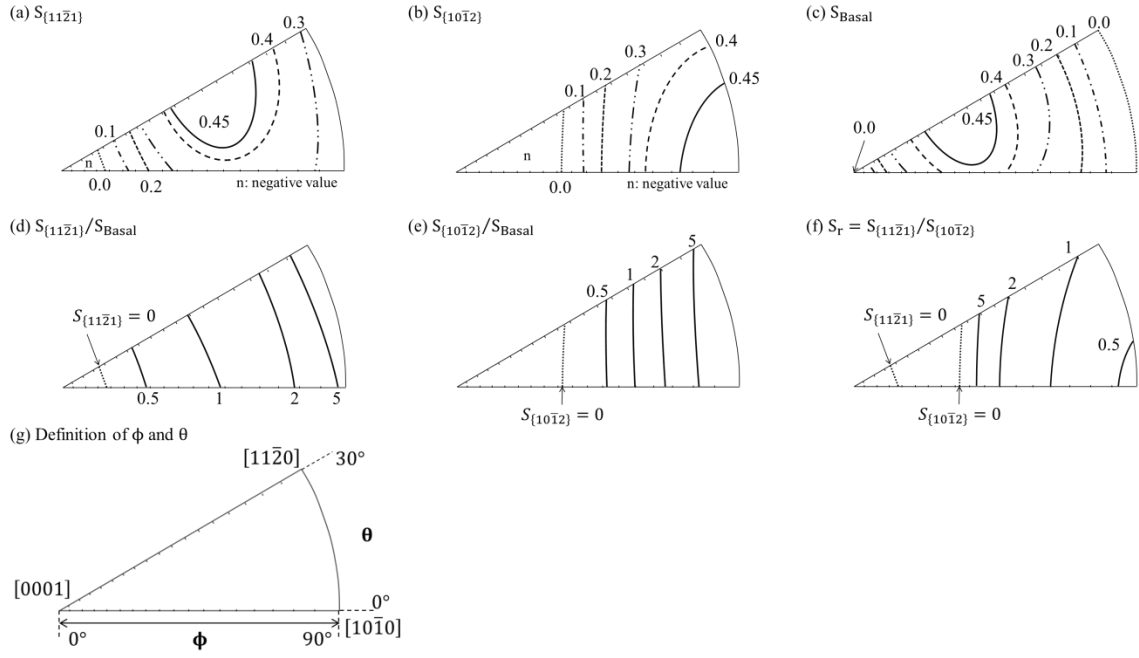


Fig. 5-1. The contour lines of (a) Schmid factor of $\{11\bar{2}1\}$ twinning ($S_{11\bar{2}1}$), (b) basal slip (S_{Basal}), (c) $\{10\bar{1}2\}$ twinning ($S_{10\bar{1}2}$), (d) $S_{11\bar{2}1}/S_{Basal}$, (e) $S_{10\bar{1}2}/S_{Basal}$ and (f) $S_r = S_{11\bar{2}1}/S_{10\bar{1}2}$ on the standard stereographic triangles, and (g) a definition of ϕ and θ .

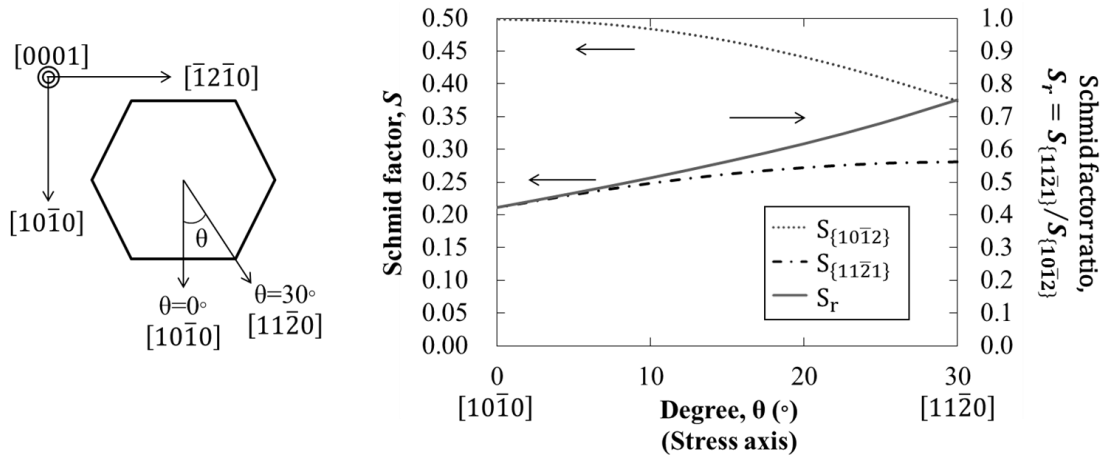


Fig. 5-2. $S_{11\bar{2}1}$, $S_{10\bar{1}2}$ and $S_r = S_{11\bar{2}1}/S_{10\bar{1}2}$ as a function of the compressive stress axis on the $[10\bar{1}0]$ - $[11\bar{2}0]$ great circle.

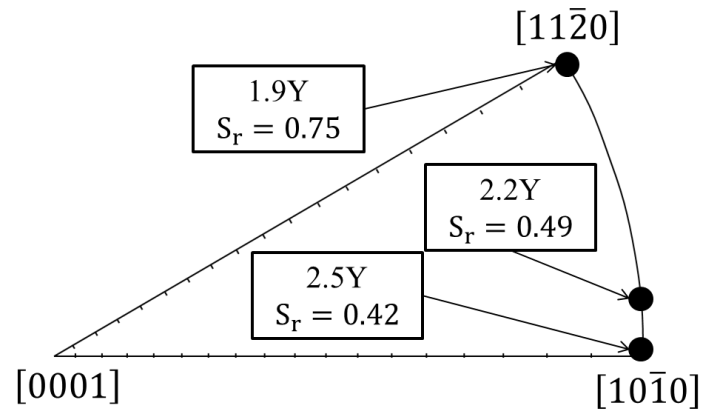


Fig. 5-3. The compressive stress axis and S_r of each Mg-Y single-crystal specimen.

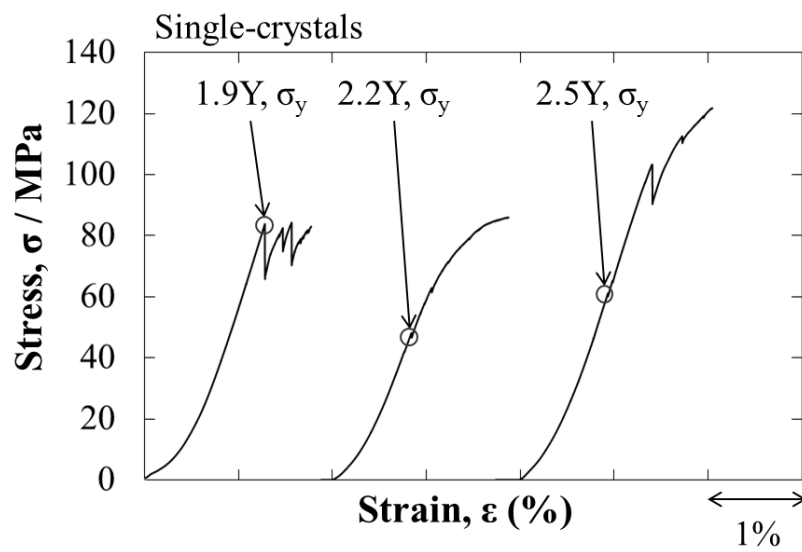


Fig. 5-4. The stress-strain curves of various single-crystal specimens. σ_y indicates yield stress.

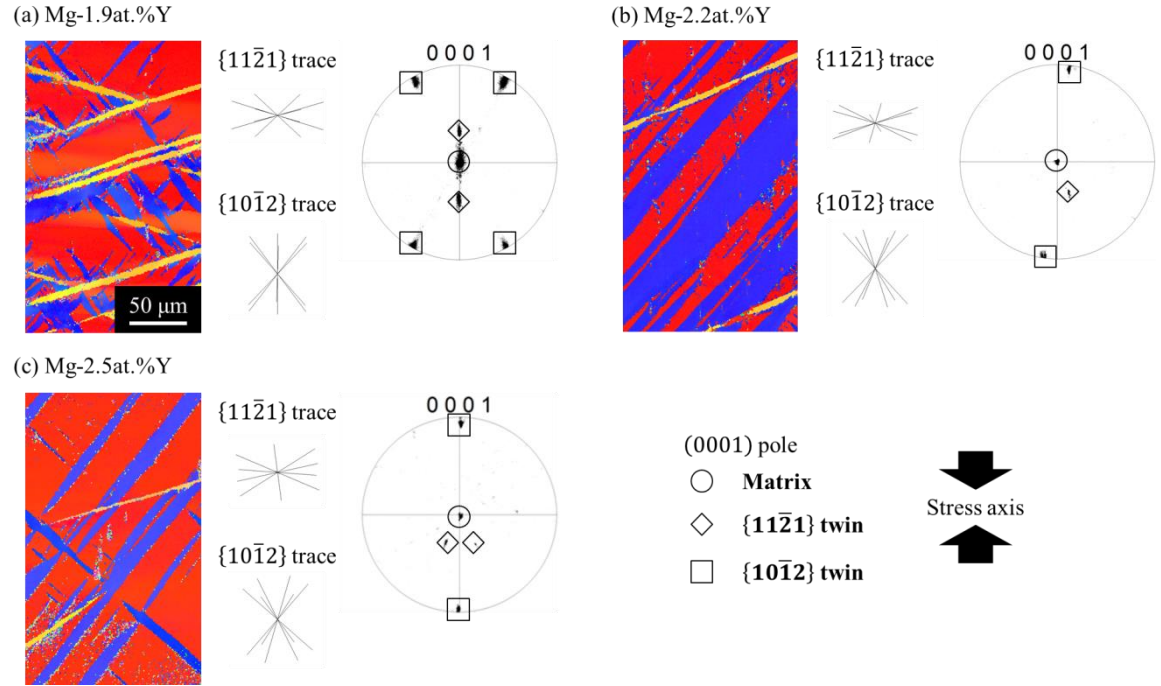


Fig. 5-5. The inverse pole figure, the plane trace of $\{11\bar{2}1\}$ and $\{10\bar{1}2\}$ and the (0001) pole figure of each Mg-Y single-crystal specimen after testing.

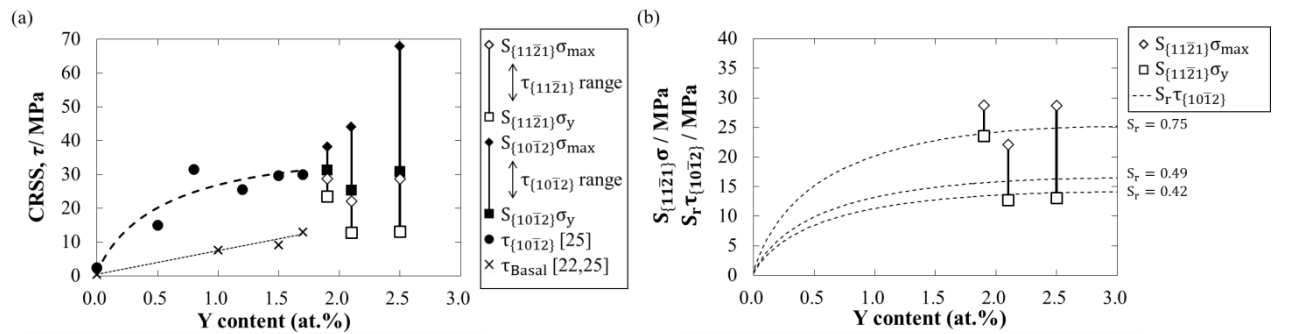


Fig. 5-6. (a) The CRSS for $\{11\bar{2}1\}$ twinning expressed as $S_{\{11\bar{2}1\}}\sigma_y \leq \tau_{\{11\bar{2}1\}} \leq S_{\{11\bar{2}1\}}\sigma_{max}$ and $\{10\bar{1}2\}$ twinning $\tau_{\{10\bar{1}2\}}$ or $S_{\{10\bar{1}2\}}\sigma_y \leq \tau_{\{10\bar{1}2\}} \leq S_{\{10\bar{1}2\}}\sigma_{max}$ as a function of Y content. (b) A comparison between $S_{\{11\bar{2}1\}}\sigma_y \leq \tau_{\{11\bar{2}1\}} \leq S_{\{11\bar{2}1\}}\sigma_{max}$ and $S_r\tau_{\{10\bar{1}2\}}$.

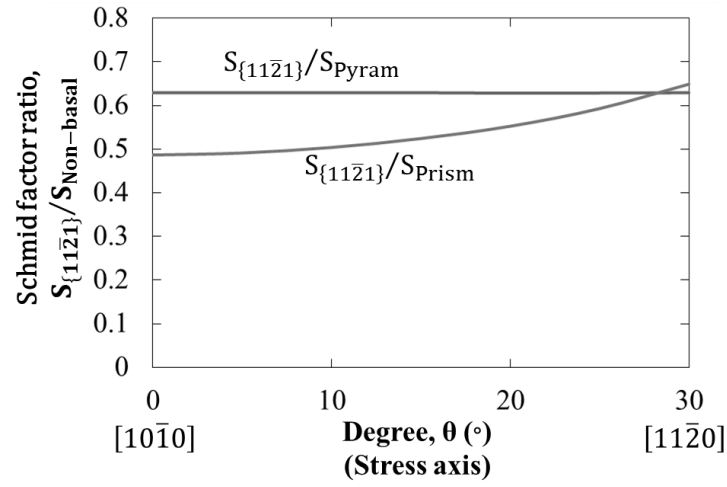


Fig. 5-7. $S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{Prism}$ and $S_{\{11\bar{2}1\}}/S_{Pyram}$ as a function of the compressive stress axis on the $[10\bar{1}0]$ - $[11\bar{2}0]$ great circle.

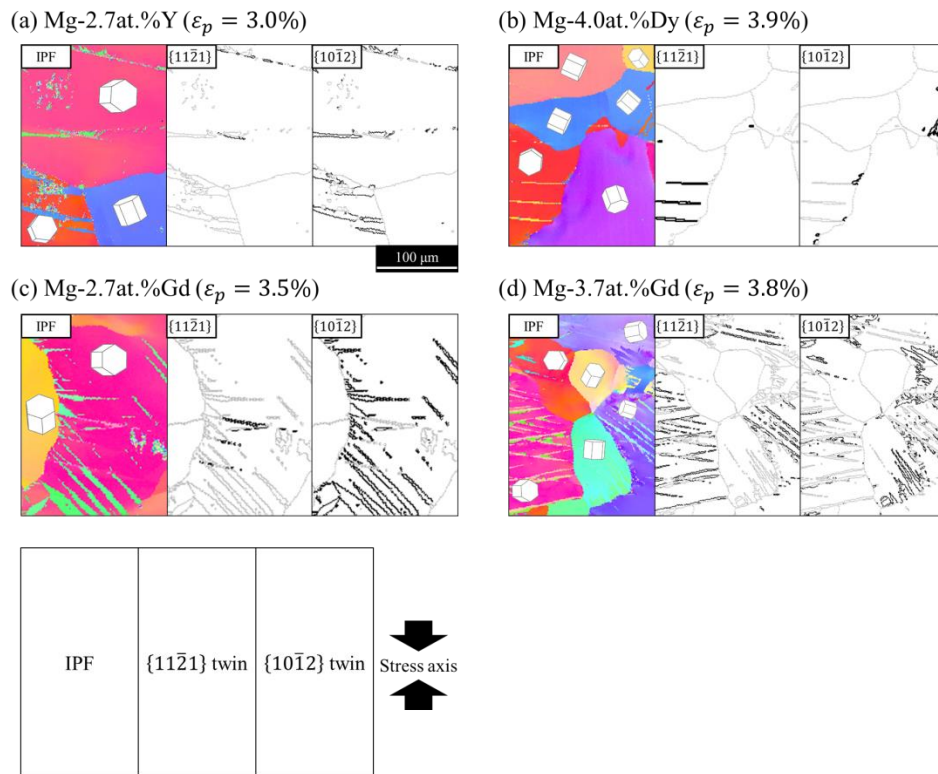


Fig. 5-8. The IPF of polycrystalline (a) Mg-2.7at.%Y, (b) Mg-4.0at.%Dy, (c) Mg-2.7at.%Gd and (d) Mg-3.7at.%Gd after the compression tests. The thick black boundaries in center and right figures indicate the boundaries of $\{11\bar{2}1\}$ twin and $\{10\bar{1}2\}$ twin.

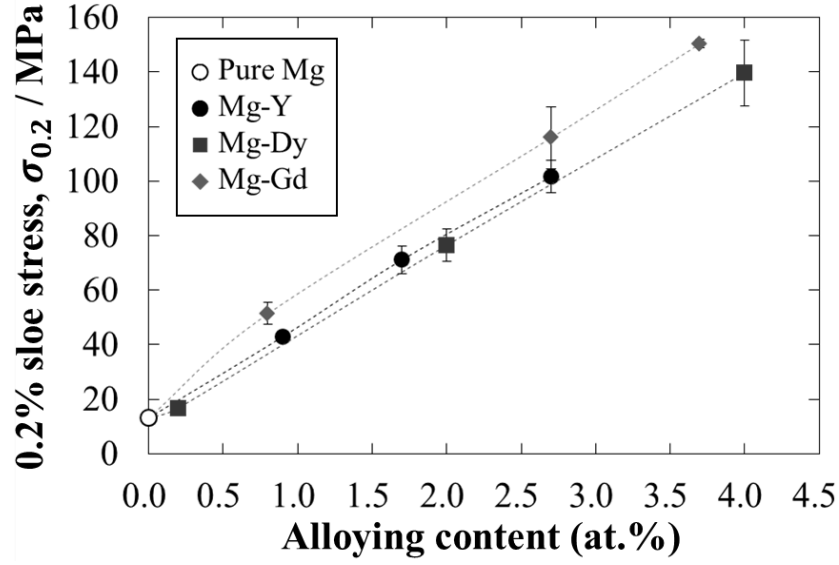


Fig. 5-9. 0.2% flow stress of pure Mg and various polycrystalline Mg alloys.

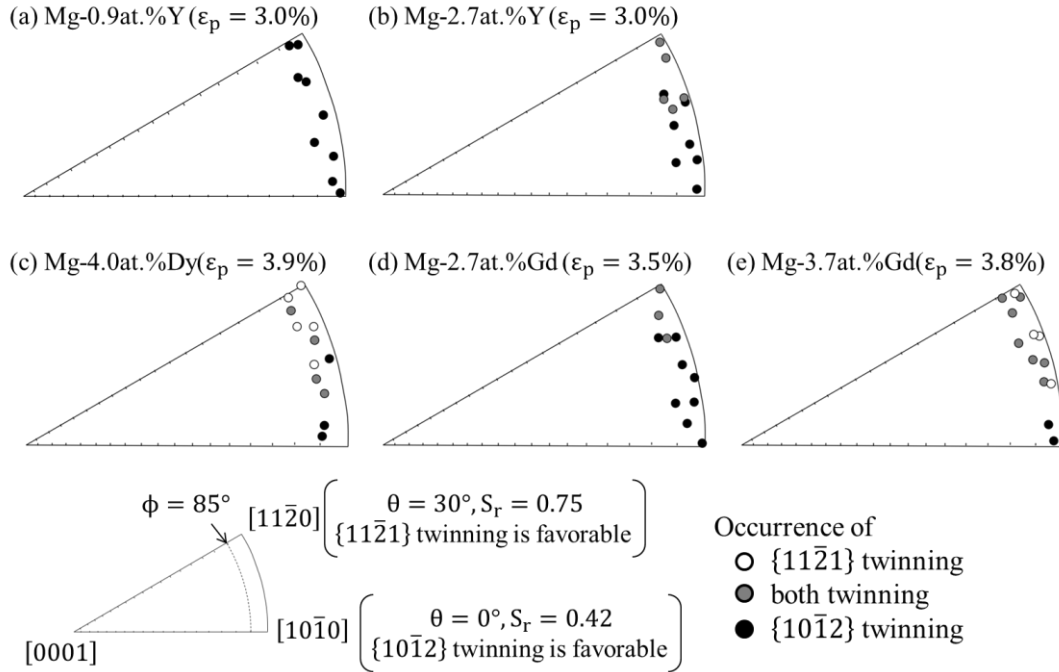


Fig. 5-10. The stress axes of each grain with the information of occurred twinning in polycrystalline (a) Mg-2.7at.%Y, (b) Mg-4.0at.%Dy, (c) Mg-2.7at.%Gd and (d) Mg-3.7at.%Gd on the standard stereographic triangles.

第 6 章. Mg 合金における双晶擬弾性効果 I - Mg-Y 合金単結晶

6-1. 緒言

これまで述べてきた通り、Mg-Y 合金は軽量高比強度材料として非常に優れた機械的性質を有している。本章では、Mg-Y 合金単結晶において見出された双晶擬弾性効果について議論する。双晶擬弾性とは、双晶の拡張(Twinning)及び収縮(Detwinning)により、除荷時にひずみが回復する現象である。成田らは、Cu-Ge 合金(FCC 構造)単結晶を用いた機械試験から双晶擬弾性によるひずみ回復現象を報告している[44]。成田等の先行研究において、双晶変形に起因する弾性ひずみエネルギー及び双晶界面エネルギーが双晶擬弾性の駆動力となることが指摘されている。金属間化合物においても双晶擬弾性が確認されている。安田らは Fe_3Ga (D_{03} 構造)における双晶擬弾性に因るひずみ回復現象の温度依存性を調査しており、変形温度を低下させることに因り双晶擬弾性によるひずみ回復量が増加することを報告している[45]。双晶擬弾性は双晶変形に起因するものであるため、そのひずみ回復量を増加させるためにはすべり変形に因る転位運動を制する必要がある。これは Ti-Ni 合金に代表される応力誘起マルテンサイト変態に起因する超弾性効果と同様である。そのため、 Fe_3Ga において変形温度を低下させることで転位運動が抑制され、双晶擬弾性によるひずみ回復量が増加すると安田らは指摘している。

これまで様々な先行研究が Mg 合金における双晶擬弾性効果を報告してきた[46-54]。Cáceres ら[46]は AZ91 で、Lou ら[47]及び小池ら[48]は AZ31 で、塩澤ら[49]は AZ61 及び AZ80 で、Mokdad ら[50]は ZEK100 で、Wu ら[51]は ZK60 で、Patel ら[52]は AM60 で、Gharghouri ら[53]は Mg-Al 固溶体合金で、Mann ら[54]は Pure Mg 及び Mg-Zn 固溶体合金において双晶擬弾性によるひずみ回復を確認している。このことから、双晶擬弾性は非常に多種多様の Mg 合金において確認し得る現象であると言える。しかし、それらのひずみ回復量はおよそ 0.1-0.2%程度の非常にわずかなものであり、実用的な超弾性合金として利用することは困難である。明瞭なひずみ回復を示す Mg 合金として、Sc をおよそ 20at.%程度添加した BCC 型 Mg-Sc 超弾性合金がある[18]。超弾性 Mg-Sc 合金は 123 K 以下という低温で最大 4.4 %のひずみ回復を示す。そのひずみ回復は BCC 相(β -Sc)の応力誘起マルテンサイト変態に起因するものである。種々の超弾性合金の比重を Fig. 1-4 に示す[18,24-43]。Mg 基合金は、これまで超弾性合金として多くの研究がなされている β -Ti 基、Ti-Ni 基、Cu 基等に比べ非常に比重が小さ

く、軽量超弾性合金としての展望が期待される。しかし、Mg-Scにおけるひずみ回復現象は低温のみで生じ、173 K 以上におけるひずみ回復量は著しく減少し、除荷時にほとんどひずみが回復しなくなる。また Sc は非常に高価な元素であり、Sc を多量含有する合金は工業的に実用が困難である。

本研究において、Mg に Y を 1.5-2.0at.% 添加した合金の単結晶において、常温における双晶擬弾性に因るひずみ回復量が先行研究における報告値の 10 倍程度となる双晶擬弾性 Mg-Y 合金を見出した。Mg-Y 合金における Detwinning 挙動は、2010 年に佐藤[141]及び 2013 年に著者[142]が Mg-Y 合金多結晶を用いた In-situ 四点曲げ試験で報告している。また上記報告と同様の結晶方位を有する Pure Mg 単結晶を用いた In-situ 四点曲げ試験[143]の結果より、Detwinning 挙動は Y 濃度に大きく依存すると考えられる。本章では、Mg-Y 合金単結晶における双晶擬弾性に因るひずみ回復現象の温度依存性及び応力軸依存性を調査し、Mg 合金における双晶擬弾性効果の機構を考察した。

6-2. 実験方法

Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶インゴットを Bridgman 法により作製した。作製した単結晶インゴットにエメリー紙及びコロイダルシリカ(粒径 0.04 μm)を用いて機械研磨を施した。FE-SEM 及び EBSD 法を用いて結晶方位解析を行い、目標とする圧縮応力軸を有する単結晶圧縮試験片を作製した。本章では $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の Twinning-Detwinning による双晶擬弾性を研究することを目的としている。そのため、その他塑性変形機構の活動を抑制する必要がある。第 2 章で示した通り、Mg 合金において最も CRSS が低い塑性変形機構は底面すべりである。また、双晶変形はすべり変形と異なりせん断方向が幾何学的に限定されており、軸比 $c/a < \sqrt{3}$ である HCP 金属においては $[0001]$ に沿った引張応力、または $[0001]$ に垂直な圧縮応力により $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が活動する $[11\bar{9}, 120]$ 。これらの理由に因り、底面すべりの活動を抑制し且つ $\{10\bar{1}2\}$ 双晶を活動させるために、 $[0001]$ に垂直な圧縮応力軸、つまり標準ステレオ三角形の大円上にある圧縮応力軸を選択した。Table 6-1 及び Fig. 6-1 に各組成における圧縮応力軸の情報を記す。ここで、 θ は標準ステレオ三角形の大円上の圧縮応力軸と $[10\bar{1}0]$ との角度である。圧縮試験片のサイズは $4 \times 4 \times 8 \text{ mm}^3$ とした。全ての単結晶試験片をガラス管へ Ar 封入した後、サイクル焼鈍(373 K- 423 K、1 サイクルあたり 4 h、18 サイクル)を施した。その後 Mg-Y 合金単結晶試験片に対して 773 K、72 h の溶体化熱処理を施し、

水冷をした。試験片の合金組成は蛍光 X 線分析(JEOL JSX-3220Z)を用いて測定した。Mg 合金単結晶の擬弾性挙動を観察するために、圧縮試験による負荷及びそれに続く除荷試験を、Instron 5584 を用いてひずみ速度 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で行った。試験温度は 300 K とした。試験後の表面観察は光学顕微鏡、FE-SEM 及び EBSD を用いて行った。

6-3. 結果及び考察

6-3-1. 負荷-除荷圧縮試験

Fig. 6-2(a-i)に各単結晶試験片における負荷除荷圧縮試験により得られた応力-ひずみ曲線を示す。全ての応力-ひずみ曲線で、双晶形成に起因するセレーションが観察された。また、各試験片において、Twinning-Detwinning に起因すると推測されるひずみ回復が確認された。また、Table 6-2 に各試験片において試験後の EBSD 解析に因り活動した双晶種を示す。全ての試験片において、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動が確認された。また、第 5 章で示した通り、高濃度 Mg-Y 合金においては $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動が確認された。Mg-1.7at.%における $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動量は極めて少なかった。

Fig. 6-3 にひずみ回復を伴う応力-ひずみ曲線の模式図を示す。ひずみ回復量を ε_a 、除荷後に残量した塑性ひずみ量を ε_p 、負荷した総ひずみ量を $\varepsilon_t = \varepsilon_a + \varepsilon_p$ とする。Fig. 6-4 に、Mg-1.5at.%Y における ε_a と ε_t の関係を示す。低ひずみにおいて、 ε_t の増加に伴い ε_a は増加し、またおおよそ $\varepsilon_t > 2.0$ において ε_a は一定の値を示した。本研究では、 $2.0 < \varepsilon_t < 3.5$ におけるひずみ回復量を ε_a として扱う。Fig. 6-5 に ε_a の Y 濃度及び応力軸依存性を示す。 $[10\bar{1}0](\theta = 0^\circ)$ 圧縮では、Mg-1.7at.%Y 以下の Y 濃度において、Y 濃度の増加に伴い ε_a は増加した。その一方で、Mg-1.7at.%Y 以上の Y 濃度において、Y 濃度の増加に伴い ε_a は減少した。また、圧縮軸を $[11\bar{2}0](\theta = 30^\circ)$ とした試験片における ε_a はその他の応力軸の ε_a に比べ小さな値を示した。

6-3-2. $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の Twinning-Detwinning

Mg-Y 合金における双晶擬弾性効果を理解するために、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の Twinning-Detwinning 機構についてを考察する。双晶擬弾性に関する研究として、FCC 構造を有する Cu-Ge を用いた成田らの研究がある[44]。成田らは、Detwinning、つまり除荷により双晶界面が可逆的に移動するための駆動力として「変形双晶導入に起因する弾性ひずみエネルギー」及び「双晶界面エネルギー」を指摘している。本研究では、

前者の弾性ひずみエネルギーに焦点をあて、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の Twinning-Detwinning 機構を考察する。

Fig. 6-6 に示すように、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶には 6 種類のせん断面・せん断方向のバリエントが存在する。ここで、母相中に活動したある $\{10\bar{1}2\}$ 双晶(ET1)が、他のバリエントである $\{10\bar{1}2\}$ 双晶(ET2)界面によりトラップされる状況を考える(Fig. 6-7(a))。この状況は、試験後の各試験片表面の EBSD 観察から確認されており、その典型例(Mg-1.5at.%Y, $\theta = 0^\circ$)を Fig. 6-8 に示す。HCP 構造は 6 回対称性を有しているため、二種類の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶から成るペアの位置関係は Fig. 6-7(b)に示す三種類のみとなる。 $[0001]$ を回転軸とした 60° 、 120° 、 180° 回転により二種類の $\{10\bar{1}2\}$ が一致する関係をそれぞれ ortho ペア、meta ペア、para ペアとする。ここで、 $[10\bar{1}0](\theta = 0^\circ)$ 及び $[11\bar{2}0](\theta = 30^\circ)$ 圧縮における六種類の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の Schmid factor を Table 6-3 に示す。Table 6-3 に示す各 Schmid factor より、 $[10\bar{1}0](\theta = 0^\circ)$ 圧縮においては para ペアの $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が容易に活動し、 $[11\bar{2}0](\theta = 30^\circ)$ 圧縮においては ortho ペア、meta ペア及び para ペアの全てをとり得る。Fig. 6-8 に示す Mg-1.5at.%Y の $[10\bar{1}0]$ 圧縮試験後の EBSD 解析より、para ペアの $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動が確認された。ET1 の活動はせん断ひずみ導入するため、ET2 界面で ET1 がトラップされた際に ET2 内部にひずみの incompatibility に起因する弾性ひずみが生じる。この弾性ひずみに起因するエネルギーが、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の Detwinning の駆動力となると考えられる。

上記弾性ひずみが ET2 内部における塑性変形機構の活動に因り緩和された場合、Detwinning の駆動力が減少し、結果として Detwinning が生じ難くなる。ここで、ET2 内部における塑性変形機構の活動に因る弾性ひずみの緩和について考察する。なおここでは、弾性ひずみ緩和のために活動する塑性変形機構として、最も CRSS の小さい底面すべりのみを選択した。先行研究において、二種類の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の接触点近傍の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部で底面すべりの活動が確認されている[143]。Livingston らは双結晶の結晶粒界におけるひずみ整合性に関する研究を報告している[144]。Fig. 6-9 に示す座標系を考えた場合、隣接する二つの結晶粒内で発生した塑性変形機構が結晶粒界に与えるひずみの内 ε_{xx} 、 ε_{yy} 、 γ_{xy} が緩和されることでひずみの compatibility が良くなると彼らは指摘している。この手法に基づき双晶界面におけるひずみ緩和の解析を行った。 $[10\bar{1}0]$ 圧縮により活動する ET1 と ET2 の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の para ペアを考える。Fig. 6-10 の x-y-z 座標系において、ET1 が与えるひずみは

$$\varepsilon_{ET1} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \varepsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.000 & 0.000 & 0.065 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.065 & 0.000 & 0.000 \end{pmatrix}$$

となる。上記ひずみ成分を ET2 界面上の x' - y' - z' 座標系に変換したものを ε'_{ET1} とすると、

$$\varepsilon'_{ET1} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{x'x'} & \gamma_{x'y'} & \gamma_{x'z'} \\ \gamma_{y'x'} & \varepsilon_{y'y'} & \gamma_{y'z'} \\ \gamma_{z'x'} & \gamma_{z'y'} & \varepsilon_{z'z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.009 & 0.000 & 0.064 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.064 & 0.000 & -0.009 \end{pmatrix}$$

となる。本研究では界面でのひずみ緩和のために活動する塑性変形機構として双晶内部での底面すべりを想定した。底面すべりは三種類のバリエーション(Ba1: (0001)[11 $\bar{2}$ 0]、Ba2: (0001)[1 $\bar{2}$ 10]、Ba3: (0001)[2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0])が存在するが、独立したひずみ成分を与えるものは二種類に限られる。そのため、二種類の底面すべりの活動をから与えられるひずみ成分を計算に用いた。ET2 内部で活動した二種類(Ba1 および Ba3)の底面すべりが与えられるひずみ成分は x' - y' - z' 座標系上で

$$\varepsilon'_{Ba1} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{x'x'} & \gamma_{x'y'} & \gamma_{x'z'} \\ \gamma_{y'x'} & \varepsilon_{y'y'} & \gamma_{y'z'} \\ \gamma_{z'x'} & \gamma_{z'y'} & \varepsilon_{z'z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.864 & 0.341 & 0.060 \\ 0.341 & 0.000 & 0.366 \\ 0.060 & 0.366 & -0.864 \end{pmatrix}$$

$$\varepsilon'_{Ba3} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{x'x'} & \gamma_{x'y'} & \gamma_{x'z'} \\ \gamma_{y'x'} & \varepsilon_{y'y'} & \gamma_{y'z'} \\ \gamma_{z'x'} & \gamma_{z'y'} & \varepsilon_{z'z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.000 & -0.682 & 0.000 \\ -0.682 & 0.000 & -0.731 \\ 0.000 & -0.731 & 0.000 \end{pmatrix}$$

となる。Livingston らが指摘する通り、双晶界面を挟む二つの粒での ε_{xx} 、 ε_{yy} 、 γ_{xy} が一致しているほど双晶界面でのひずみ整合性が良く余剰な弾性ひずみエネルギーが発生しないため双晶が安定化すると考えられる。そのため、

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{x'x'} \\ \varepsilon_{y'y'} \\ \gamma_{x'y'} \end{pmatrix}_{ET1} - \left[\alpha \begin{pmatrix} \varepsilon_{x'x'} \\ \varepsilon_{y'y'} \\ \gamma_{x'y'} \end{pmatrix}_{Ba1} + \beta \begin{pmatrix} \varepsilon_{x'x'} \\ \varepsilon_{y'y'} \\ \gamma_{x'y'} \end{pmatrix}_{Ba3} \right] = \begin{pmatrix} \Delta\varepsilon_{x'x'} \\ \Delta\varepsilon_{y'y'} \\ \Delta\gamma_{x'y'} \end{pmatrix}$$

を考えた際に界面における弾性ひずみエネルギー W が最小となる α および β を求めるこ

とで双晶の安定性を評価することが出来る。ここで、界面におけるエネルギー W は

$$W = \frac{E}{2} \Delta \varepsilon_{x'x'}^2 + \frac{E}{2} \Delta \varepsilon_{y'y'}^2 + \frac{G}{2} (2\Delta \gamma_{x'y'})^2$$

と表記される。 E はヤング率、 G は剛性率であり、本研究では Pure Mg の値を用いた ($E=44.3$ GPa、 $G=16.6$ GPa[4])。para ペアの $\{10\bar{1}2\}$ 双晶では、 $\alpha = -0.023$ 、 $\beta = 0.042$ で $W_{min} = 46.5$ MJ/m³となる。双晶内部における塑性変形機構の活動による弾性ひずみの緩和が起こらない場合に生じる弾性ひずみエネルギーを W_0 と表記する。para ペアでは $W_0 = 61.0$ MJ/m³となる。そのため、ET1 が ET2 にトラップされた際に生じる弾性ひずみは、ET2 内部で二種類の底面すべりが活動することにより緩和されることがわかった。ET2 が ET1 にトラップされた場合も二つの双晶の関係は para ペアであるため同様のことが言える。同様の計算を ortho ペア及び meta ペアに対して行った結果を Table 6-4 に記す。 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部における底面すべり活動に因る弾性ひずみエネルギーの緩和率を、 $(W_{min}/W_0) \times 100$ として求めた。ortho ペア及び meta ペアにおいては、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の衝突に起因する弾性ひずみエネルギーは $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部における底面すべりにより全て緩和されることが明らかとなった。また、para ペアにおいて蓄積される弾性ひずみエネルギーが ortho ペア及び meta ペアに比べ大きく、選択的に para ペアである $\{10\bar{1}2\}$ 双晶を衝突させることが双晶擬弾性によるひずみ回復量 ε_a を増大させるために重要であるという示唆が得られた。また、この結果は para ペアである $\{10\bar{1}2\}$ 双晶組が優先的に活動する $[10\bar{1}0]$ 圧縮においてひずみ回復量 ε_a が大きいことを強く裏付けるものである。 $[11\bar{2}0]$ 圧縮においては ortho ペア、meta ペア及び para ペアの全ての組み合わせである $\{10\bar{1}2\}$ 双晶組が活動し得るため、活動した $\{10\bar{1}2\}$ 双晶組とひずみ回復量 ε_a の関係を種々の応力軸を有する単結晶を用いて評価することで本節における理論のより詳細の理解が得られると期待される。

6-3-3. 考察

上述の通り、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部で CRSS の小さな底面すべりが活動することにより弾性ひずみが緩和され、Detwinning が生じ難くなる。第一に、ひずみ回復量 ε_a の Y 濃度依存性に関して考察する。Fig. 6-5 に示す通り、Mg-1.7at.%Y 以下の Y 濃度においては、Y 濃度の増加に伴い ε_a もまた増加する。また、第 2 章で示したように、Y 添加は底面すべり CRSS を大きく上昇させる。そのため、Y 濃度の増加に伴い、底面すべり活

動に因る弾性ひずみの緩和が起こり難くなる。そのため、Y 濃度が増加するに伴い ε_a が増加したと考えられる。一方で、Mg-1.7at.%Y より高濃度の Mg-Y 合金単結晶において、Y 濃度の増加に伴う ε_a の減少が確認された。また、Mg-1.7at.%Y より高濃度の Mg-Y 合金単結晶において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動が確認された。また Fig. 5-5 に示す試験後の試験片表面観察結果より、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶は $\{10\bar{1}2\}$ 双晶に比べ細く、且つ $\{10\bar{1}2\}$ 双晶界面にトラップされず長く拡張されていることがわかる。これらの実験結果より、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動が ε_a に影響を及ぼしていることが推定され、今後は変形状況の In-situ 観察等の解析を行い各双晶系の Detwinning 挙動、界面移動速度及び双晶内部における塑性変形による弾性ひずみ緩和を評価することで、より詳細な理解が得られると期待される。

続いて、ひずみ回復量 ε_a の応力軸方位依存性に関して考察する。Fig. 6-5 に示す通り、 $[11\bar{2}0](\theta = 30^\circ)$ 圧縮における ε_a は $[10\bar{1}0](\theta = 0^\circ)$ 圧縮における ε_a に比べ明瞭に小さい。 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部の結晶方位は母相と異なるため、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部における底面すべりの Schmid factor は 0 とならない。 $[10\bar{1}0]$ 及び $[11\bar{2}0]$ 圧縮試験において活動する $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部における底面すべりの Schmid factor($S_{B \text{ in } T}$)はそれぞれ 0.060 及び 0.439 となり、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部における底面すべりに対して負荷応力起因の RSS($\sigma_{\text{apply}} S_{B \text{ in } T}$)が負荷される。ここで σ_{apply} は負荷応力を示す。Fig. 6-2 に示す $[10\bar{1}0]$ 圧縮における応力-ひずみ曲線及び Fig. 2-12 に示す Mg-Y 合金の底面すべり CRSS より、 $[10\bar{1}0]$ 圧縮における $\sigma_{\text{apply}} S_{B \text{ in } T}$ は底面すべり CRSS と比較して同程度であるか小さく、 $[10\bar{1}0]$ 圧縮においては負荷応力に起因して $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部における底面すべりが活動することが困難であると考えられる。ここで、Mg-1.9at.%Y の $[11\bar{2}0]$ 圧縮における試験後の光学顕微鏡による表面観察結果を Fig. 6-11 に示す。 $[11\bar{2}0]$ 圧縮における試験後の表面観察から、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部の広い領域で底面すべりの活動が確認された。 $[10\bar{1}0]$ 圧縮ではこのような底面すべりの活動は確認されなかった。そのためここでは、 $[11\bar{2}0]$ 圧縮中での $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部における底面すべり活動に起因するせん断ひずみと負荷応力に起因する圧縮ひずみの関係を求める。y 軸($[11\bar{2}0]$)に平行な圧縮応力を負荷する状況を考える(Fig. 6-12)。その際の Fig. 6-12 に示す x-y-z 座標系における負荷ひずみ成分 $\varepsilon_{\text{apply}}$ は

$$\varepsilon_{\text{apply}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ 但し、} \varepsilon_{yy} > 0$$

と表記される。 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部における底面すべり活動に起因するせん断ひずみの ε_{yy} 成分の正負が ε_{apply} と一致するならば、負荷応力もまた ET2 双晶界面における弾性ひずみ緩和のための底面すべり活動に寄与すると言える。計算例として $[11\bar{2}0]$ 圧縮における para ペアを考える(Fig. 6-12)。上述の通り、三種類の底面すべりの中で独立なものは二種類となる。Fig. 6-12 に示す $x'-y'-z'$ 座標系における ET1 内部における底面すべり(Ba1 及び Ba3)のひずみ成分は(ε'_{Ba1} 及び ε'_{Ba3})はそれぞれ

$$\varepsilon'_{Ba1} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{x'x'} & \gamma_{x'y'} & \gamma_{x'z'} \\ \gamma_{y'x'} & \varepsilon_{y'y'} & \gamma_{y'z'} \\ \gamma_{z'x'} & \gamma_{z'y'} & \varepsilon_{z'z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.000 & 0.000 & 0.433 \\ 0.000 & 0.000 & 0.250 \\ 0.433 & 0.250 & 0.000 \end{pmatrix}$$

$$\varepsilon'_{Ba3} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{x'x'} & \gamma_{x'y'} & \gamma_{x'z'} \\ \gamma_{y'x'} & \varepsilon_{y'y'} & \gamma_{y'z'} \\ \gamma_{z'x'} & \gamma_{z'y'} & \varepsilon_{z'z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.000 & 0.000 & 0.433 \\ 0.000 & 0.000 & -0.250 \\ 0.433 & -0.250 & 0.000 \end{pmatrix}$$

となる。これらひずみ成分を、回転行列を用いて $x-y-z$ 座標系におけるひずみ成分へ変換した。また、前節で求めた α 及び β の組み合わせを用いて、弾性ひずみエネルギーを最小化する場合の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部における底面すべり活動に因る $x-y-z$ 座標系におけるひずみ成分はそれぞれ

$$(\varepsilon_{Ba1})_{para} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \varepsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}_{para} = \begin{pmatrix} 0.010 & -0.006 & -0.001 \\ -0.006 & -0.010 & -0.000 \\ -0.001 & -0.000 & 0.000 \end{pmatrix}_{para}$$

$$(\varepsilon_{Ba3})_{para} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \varepsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}_{para} = \begin{pmatrix} 0.010 & -0.006 & 0.008 \\ -0.006 & -0.007 & -0.016 \\ 0.008 & -0.016 & -0.003 \end{pmatrix}_{para}$$

となる。Ba1 及び Ba3 における ε_{yy} が共に負の値となるため、負荷応力による圧縮ひずみ成分とひずみのベクトルが一致する。したがって、 $[11\bar{2}0]$ 圧縮における para ペアでは負荷応力が ET2 双晶界面における弾性ひずみ緩和のための底面すべり活動に寄与する。同様に、 $[11\bar{2}0]$ 圧縮における ortho ペア及び meta ペアでの $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部における底面すべり活動に因る $x-y-z$ 座標系におけるひずみ成分はそれぞれ

$$(\varepsilon_{Ba1})_{ortho} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \varepsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}_{ortho} = \begin{pmatrix} 0.046 & 0.027 & -0.003 \\ 0.027 & -0.046 & 0.002 \\ -0.003 & 0.002 & 0.000 \end{pmatrix}_{ortho}$$

$$(\varepsilon_{Ba3})_{ortho} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \varepsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}_{ortho} = \begin{pmatrix} 0.007 & 0.005 & 0.006 \\ 0.005 & -0.005 & -0.012 \\ 0.006 & -0.012 & -0.002 \end{pmatrix}_{ortho}$$

及び

$$(\varepsilon_{Ba1})_{meta} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \varepsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}_{meta} = \begin{pmatrix} 0.010 & 0.006 & -0.008 \\ 0.006 & -0.007 & -0.016 \\ -0.008 & -0.016 & -0.003 \end{pmatrix}_{meta}$$

$$(\varepsilon_{Ba3})_{meta} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \varepsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}_{meta} = \begin{pmatrix} 0.036 & -0.021 & -0.003 \\ -0.021 & -0.036 & 0.001 \\ -0.003 & 0.001 & 0.000 \end{pmatrix}_{meta}$$

となり、ortho ペア及び meta ペアにおいても Ba1 及び Ba3 における ε_{yy} が共に負の値となるため、負荷応力による圧縮ひずみ成分とひずみのベクトルが一致する。したがって、 $[11\bar{2}0]$ 圧縮における para ペアでは負荷応力が ET2 双晶界面における弾性ひずみ緩和のための底面すべり活動に寄与する。これらもまた、 $[11\bar{2}0]$ 圧縮においてひずみ回復量 ε_a が比較的小さい要因であると考えられる。加えて、第 5 章で示した通り、 $[10\bar{1}0]$ 圧縮に比べ $[11\bar{2}0]$ 圧縮では $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の相対的な Schmid factor (S_r) が大きい。また、Mg-1.9at.%Y の $[11\bar{2}0]$ 圧縮において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動が確認された。したがって、 S_r が比較的大きいこともまた $[11\bar{2}0]$ 圧縮においてひずみ回復量が小さいことの一因であることが推測される。

6-4. 結論

種々の組成及び圧縮応力軸を有する Mg-Y 合金単結晶を用いた圧縮試験から、双晶擬弾性に因るひずみ回復現象に関して以下の結論を得た。

1. Mg-Y 合金単結晶における双晶擬弾性に因るひずみ回復量 ε_a は明瞭に合金組成に依存する。Mg-1.7at.%Y 以下の Y 濃度において、Y 濃度の増加に伴いひずみ回復量 ε_a は増加する。これは Y 添加により底面すべりの CRSS が増加し、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶に起因する

弾性ひずみの緩和が困難となるためであると考えられる。一方で Mg-1.7at.%Y 以上の Y 濃度において、Y 濃度の増加に伴いひずみ回復量 ϵ_a は減少する。これは{11 $\bar{2}$ 1}双晶の活動に起因すると推測される。

2. Mg-Y 合金単結晶における双晶擬弾性に因るひずみ回復量 ϵ_a は明瞭に圧縮応力軸に依存する。[0001]に垂直な圧縮応力軸においては、[10 $\bar{1}$ 0]($\theta = 0^\circ$)圧縮におけるひずみ回復量 ϵ_a は[11 $\bar{2}$ 0]($\theta = 30^\circ$)圧縮におけるひずみ回復量 ϵ_a に比べ大きい。この要因として、[11 $\bar{2}$ 0]圧縮においては{10 $\bar{1}$ 2}双晶内部で底面すべりが負荷応力に起因して容易に活動することが挙げられる。また、[11 $\bar{2}$ 0]圧縮において形成し得る ortho ペア及び meta ペアにおいては{10 $\bar{1}$ 2}双晶内部における底面すべりの活動に因り弾性ひずみが大きく緩和されるため、Detwinning が起こり難いことが推測される。

Table 6-1. The stress axes θ of various single-crystal specimens. $\theta = 0^\circ$ and 30° mean [10 $\bar{1}$ 0] and [11 $\bar{2}$ 0] compression, respectively.

Content (at.%Y)	Stress axis, θ ($^\circ$)
0.0	0°
0.5	0°
0.8	0°
1.2	0°
1.5	0°
1.7	0°
1.9	30°
2.2	8°
2.5	0°

Table 6-2. Recovered strain ε_a and occurred twinning mechanisms of various Mg-Y alloy single-crystals.

Stress axis, θ ($^\circ$)	Content (at.%Y)	ε_a	Occurred twinning	
0°	0.0	0.13	$\{10\bar{1}2\}$	-
	0.5	0.30	$\{10\bar{1}2\}$	-
	0.8	0.60	$\{10\bar{1}2\}$	-
	1.2	0.61	$\{10\bar{1}2\}$	-
	1.5	1.15	$\{10\bar{1}2\}$	-
	1.7	2.05	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$
	2.1	1.50	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$
	2.5	1.22	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$
8°	2.2	0.45	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$
30°	1.9	0.45	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$

Table 6-3. Schmid factor of various $\{10\bar{1}2\}$ twinning with the stress axes along $[10\bar{1}0]$ and $[1\bar{2}10]$.

		Stress axis	
		$[10\bar{1}0]$ ($\theta = 0^\circ$)	$[1\bar{2}10]$ ($\theta = 30^\circ$)
Variants	$\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$	0.499	0.374
	$\{\bar{1}012\}\langle10\bar{1}1\rangle$	0.499	0.374
	$\{1\bar{1}02\}\langle\bar{1}101\rangle$	0.125	0.000
	$\{\bar{1}\bar{1}02\}\langle1\bar{1}01\rangle$	0.125	0.000
	$\{0\bar{1}12\}\langle01\bar{1}1\rangle$	0.125	0.374
	$\{01\bar{1}2\}\langle0\bar{1}11\rangle$	0.125	0.374

Table 6-4. Elastic strain energy before (W_0) and after (W_{min}) accommodation by basal slip operation in $\{10\bar{1}2\}$ twin. Reduction rate is measured by $(W_{min}/W_0) \times 100$.

	W_0 MJ/m ³	W_{min} MJ/m ³	Reduction rate
Ortho	1.5	0.0	100 %
Meta	6.1	0.0	100 %
Para	61.0	46.5	24 %

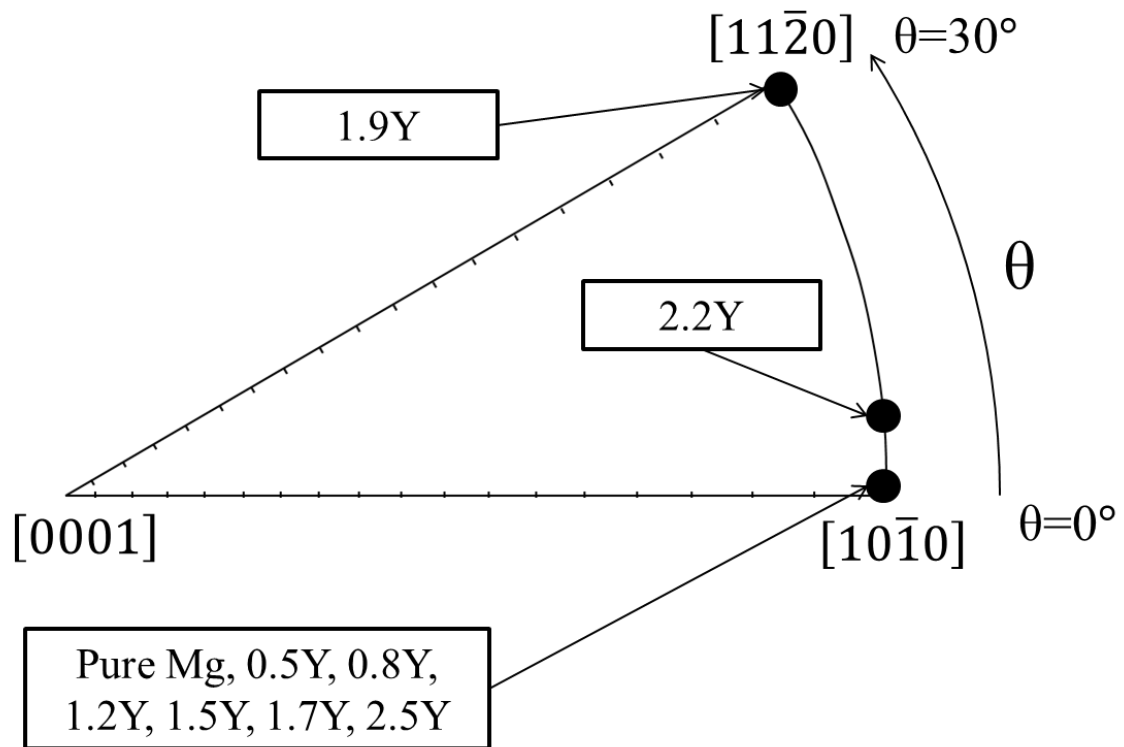
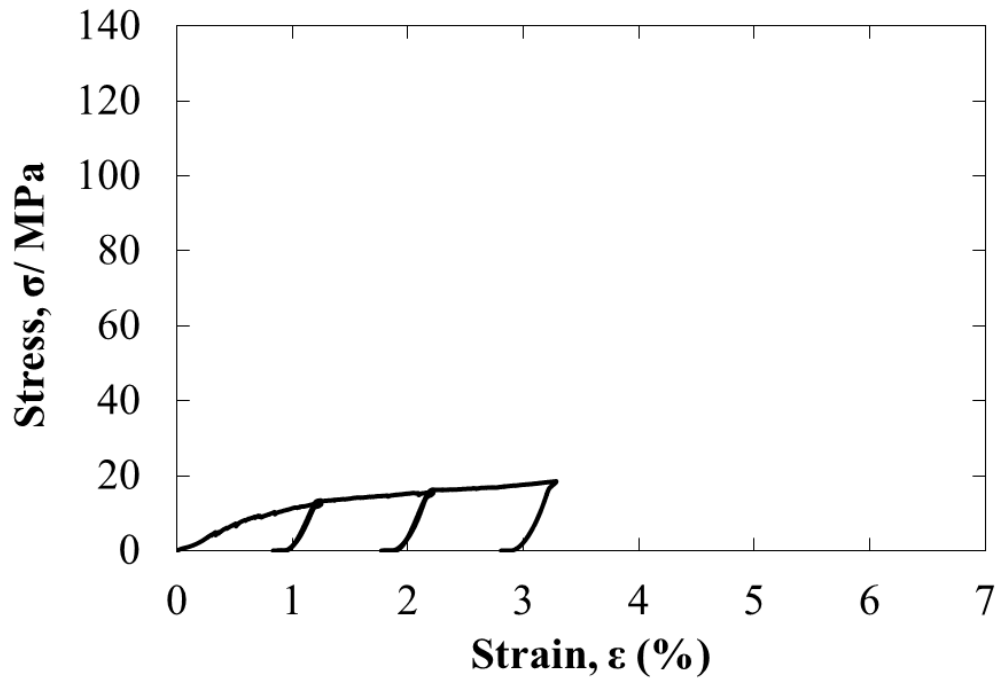


Fig. 6-1. The compressive stress axis of each pure Mg and Mg-Y single-crystal specimen.

(a) Pure Mg, $\theta=0^\circ$



(b) Mg-0.5at.%Y, $\theta=0^\circ$

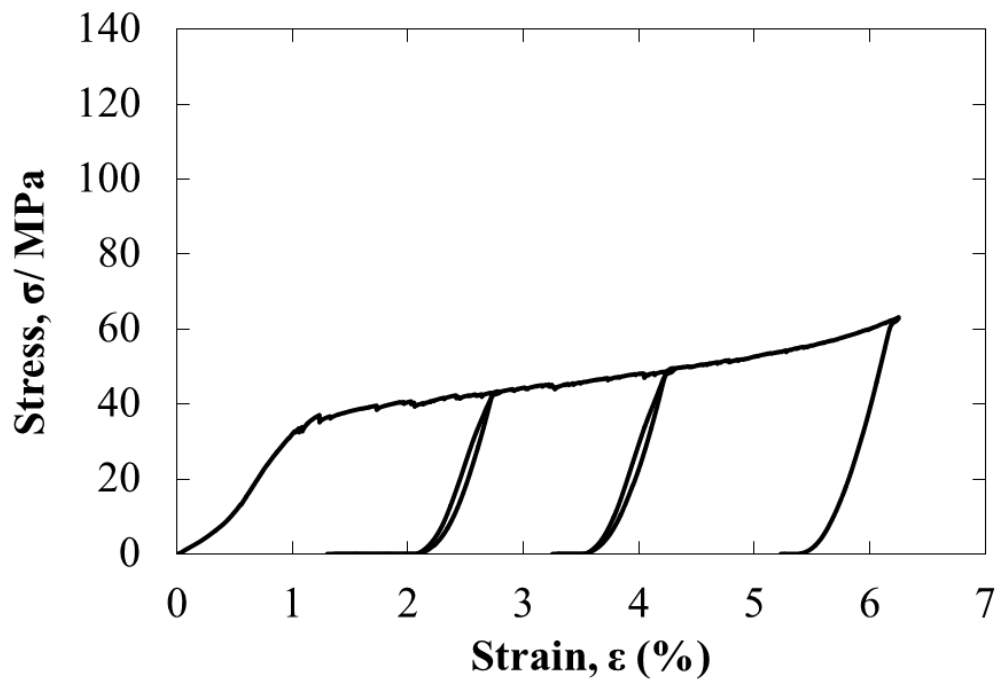
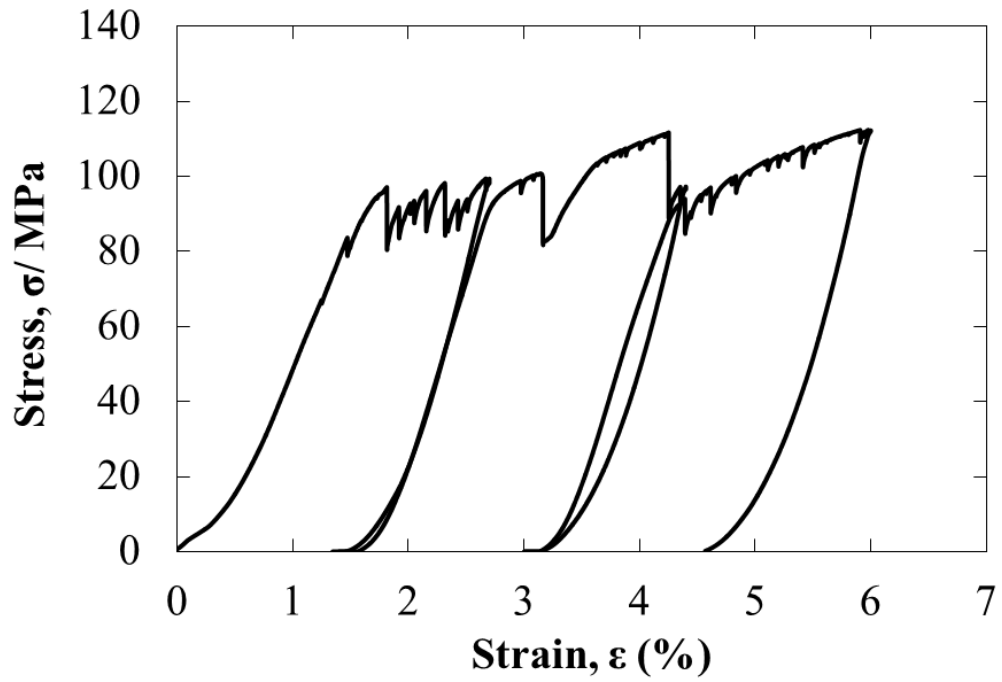


Fig. 6-2. (a)-(i) The stress-strain curves of various single-crystals specimens.

(c) Mg-0.8at.%Y, $\theta=0^\circ$



(d) Mg-1.2at.%Y, $\theta=0^\circ$

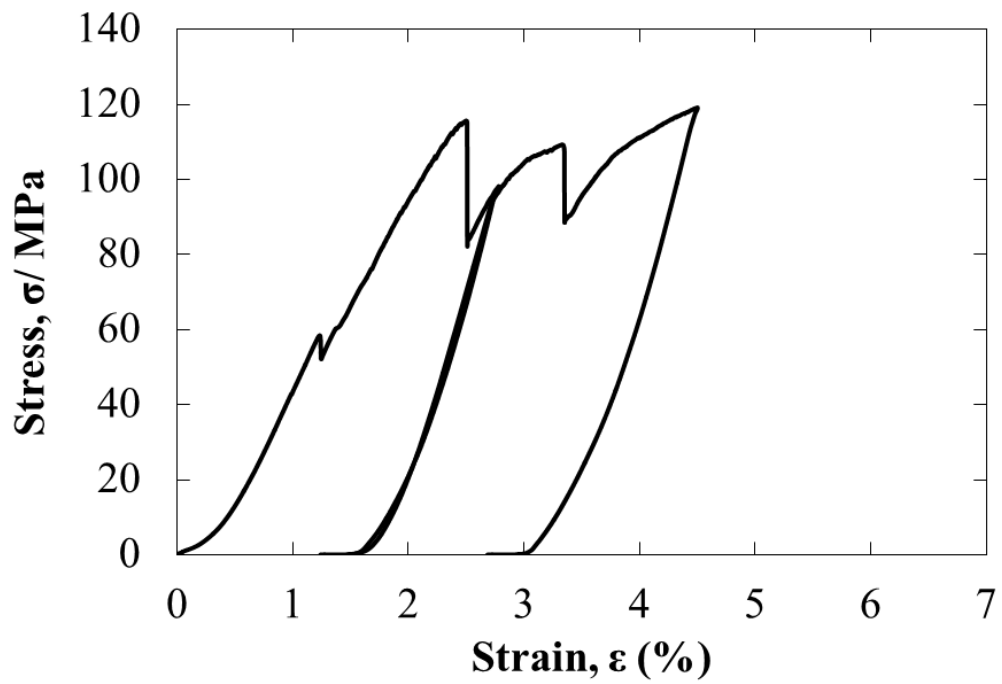
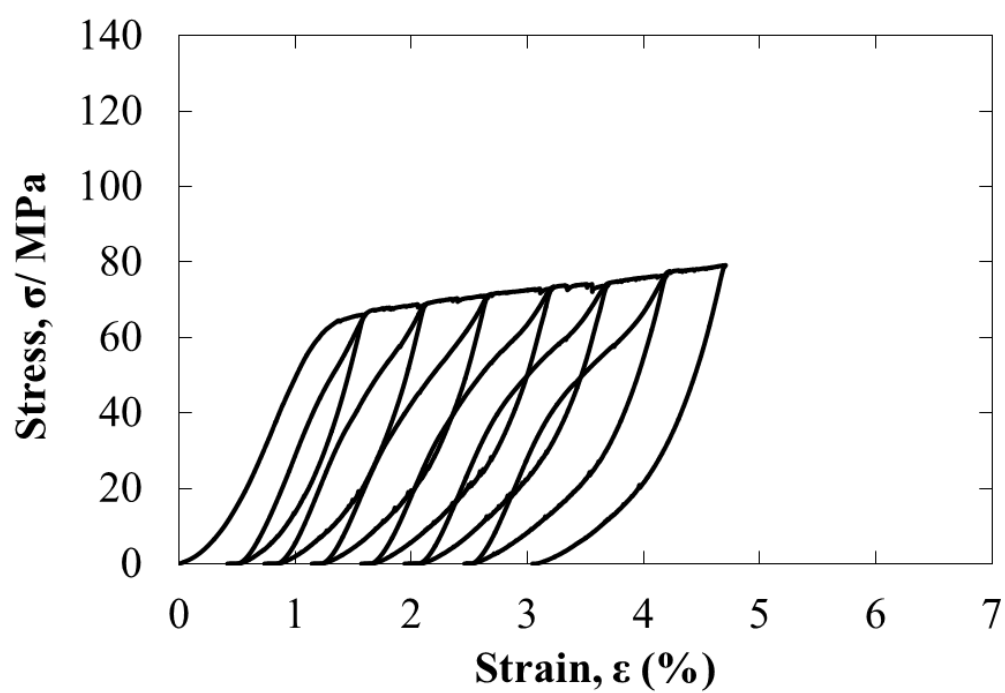


Fig. 6-2. continued

(e) Mg-1.5at.%Y, $\theta=0^\circ$



(f) Mg-1.7at.%Y, $\theta=0^\circ$

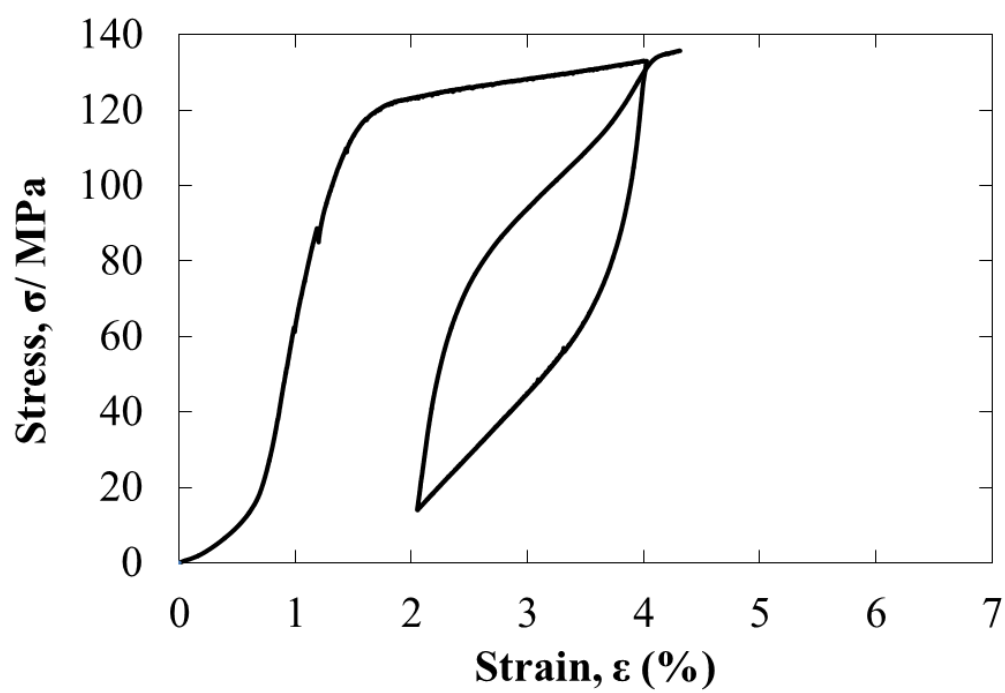
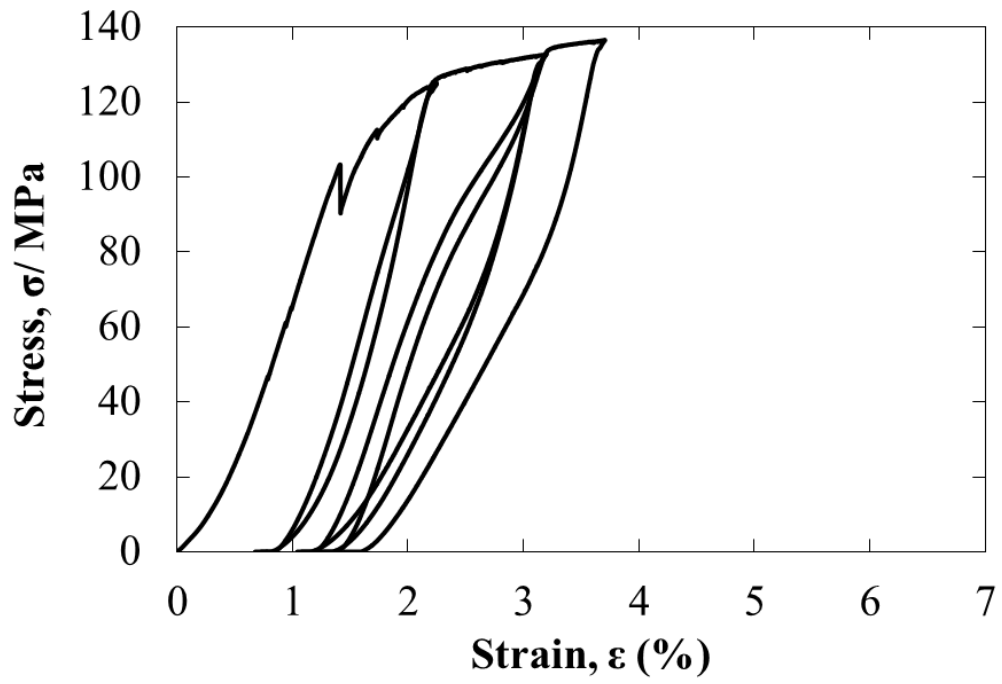


Fig. 6-2. continued

(g) Mg-2.5at.%Y, $\theta=0^\circ$



(h) Mg-2.2at.%Y, $\theta=8^\circ$

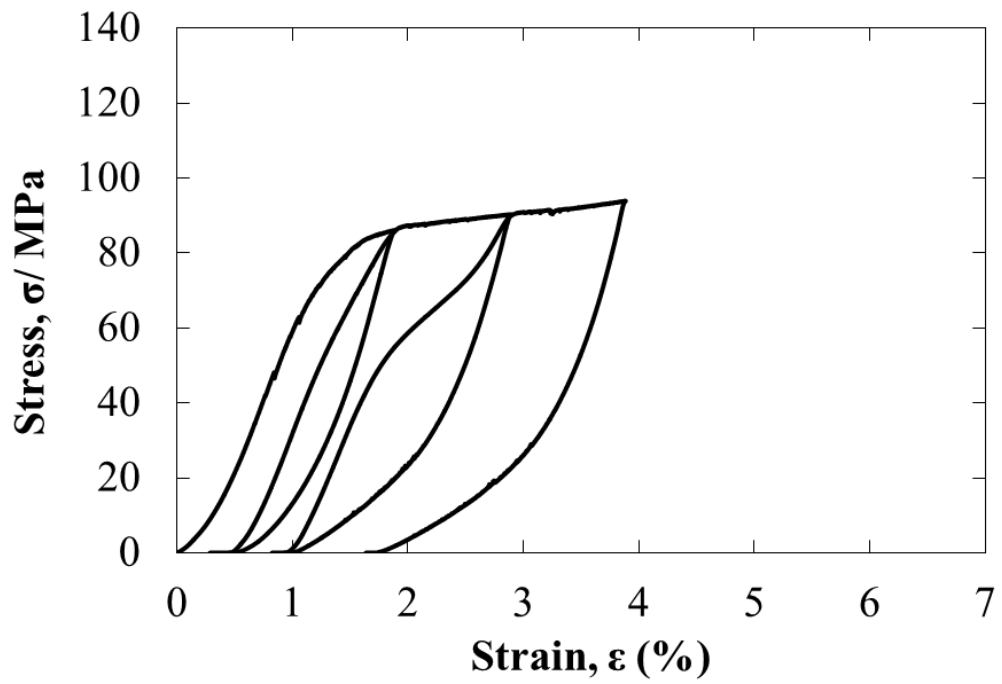


Fig. 6-2. continued

(i) Mg-1.9at.%Y, $\theta=30^\circ$

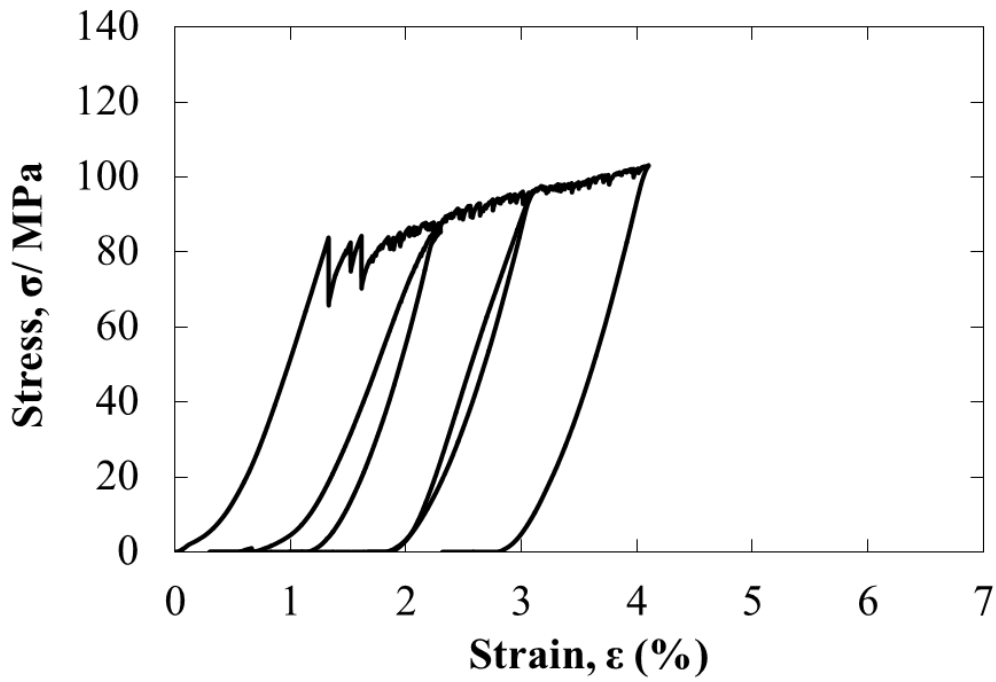


Fig. 6-2. continued

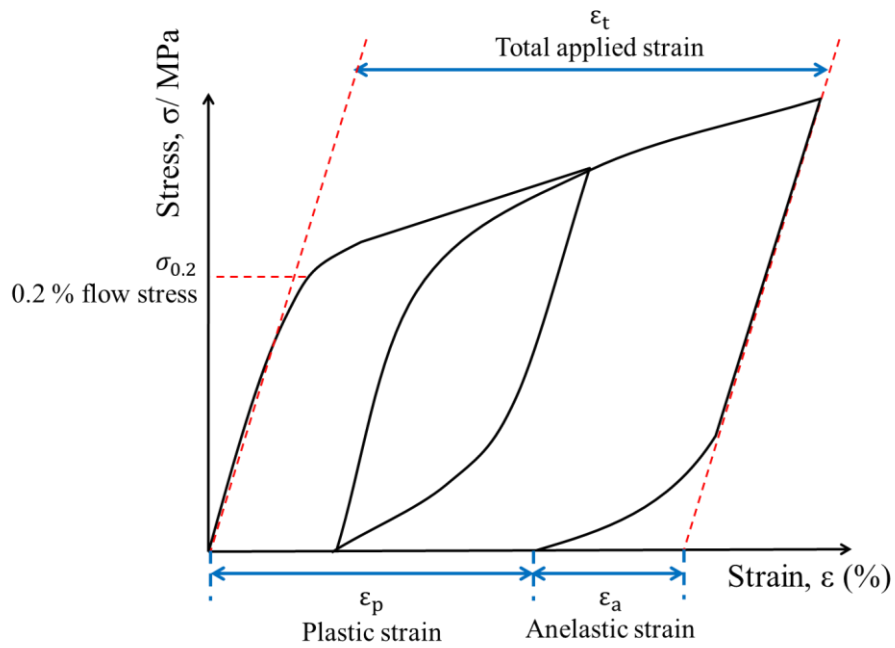
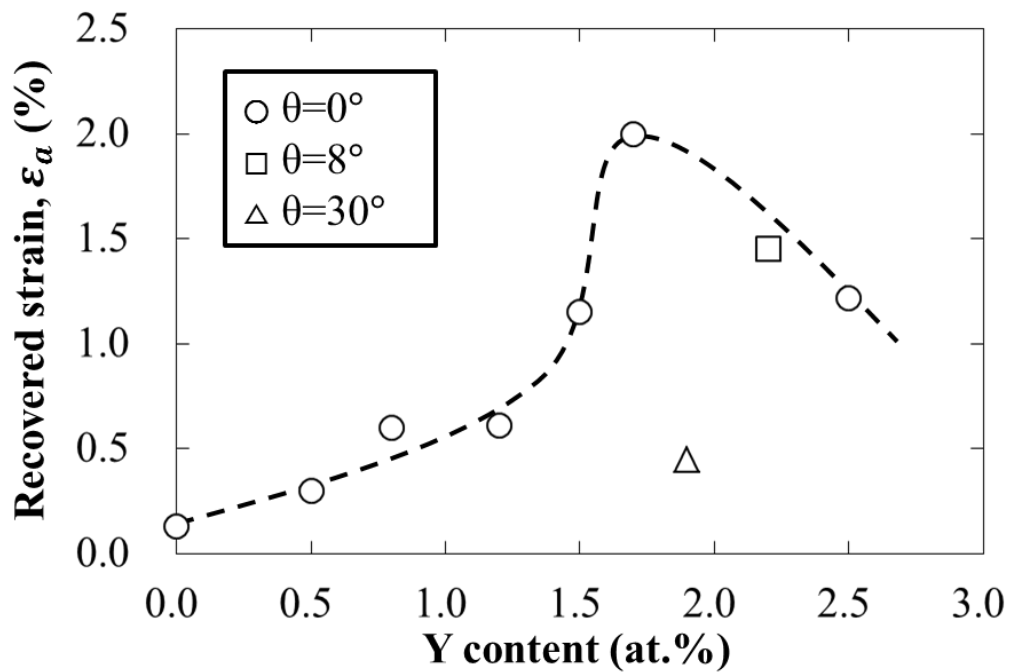
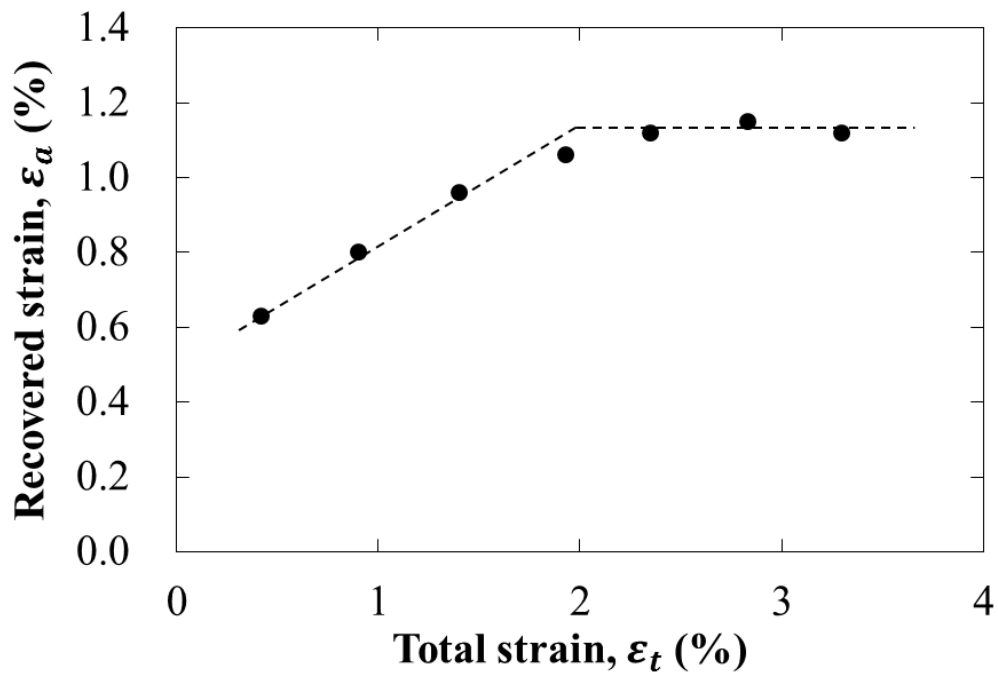


Fig. 6-3. The schematic of stress-strain curves with strain recovery. ϵ_a is recovered strain, ϵ_p is plastic strain, ϵ_t is total applied strain and $\sigma_{0.2}$ is 0.2 % slow stress.



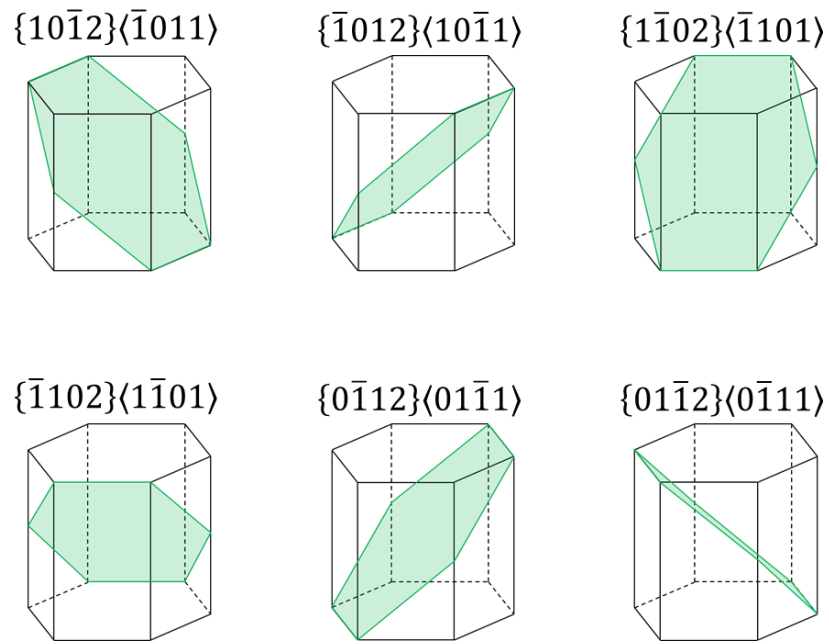


Fig. 6-6. Six types of $\{10\bar{1}2\}$ twinning.

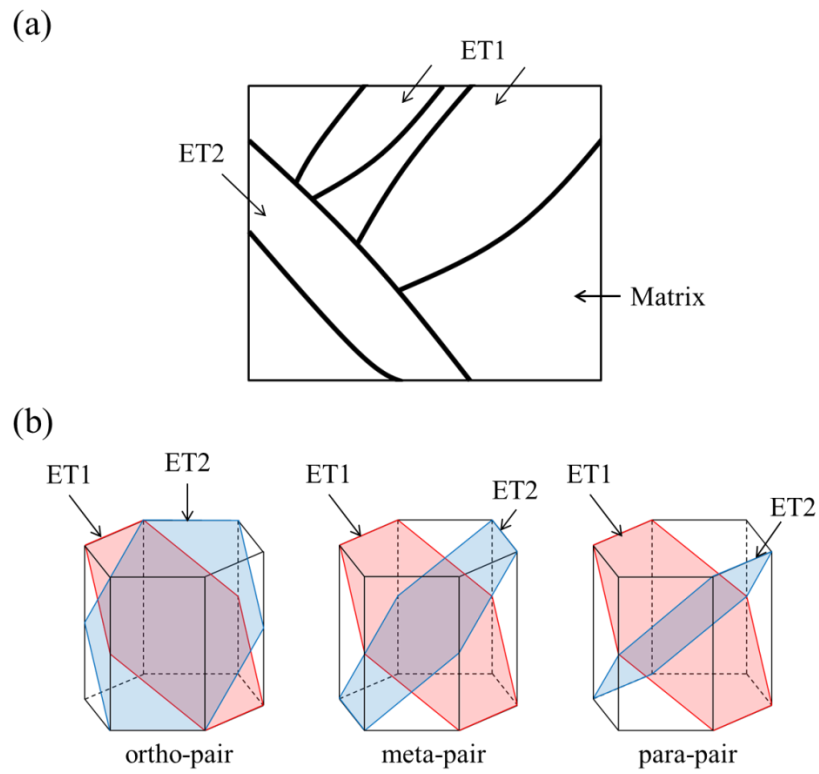


Fig. 6-7. (a) The schematic of a collision between two $\{10\bar{1}2\}$ twins and (b) three types of combinations of $\{10\bar{1}2\}$ twins.

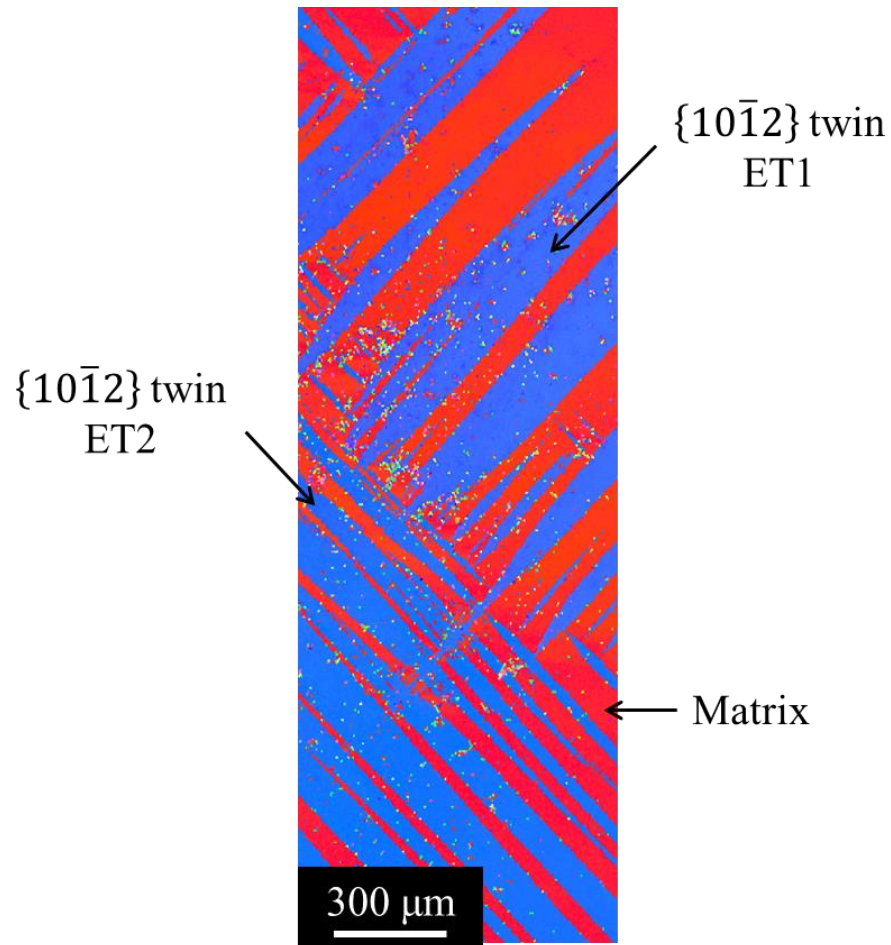


Fig. 6-8. The inverse pole figure of Mg-1.5at.%Y single-crystal with a compressive stress along $[10\bar{1}0](\theta = 0^\circ)$ after a compression test.

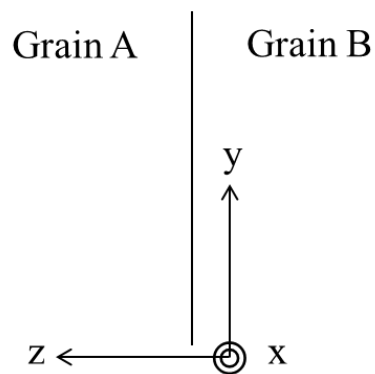


Fig. 6-9. The schematic of a grain boundary.

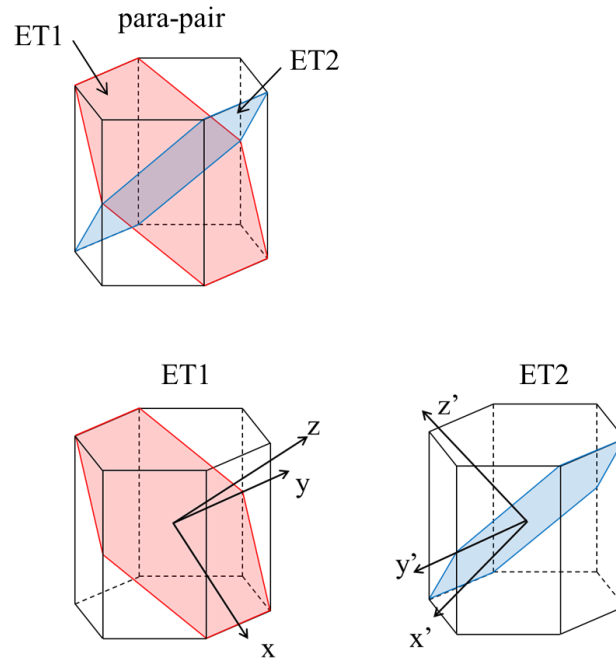


Fig. 6-10. x - y - z and x' - y' - z' coordinate systems of para-pair $\{10\bar{1}2\}$ twins.

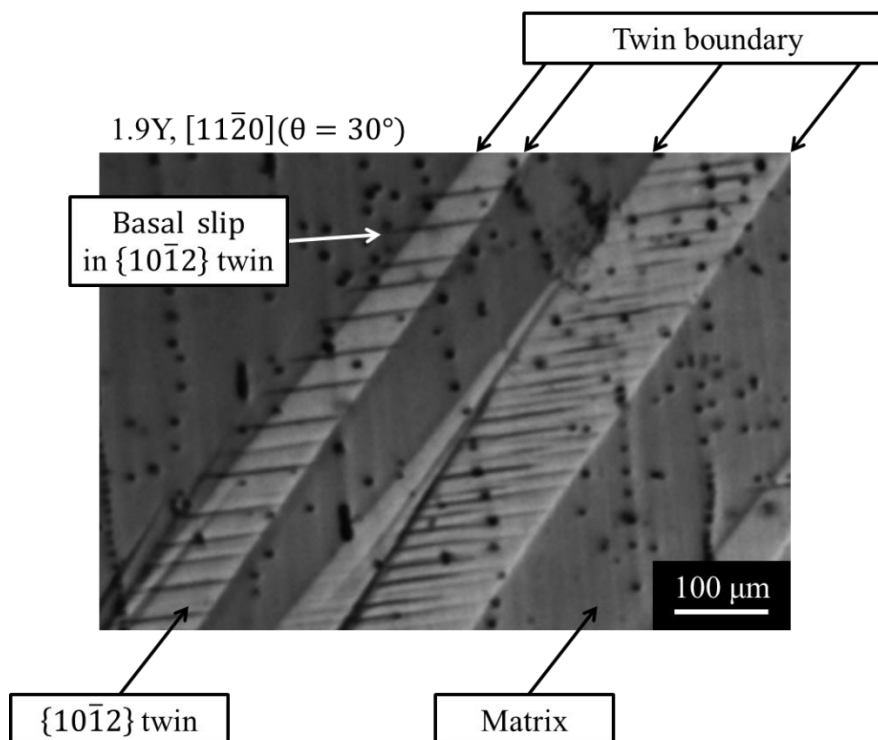


Fig. 6-11. The optical micrograph of Mg-1.9at.%Y single-crystal with a compressive stress along $[11\bar{2}0](\theta = 30^\circ)$ after a compression test.

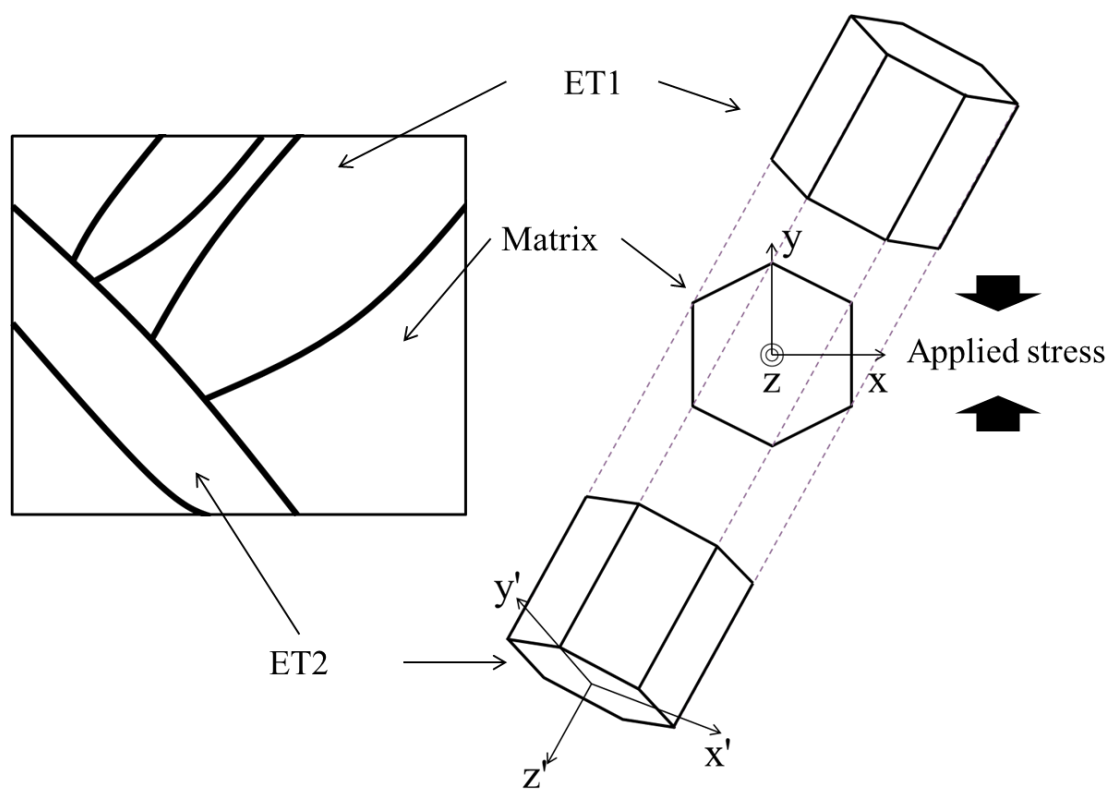


Fig. 6-12. $x-y-z$ and $x'-y'-z'$ coordinate systems of para-pair $\{10\bar{1}2\}$ twins with a compressive stress axis along $[11\bar{2}0](\theta = 30^\circ)$, i.e. y -axis..

第 7 章. Mg 合金における双晶擬弾性効果 II - Mg-RE 合金多結晶

7-1. 緒言

第 6 章において、Mg-Y 合金単結晶における双晶擬弾性に因るひずみ回復現象に関する結果を示した。そのひずみ回復量は超弾性合金として多く研究がなされている β -Ti 基合金[27]にも相当し、またその比重は 1/3 程度という優れた特性となる。しかし、工業的に Mg はダイキャスト材、圧延材やプレス材が用いられており、それらは概して多結晶材料である。そのため、Mg 固溶体超弾性合金の工業的な適用のためには多結晶体において安定的にひずみ回復の特性を示すことが重要となるであろう。

先行研究において示されている種々の Mg 合金多結晶における双晶擬弾性に因るひずみ回復量 ε_a は、おおよそ $\varepsilon_a = 0.1-0.2$ %程度となる[46-54]。この ε_a をどのようにして増加させるか、これが多結晶 Mg 超弾性合金の開発に向けた課題となる。双晶擬弾性によるひずみ回復を顕著にするためには、すべり変形を阻害し塑性ひずみに対する双晶変形の寄与を大きくすることが効果的となる[45]。ここで、Mg 合金において最も活動しやすい双晶変形機構は $\{10\bar{1}2\}$ 双晶であることを再度示す。しかし Mg における底面すべりの CRSS は他の塑性変形機構の CRSS に比べて著しく小さく、広範囲の応力軸において底面すべりが優先的に活動する。そのため、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の相対的な活動量を上昇させるためには、底面すべり CRSS を上昇させる必要がある。一般的に、固溶体合金におけるすべり変形の CRSS は合金組成及び変形温度に依存する。Fig. 2-1 で示した通り、Y 添加は他の元素添加に比べ底面すべりの CRSS を大きく上昇させる。また、Dy 添加も Y 添加と同様に底面すべりに対して大きな固溶強化を示す。これより、Mg-Y 及び Mg-Dy 合金においては $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の相対的な活動性が大きいことが推測される。また、すべり変形の CRSS には温度に依存する。Fig. 7-1 に Pure Mg、Mg-Y、Mg-Dy 及び Mg-Zn 合金における底面すべり CRSS の温度依存性を示す[67,71]。Pure Mg における底面すべり CRSS の温度依存性に比べ、Mg 合金におけるそれは比較的大きい。これは、転位が溶質原子を乗り越える過程が熱活性化過程であることに起因する。

本章では、Pure Mg 及び添加元素 X を $X=(Y, Dy, Gd, Ho, Yb, Zn, Al)$ のいずれかとした Mg-X 二元系合金多結晶の双晶擬弾性によるひずみ回復現象を調査し、得られた結果を各塑性変形機構の CRSS を用いて考察した。

7-2. 実験方法

7-2-1. 77 K における底面すべり CRSS 定量化のための単結晶圧縮試験

Mg 合金において、CRSS の比較的小さい底面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が主たる塑性変形機構として活動する。第 6 章で述べた通り、Mg 合金の双晶擬弾性は $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の Twinning-Detwinning に起因しているため、より大きな双晶擬弾性効果を得るためには底面すべりに代表される転位運動を抑制し $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の相対的な活動性を上昇させることが効果的であると予想される。しかし、多結晶体の変形では各結晶粒に対する応力軸が異なるため、単結晶試験片を用いた機械試験のように応力軸の制御に因り活動する塑性変形機構を選択することは困難となる。 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶 CRSS の温度依存性は小さいものと考えられている一方で[145]、底面すべり、柱面すべり及び二次錐面すべりの CRSS は温度に依存し[65,71,72]、77 K におけるそれらすべり変形機構の CRSS は 300 K におけるそれより大きい。そのため、すべり変形に対する $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の相対的な活動性は温度に依存すると推測され、それに伴い双晶擬弾性によるひずみ回復量も温度に依存することが期待される。本章ではまず、Mg-Y 合金における底面すべり CRSS の温度依存性を調査するために、Mg-1.8at.%Y 合金における 77 K での底面すべり CRSS を定量化した。

Mg-1.8at.%Y 合金単結晶を Bridgman 法により作製した。作製した単結晶インゴットにエメリー紙及びコロイダルシリカ(粒径 0.04 μm)を用いて機械研磨を施した。FE-SEM 及び EBSD 法を用いて結晶方位解析を行い、圧縮応力軸を $[19\bar{7}1\bar{2}2]$ とした圧縮試験片を作製した。圧縮試験片のサイズは $4\times 4\times 8\text{ mm}^3$ とした。単結晶試験片をガラス管へ Ar 封入した後、サイクル焼鈍(373 K- 423 K、1 サイクルあたり 4 h、18 サイクル)及び 773 K、72 h の溶体化熱処理を施し、水冷をした。試験片の合金組成は蛍光 X 線分析を用いて測定した。圧縮試験は Instron 5584 を用いてひずみ速度 $2.0\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 、77 K の条件で行った。試験後の表面観察は光学顕微鏡を用いて行った。

7-2-2. Mg 固溶体合金溶体化材の負荷-除荷圧縮試験

Mg 固溶体合金多結晶における双晶擬弾性効果の合金組成依存性及び温度依存性を調査するために、Pure Mg 及び Mg-(Y, Dy, Gd, Ho, Yb, Zn, Al)二元系合金多結晶を用いた負荷除荷サイクル圧縮試験を行った。高純度 Pure Mg、Pure Y、Pure Dy、Pure Gd、Pure Ho、Pure Yb、Pure Zn 及び Pure Al を Ar 雰囲気下において高純度グラファイ

ト坩堝内で高周波溶解し、鉄製鋳型を用いたキャスティングにより Pure Mg 及び Mg-(Y, Dy, Gd, Ho, Yb, Zn, Al) 二元系合金多結晶を作製した。インゴットから圧縮試験片(サイズ: $4 \times 4 \times 8 \text{ mm}^3$)を切り出した後、エメリー紙及びコロイダルシリカ(粒径 $0.04 \text{ }\mu\text{m}$)を用いて機械研磨を施した。Pure Mg 試験片をガラス管に Ar 封入した後、773 K、2 h の条件で焼鈍を行った。Mg 合金試験片をガラス管に Ar 封入した後、773 K、72 h の条件で焼鈍及び溶体化熱処理を施し、水冷した。試験片の合金組成は蛍光 X 線分析を用いて測定した。結晶粒径は 200-400 μm であった。圧縮試験は Instron 5584 を用いてひずみ速度 $2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で行った。試験温度は 77 K もしくは 300 K とした。試験後の表面観察は FE-SEM 及び EBSD を用いて行った。本章において行った多結晶圧縮試験片の情報を Table 7-1 に示す。

7-3. 結果及び考察

7-3-1. 底面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶 CRSS に基づく $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の相対的な活動性

Fig. 7-2 に 77 K における Mg-1.8at.%Y 単結晶の $[19\bar{7}1\bar{2}2]$ 圧縮試験から得られた底面すべりに対する分解せん断応力-圧縮ひずみ曲線を示す。0.2 %流動応力から、77 K における Mg-1.8at.%Y 単結晶の底面すべり CRSS は 24.4 MPa と定量化した。Fig. 7-3 に 77 K 及び 300 K における底面すべり CRSS、及び 300 K における $\{10\bar{1}2\}$ 双晶 CRSS の Y 濃度依存性を示す[67]。300 K に比べ、77 K における Mg-Y 合金の底面すべり CRSS は大きいことがわかる。一方で、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS は温度に依存しないと考えられており[145]、本研究では 77 K 及び 300 K における $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS は等しいものと仮定する。底面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS をそれぞれ τ_{Basal} 及び $\tau_{\{10\bar{1}2\}}$ と表記し、Fig. 7-4 に 77 K 及び 300 K における $\tau_{\{10\bar{1}2\}}/\tau_{Basal}$ の Y 濃度依存性を示す。 $\tau_{\{10\bar{1}2\}}/\tau_{basal}$ が小さいことは、底面すべりに対する $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の相対的な活動性が大きいことを意味する。Y 濃度が増加するに伴い $\tau_{\{10\bar{1}2\}}/\tau_{Basal}$ は減少し、また 300 K に比べ 77 K における $\tau_{\{10\bar{1}2\}}/\tau_{Basal}$ は小さい値となる。ある応力軸において τ/S が最も小さい塑性変形機構が主たる塑性変形機構として活動するため、結果として低温では底面すべりの相対的な活動性が減少し、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の相対的な活動性が上昇することとなる。

圧縮応力軸方位において活動する塑性変形機構と底面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS を関連付けることを試みる。圧縮応力軸ごとに各塑性変形機構の Schmid factor が異なるため、圧縮応力軸ごとの主たる塑性変形機構は異なる。各塑性変形機構の

CRSS 及び各圧縮応力軸における各塑性変形機構の Schmid factor を用いて τ/S を求めることで、各圧縮応力軸における τ/S が最も小さい塑性変形機構を決定し、標準ステレオ三角形上にそれを表示したものを Fig. 7-5 に示す。ここで活動する塑性変形機構として、CRSS が小さい底面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のみを選択した。圧縮応力軸を $[0001]$ とした場合、底面すべりの Schmid factor は 0 となり、また $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の Schmid factor が負の値となるため、それらは活動しない。そのため、 $[0001]$ 圧縮において活動する塑性変形機構は $[0001]$ 近傍からの圧縮における τ/S の極限值から、底面すべりと決定した。Fig. 7-5 に示す計算ではそれら CRSS の比を $\tau_{\{10\bar{1}2\}}/\tau_{Basal} = (0.001, 0.8, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0)$ とした。77 K 及び 300 K では、Pure Mg においては $\tau_{\{10\bar{1}2\}}/\tau_{Basal} = 5.0$ となる。また、全圧縮応力軸の中で底面すべりが活動する圧縮応力軸の割合及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が活動する圧縮応力軸の割合をそれぞれ f_{Basal} 及び $f_{\{10\bar{1}2\}}$ とする。Fig. 7-6 に各 $\tau_{\{10\bar{1}2\}}/\tau_{Basal}$ における $f_{\{10\bar{1}2\}}$ を示す。 $f_{\{10\bar{1}2\}}$ が大きいほど $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動量が大きいことが予想される。 $\tau_{\{10\bar{1}2\}}/\tau_{Basal}$ の減少に伴い、 $f_{\{10\bar{1}2\}}$ が増加することがわかる。 $f_{\{10\bar{1}2\}}$ の増加は多結晶体の各結晶粒において $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が活動する結晶粒の割合の増加、つまり $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の相対的な活動性の上昇を意味する。したがって、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の相対的な活動性は Y 添加及び変形温度の低下により上昇する。

7-3-2. 多結晶 Mg 固溶体合金溶体化材における双晶擬弾性によるひずみ回復

Mg 合金多結晶における Twinning-Detwinning 機構を考える。第 6 章で、単結晶において複数の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が互いに双晶拡張を阻害し合うことで弾性ひずみを蓄積し、その弾性ひずみを駆動力として除荷時に Detwinning が生じると述べた。本章における多結晶では、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶界面の他に結晶粒界もまた双晶拡張の障害となり得る。Fig. 7-7 に多結晶における Twinning の模式図を示す。ある結晶粒内で活動した双晶の拡張が結晶粒界により阻害される状況を考える。このとき、隣接する結晶との結晶粒界における塑性変形機構の活動により、弾性ひずみが緩和される。これは、単結晶における双晶内部における塑性変形機構の活動に因る弾性ひずみ緩和と同様のメカニズムである。

Fig. 7-8 から 7-13 に各組成、各温度における負荷-除荷圧縮試験から得られた応力-ひずみ曲線を示す。各試験片においてひずみ回復を伴うヒステリシスループが確認された。Fig. 7-14 に、Mg-0.8at.%Gd における 77 K での約 1%塑性ひずみごとに除荷を行った負荷-除荷圧縮試験(cyclic)及び約 3%塑性ひずみで除荷を行った圧縮試験

(monotonic)それぞれ示す。Fig. 7-14 より、塑性変形挙動は負荷-除荷過程に依存しないことがわかった。Fig. 7-15 に、Mg-2.0at.%Dy における 77 K 及び 300 K での圧縮試験結果を示す。この圧縮試験で、塑性ひずみは試験片が破断するまで負荷した。加工硬化率は変形温度を低下させることに因り増加した。また、77 K における 5%塑性ひずみ近傍から明瞭な加工硬化率の増加が確認された。これは、塑性変形に対する双晶せん断ひずみの寄与率の増加を示唆している[146-150]。したがって、300 K に比べ 77 K においては $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動性が上昇していると推測される。

Fig. 7-16 に、ひずみ回復量 ε_a と負荷ひずみ量 ε_t の関係を示す。試験温度及び合金組成は、77 K において Mg-1.7at.%Y、Mg-2.7at.%Y 及び Mg-0.8at.%Gd、300 K において Mg-0.8at.%Gd 及び Mg-3.7at.%Gd とした。Fig. 7-16 より、 ε_a は ε_t に依存することがわかる。 $\varepsilon_t=1.0$ %程度までは ε_t の増加に伴い ε_a も増加し、その後 $\varepsilon_t=4.0$ %程度まで ε_a は一定値をとることがわかる。本研究では、この一定値となる $1.0 < \varepsilon_t < 4.0$ における ε_a をひずみ回復量とする。

Table 7-2 に各試験片において活動した双晶種を示す。全ての試験片において $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動が確認された。また高濃度 Mg-RE 合金において $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動が確認された。これは第 5 章で示した結果と同様のものである。Fig. 7-17 に Mg-(0.9, 1.7, 2.7)at.%Y の 77 K における圧縮試験後の EBSD 解析結果を示す。Fig. 7-17 における各左図は IPF を、中央図は $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の界面を、右図は $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の界面を示している。 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶は他の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶及び結晶粒界によって拡張が阻害されていることがわかる。また、Mg-0.9at.%Y 及び Mg-1.7at.%Y においては結晶粒界において $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の伝播が生じていることがわかる(Fig. 7-17 の A 及び B)。これは、Fig. 7-7 に示す通り、ある結晶粒内で活動した $\{10\bar{1}2\}$ 双晶に起因する結晶粒界における弾性ひずみの緩和のために隣接粒で $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が活動したものであると考えられる。Fig. 7-17(b)の拡大図を Fig. 7-18 に示す。負荷応力に対する Twin B-1 及び Twin B-2 の Schmid factor はそれぞれ 0.384 及び-0.077 となる。既に述べた通り、双晶変形はせん断方向が限定されるため、負の Schmid factor の双晶は活動しない。したがって、Twin B-1 は負荷応力に起因して活動し、その一方で Twin B-2 は負荷応力に起因して活動しない。そのため、Twin B-2 は結晶粒界における応力集中に起因して活動したものであると考えられる。Fig. 7-18 における x-y-z 座標系を考える。Livingston ら[144]は結晶粒界におけるひずみの compatibility の条件として、Fig. 7-18 の x-y-z 座標系で ε_{xx} 、 ε_{zz} 、

γ_{xz} が等しくなる必要があるとしている。Twin A-1、Twin B-1 及び Twin B-2 が結晶粒界与えるひずみ成分はそれぞれ

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{zz} \\ \gamma_{xz} \end{pmatrix}_{A-1} = \begin{pmatrix} -0.02 \\ 0.02 \\ -0.06 \end{pmatrix}_{A-1}$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{zz} \\ \gamma_{xz} \end{pmatrix}_{B-1} = \begin{pmatrix} -0.01 \\ 0.03 \\ 0.05 \end{pmatrix}_{B-1}$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{zz} \\ \gamma_{xz} \end{pmatrix}_{B-2} = \begin{pmatrix} -0.01 \\ 0.03 \\ -0.05 \end{pmatrix}_{B-2}$$

となる。Twin A-1 が結晶粒界に及ぼす弾性ひずみは結晶粒界近傍における Twin B-2 の活動に因り緩和することがわかる。故に、Twin B-2は Grain Aにおいて活動した Twin A-1 が結晶粒界に及ぼすひずみを緩和するために活動したものであると考えられる。一方で、Mg-2.7at.%Y では結晶粒界における $\{10\bar{1}2\}$ 双晶に因るひずみの緩和が確認されなかった。これは、Y 添加による $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の固溶強化が理由であると考えられる。したがって、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶は結晶粒界における弾性ひずみ緩和のための変形機構として活動し得ることが明らかとなった。また、底面すべりのみならず $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS もひずみ回復挙動に強く影響を与えることが推測される。

Fig. 6-3 に示す定義に従い、応力-ひずみ曲線から得られた 0.2%流動応力 $\sigma_{0.2}$ 及びひずみ回復量 ε_a の合金組成依存性を Figs. 7-19 (77 K)及び 7-20 (300 K)に示す。合金組成の増加に伴い ε_a 及び $\sigma_{0.2}$ は増加することがわかった。また、300 Kにおける ε_a 及び $\sigma_{0.2}$ に比べ 77 Kにおけるそれらは共に高い値を示した。希土類元素(Y、Dy、Gd、Ho 及び Yb) 添加に因る ε_a の増加量は Zn 及び Al 添加に因る ε_a の増加量に比べ大きかった。また希土類元素添加材における ε_a の温度依存性も Zn 及び Al 添加材におけるそれに比べ大きかった。その理由は、各合金系における底面すべり CRSS の温度依存性から理解される。Fig. 7-1 に示す Pure Mg、Mg-Y 合金、Mg-Dy 合金及び Mg-Zn 合金の各組成における底面すべり CRSS の温度依存性より、77 K 及び 300 K で共に Mg-Y 合金及び Mg-Dy 合金における底面すべり CRSS は、Mg-Zn 合金におけるそれに比べ明瞭に大き

い。また、300 Kにおける Y 及び Dy 添加に因る底面すべり CRSS の増加量は Zn 添加に比べ大きい(Fig. 2-1)。Fig. 7-6 に示した通り、底面すべりの CRSS が上昇することで $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の相対的な活動性が上昇することが推測される。したがって、Mg-Y 合金及びMg-Dy 合金における ε_a はMg-Zn 合金における ε_a に比べ大きな温度依存性を示したと考えられる。また塑性変形初期である $\sigma_{0.2}$ は CRSS の最も小さい底面すべりの CRSS に大きく依存するため、Mg-RE 合金における $\sigma_{0.2}$ の温度依存性もまた Mg-Zn 合金に比べ大きいものであったと考えられる。Mg-RE 合金多結晶における ε_a の合金組成依存性($\Delta\varepsilon_a/\Delta\text{content}$)は、濃度が上昇するに伴い小さくなることが Figs. 7-19 及び 7-20 からわかる。Fig. 7-4 に示した通り、Y 濃度が上昇するに伴い $\tau_{\{10\bar{1}2\}}/\tau_{\text{basal}}$ は減少し、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の相対的な活動性が上昇することが予想される。 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の相対的な活動性の上昇は、結晶粒界における弾性ひずみの緩和が無いものと仮定すれば、Twinning-Detwinning による双晶擬弾性によるひずみ回復量の増加を示唆することとなる。しかし、 $\Delta\varepsilon_a/\Delta\text{content}$ は合金組成の増加に伴い減少しており、その理由は第 6 章において述べた通り主たる双晶変形機構が $\{10\bar{1}2\}$ 双晶から $\{11\bar{2}1\}$ 双晶へと遷移したことにあると推測される。これは、各希土類元素添加材における $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動挙動を調査することに因り更なる理解が得られる期待される。

Fig. 7-21 に各試験片における ε_a と $\sigma_{0.2}$ の関係を示す。 ε_a と $\sigma_{0.2}$ は合金系、温度に因らず正の相関を示すことがわかった。また、希土類元素添加合金における ε_a と $\sigma_{0.2}$ の関係は温度に因らずおよそ一つの曲線で示される。この結果より、Mg 合金に対する希土類元素添加に因る底面すべり及び $\{10\bar{1}2\}$ 双晶に対して同程度の固溶強化能を有していることが示唆される。これは今後、各合金系単結晶を用いた機械試験より各塑性変形機構の CRSS を定量化することでより詳細な理解が成されるであろう。

7-4. 結論

本章では、各種条件における Mg 合金多結晶の双晶擬弾性に因るひずみ回復挙動を調査した。またその目的のために Mg-1.9at.%Y の 77 K における底面すべり CRSS の定量化を行った。

1. Mg-1.9at.%Y 合金単結晶を用いた圧縮試験の結果から、77 K での Mg-1.9at.%Y 合金の底面すべり CRSS は 24.4 MPa と定量化された。Mg-Y 合金における底面すべり CRSS は温度に依存し、300 K における底面すべり CRSS に比べ 77 K におけるそれは

大きいことが明らかとなった。

2. 77 K 及び 300 K における Pure Mg 及び Mg-(Y, Dy, Gd, Ho, Yb, Zn, Al) 二元系合金多結晶を用いた圧縮試験から、除荷時の明瞭なひずみ回復が確認された。合金系に関わらず、合金組成の増加に伴い、もしくは変形温度の低下に伴いひずみ回復量 ϵ_a が増加することが確認された。また、 ϵ_a は負荷ひずみ量 ϵ_t に依存し、 $1.0 < \epsilon_t < 4.0$ において ϵ_a は一定値を示すことがわかった。

3. 添加元素に因らず、合金組成の増加に伴い、 ϵ_a は増加することが明らかとなった。また、 ϵ_a と $\sigma_{0.2}$ は正の相関を示すことが明らかとなった。希土類元素添加材における ϵ_a と $\sigma_{0.2}$ との関係は一つの曲線で表されることから、希土類元素添加材における底面すべり及び{10 $\bar{1}$ 2}双晶に対する固溶強化能は同程度であることが示唆された。

Table 7-1. Information of specimens for compression tests.

	As treated
Pure Mg	-
Y	Mg-(0.9, 1.7, 2.7)at.%Y
Dy	Mg-(0.2, 2.0, 4.0)at.%Dy
Gd	Mg-(0.8, 2.7, 3.7)at.%Gd
Ho	Mg-(3.2, 4.8)at.%Ho
Yb	Mg-(0.8)at.%Yb
Zn	Mg-(0.9, 1.4)at.%Zn
Al	Mg-(1.4)at.%Al

Table 7-2. The occurred twinning mechanisms on various Mg alloys.

Specimen		Occurred twinning			
	Content (at.%)	77 K		300 K	
Pure Mg	0.0	$\{10\bar{1}2\}$	-	$\{10\bar{1}2\}$	-
Mg-Y	0.9	$\{10\bar{1}2\}$	-	$\{10\bar{1}2\}$	-
	1.7	$\{10\bar{1}2\}$	-	$\{10\bar{1}2\}$	-
	2.7	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$
Mg-Dy	0.2	$\{10\bar{1}2\}$	-	$\{10\bar{1}2\}$	-
	2.0	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$	$\{10\bar{1}2\}$	-
	4.0	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$
Mg-Gd	0.8	$\{10\bar{1}2\}$	-	$\{10\bar{1}2\}$	-
	2.7	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$
	3.7	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$
Mg-Ho	3.2	$\{10\bar{1}2\}$	-	$\{10\bar{1}2\}$	-
	4.8	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$	$\{10\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$
Mg-Yb	0.8	$\{10\bar{1}2\}$	-	$\{10\bar{1}2\}$	-
Mg-Zn	0.9	$\{10\bar{1}2\}$	-	$\{10\bar{1}2\}$	-
	1.4	$\{10\bar{1}2\}$	-	$\{10\bar{1}2\}$	-
Mg-Al	1.4	$\{10\bar{1}2\}$	-	$\{10\bar{1}2\}$	-

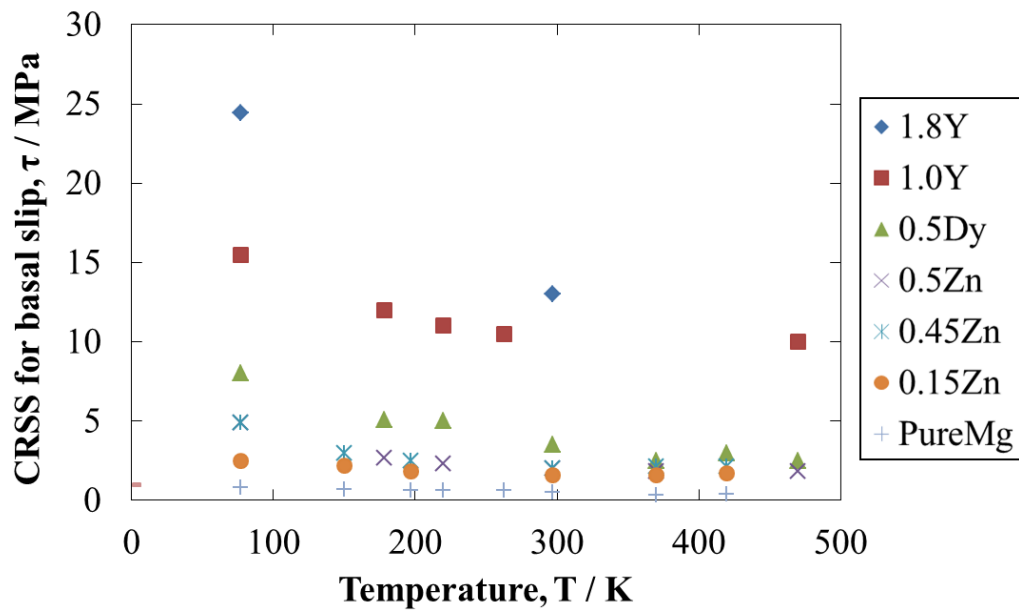


Fig. 7-1. Temperature dependence of CRSS for basal slip of pure Mg and various Mg alloys.

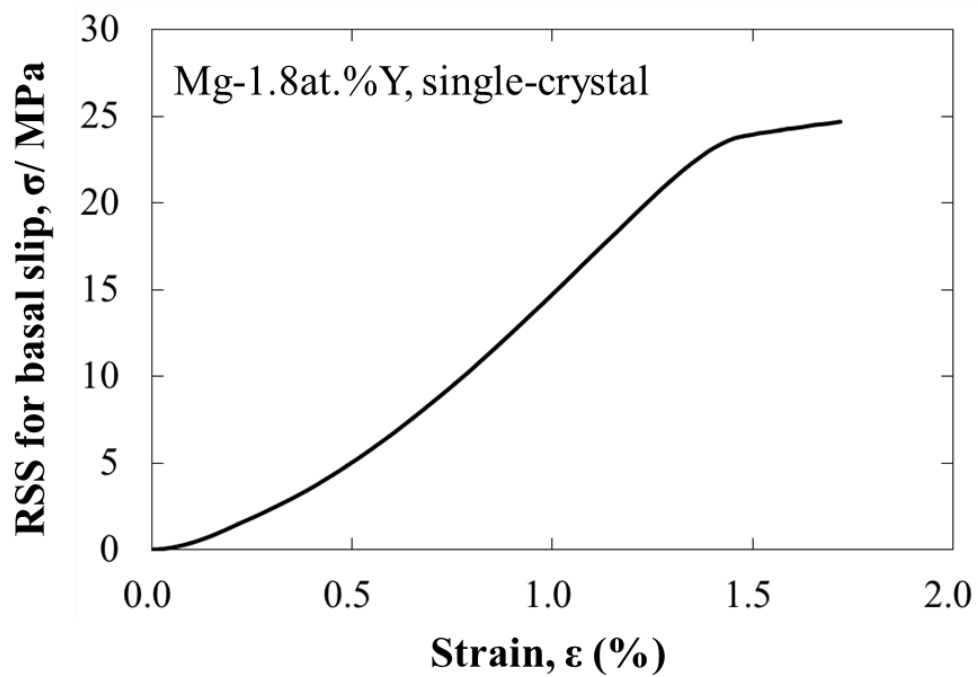


Fig. 7-2. A resolved shear stress for basal slip-compressive strain curve of Mg-1.8at.%Y at 77 K.

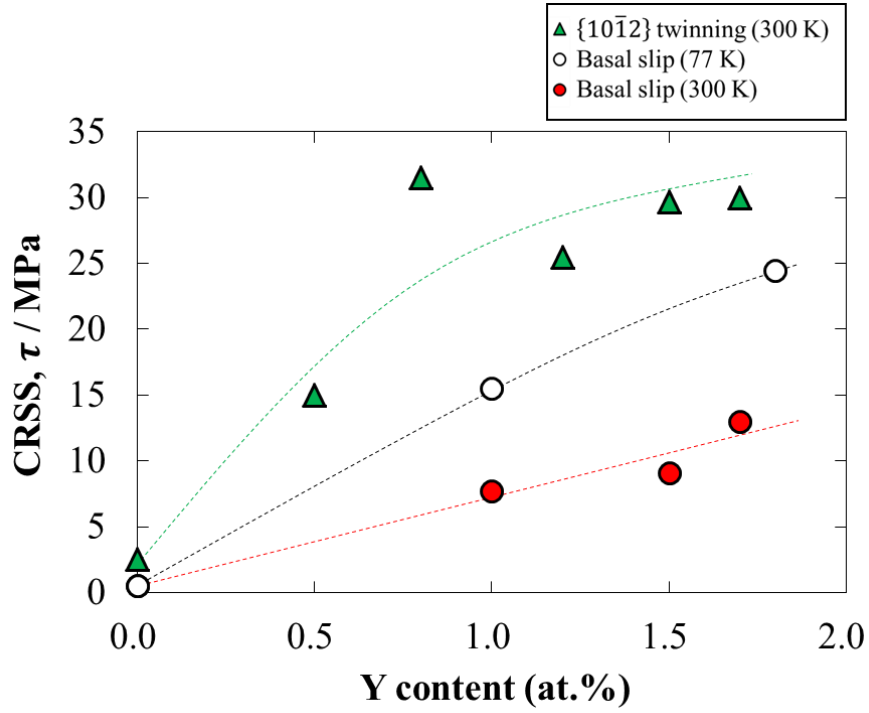


Fig. 7-3. Y dependence of CRSS for {1012} twinning (300 K), basal slip (77 K) and basal slip (300 K).

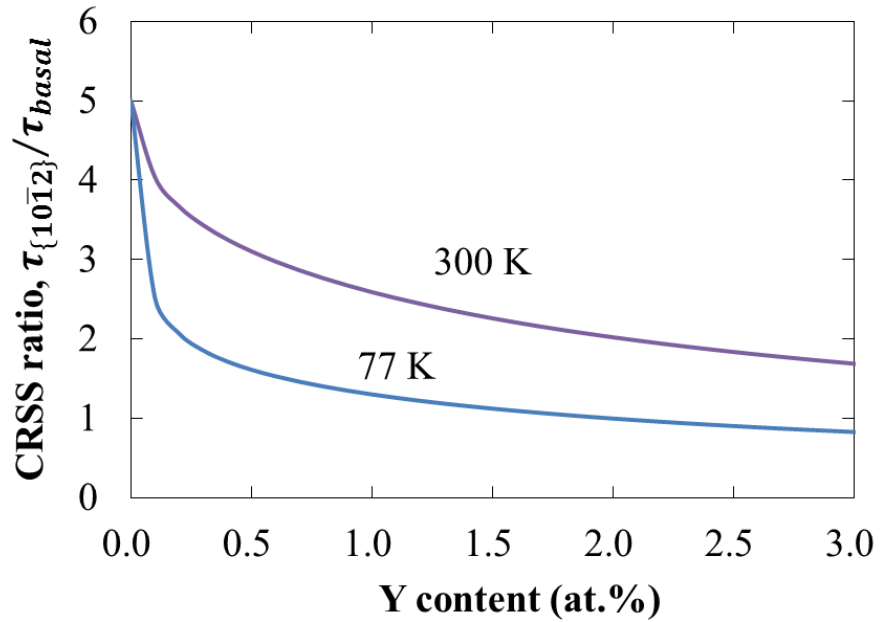


Fig. 7-4. Y dependence of CRSS ratio between {1012} twinning and basal slip at 77 K and 300 K

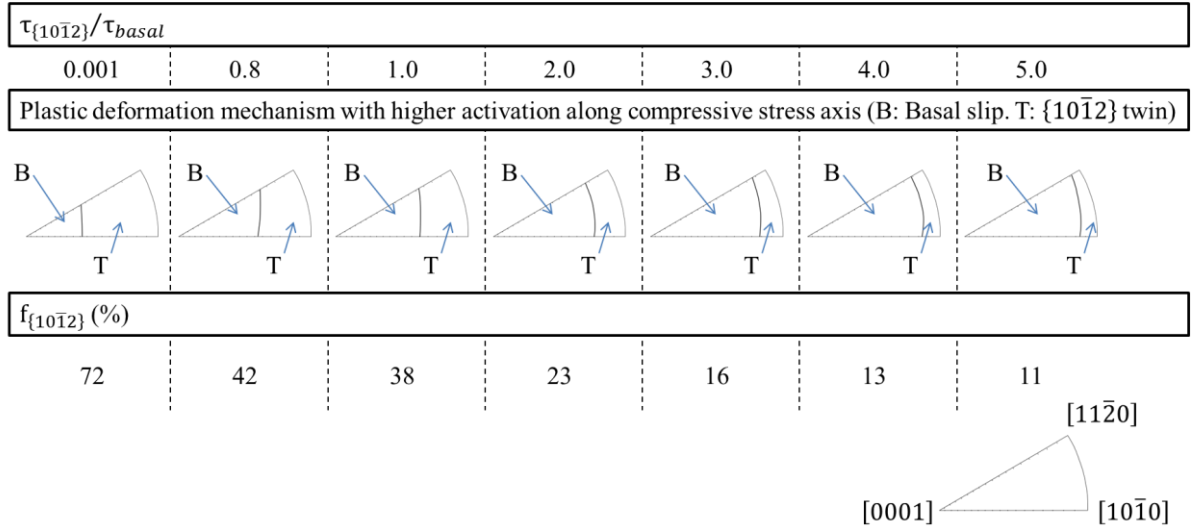


Fig. 7-5. The relationship between $\tau_{\{10\bar{1}2\}}/\tau_{basal}$ and a predicted primary plastic deformation mechanism on each compressive stress axis.

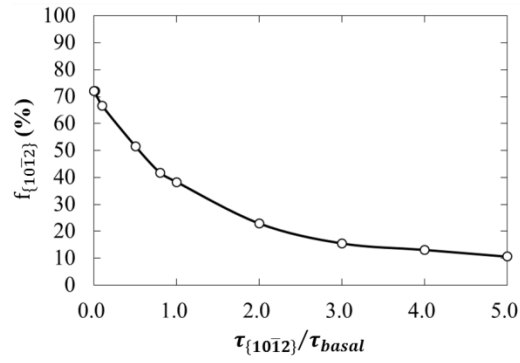


Fig. 7-6. The calculated value of $f_{\{10\bar{1}2\}}$ as a function of $\tau_{\{10\bar{1}2\}}/\tau_{basal}$.

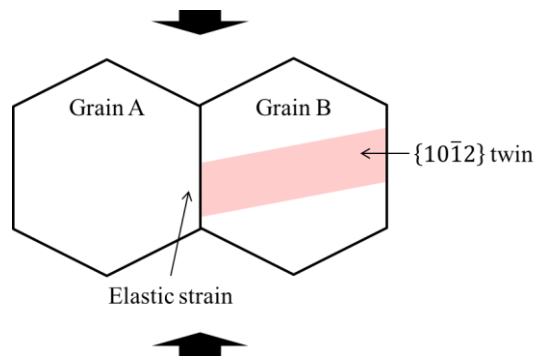


Fig. 7-7. A schematic of a twinning-detwinning mechanism of a polycrystalline material.

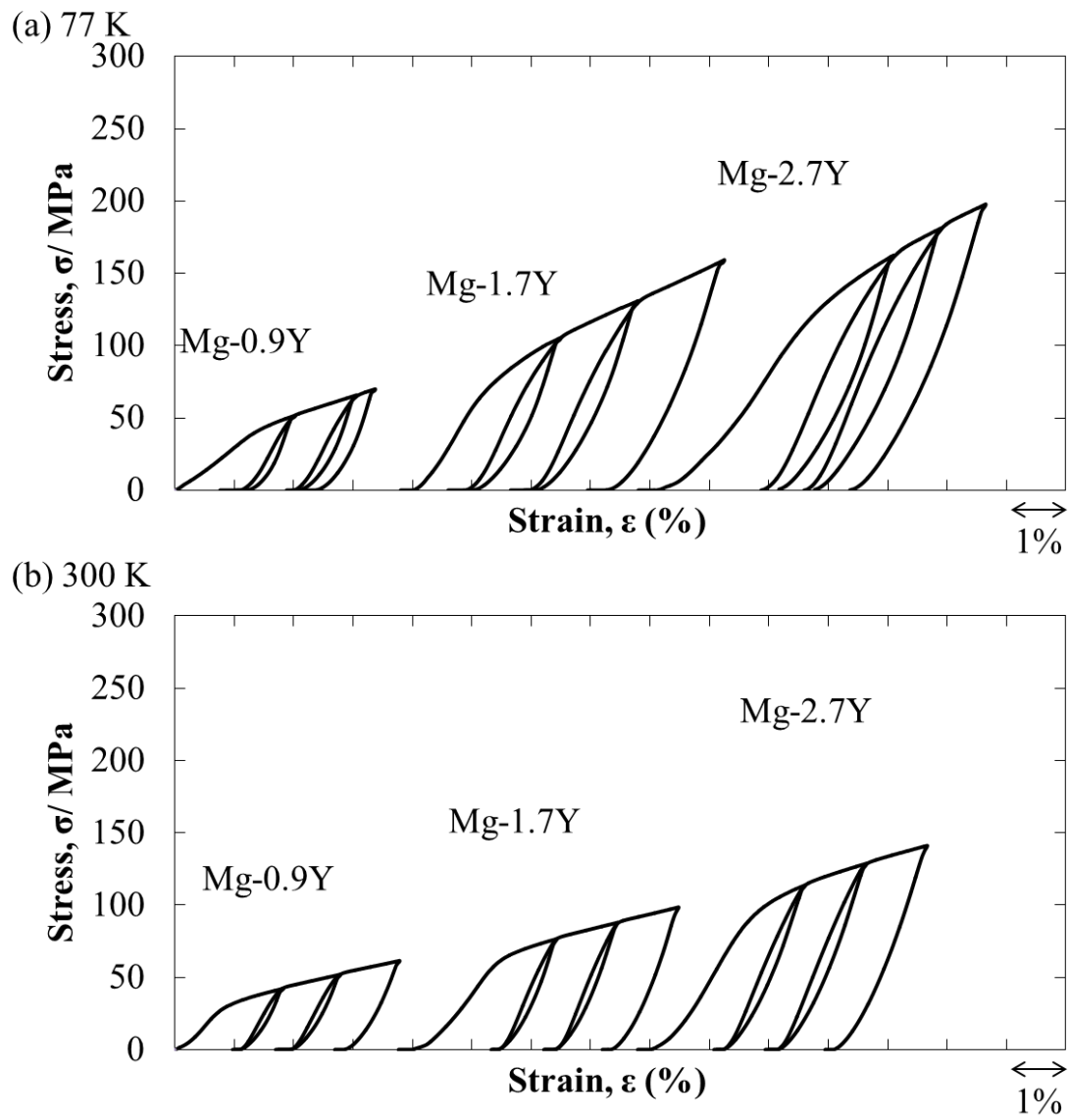


Fig. 7-8. Stress-strain curves of various polycrystalline Mg-Y alloys at (a) 77 K and (b) 300 K.

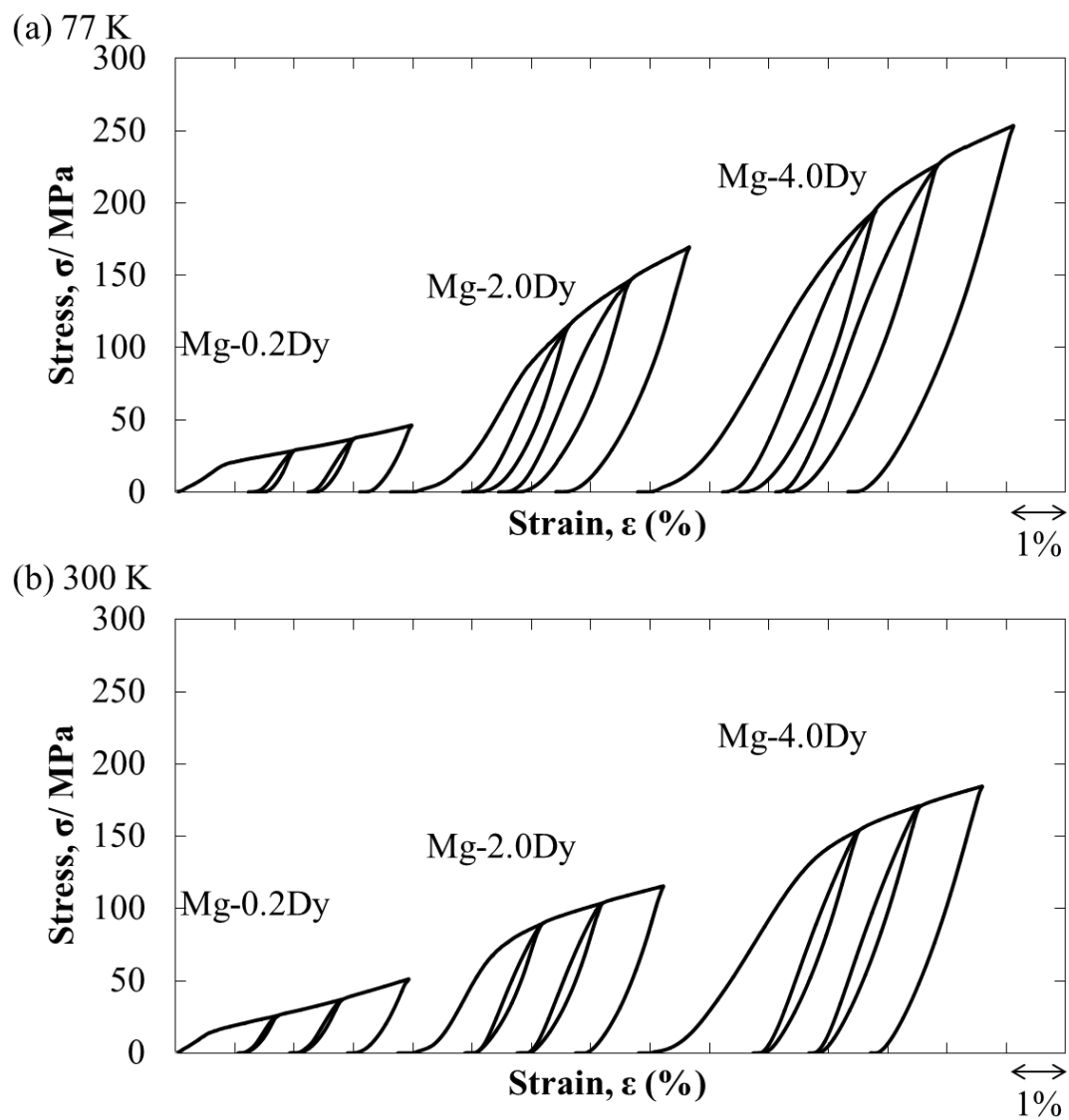


Fig. 7-9. Stress-strain curves of various polycrystalline Mg-Dy alloys at (a) 77 K and (b) 300 K.

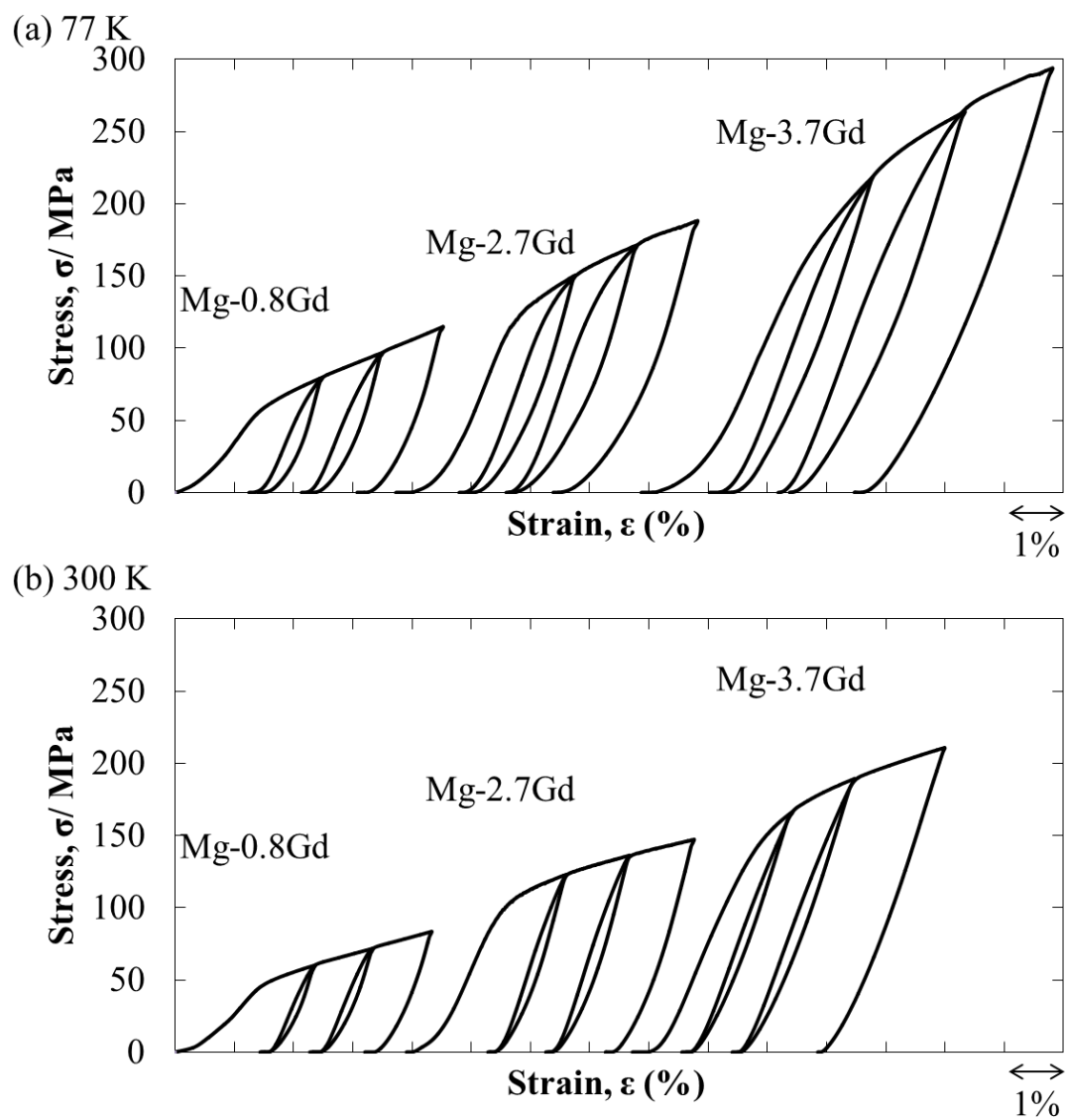


Fig. 7-10. Stress-strain curves of various polycrystalline Mg-Gd alloys at (a) 77 K and (b) 300 K.

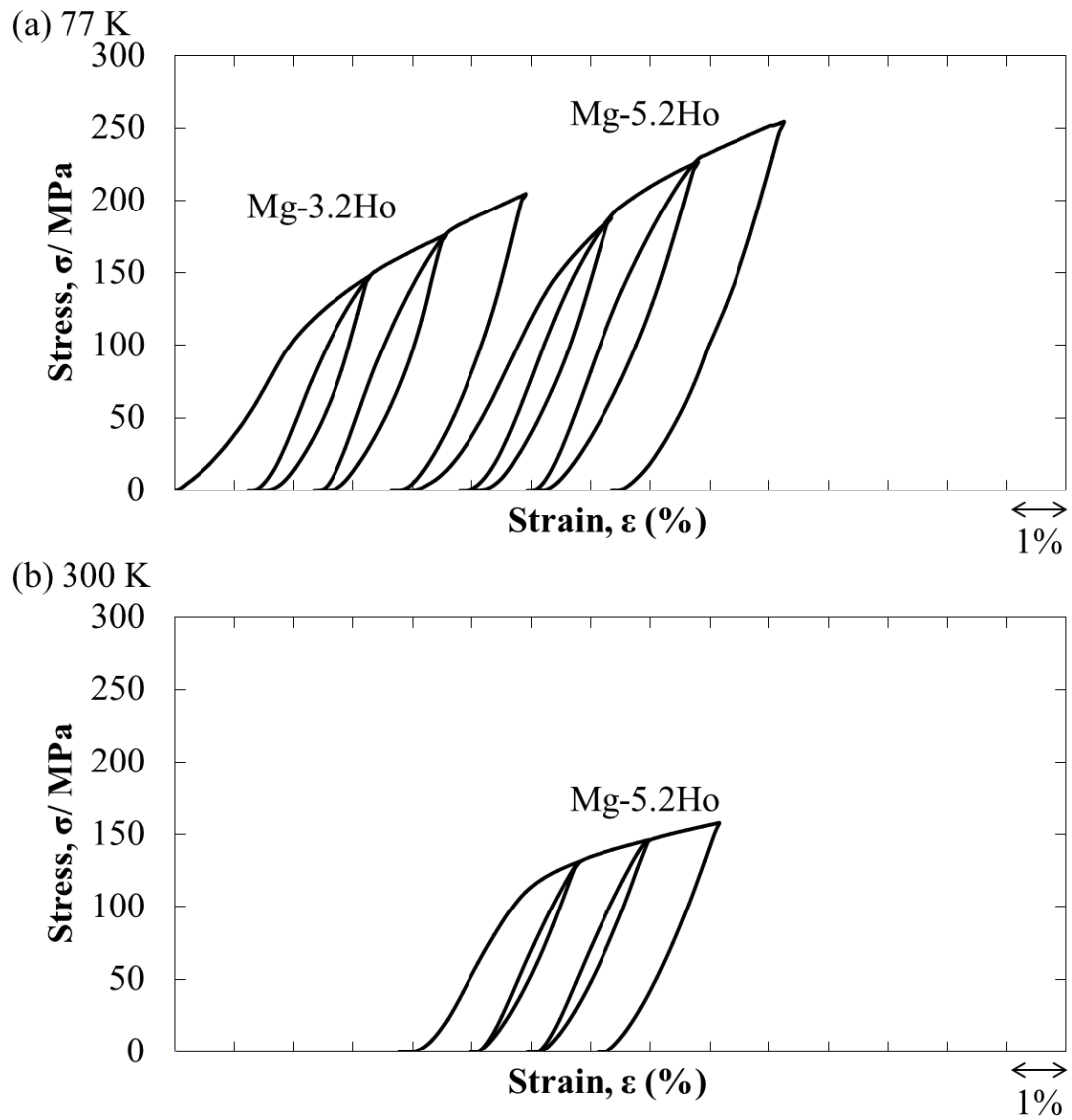


Fig. 7-11. Stress-strain curves of various polycrystalline Mg-Ho alloys at (a) 77 K and (b) 300 K.

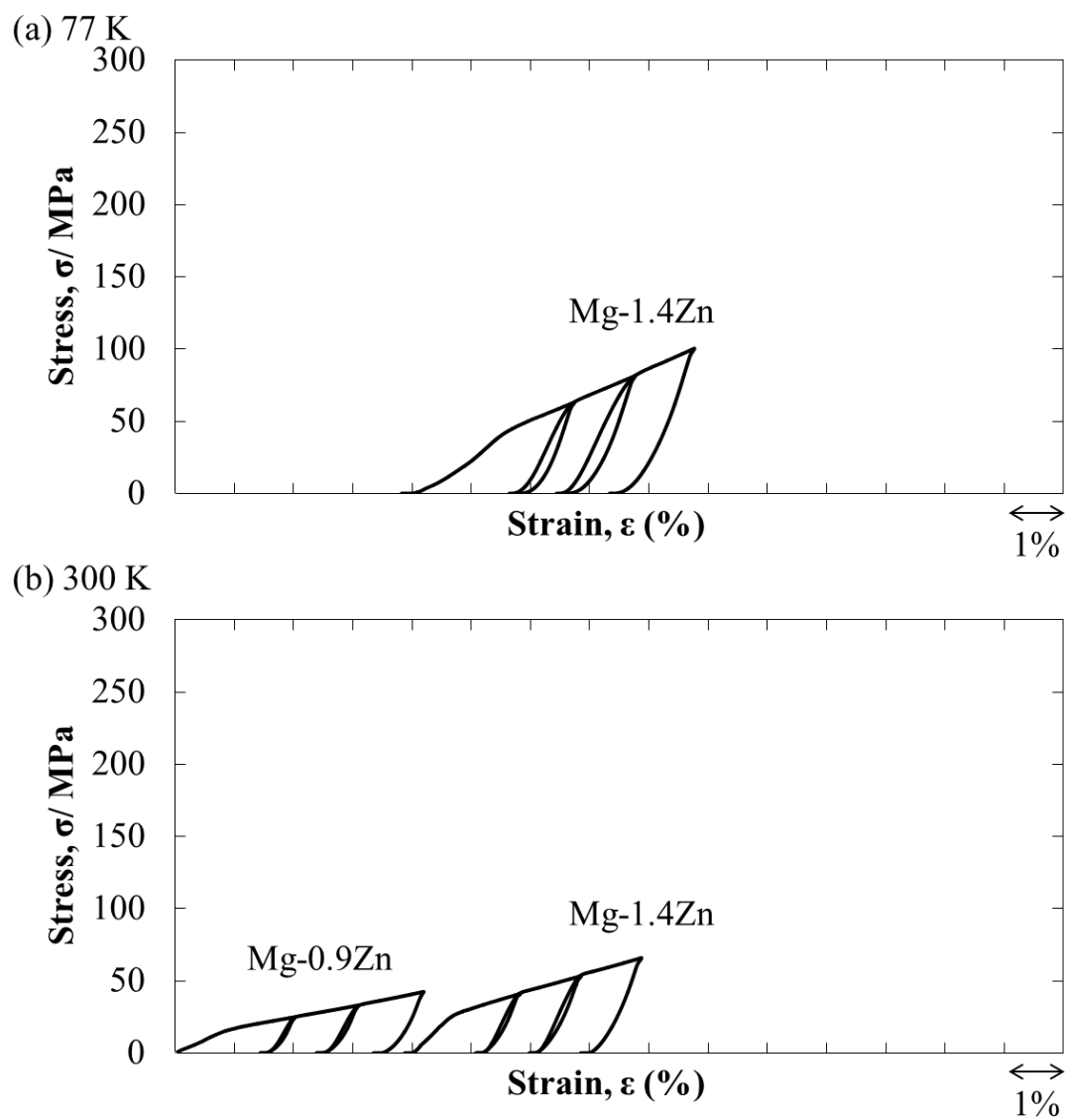


Fig. 7-12. Stress-strain curves of various polycrystalline Mg-Zn alloys at (a) 77 K and (b) 300 K.

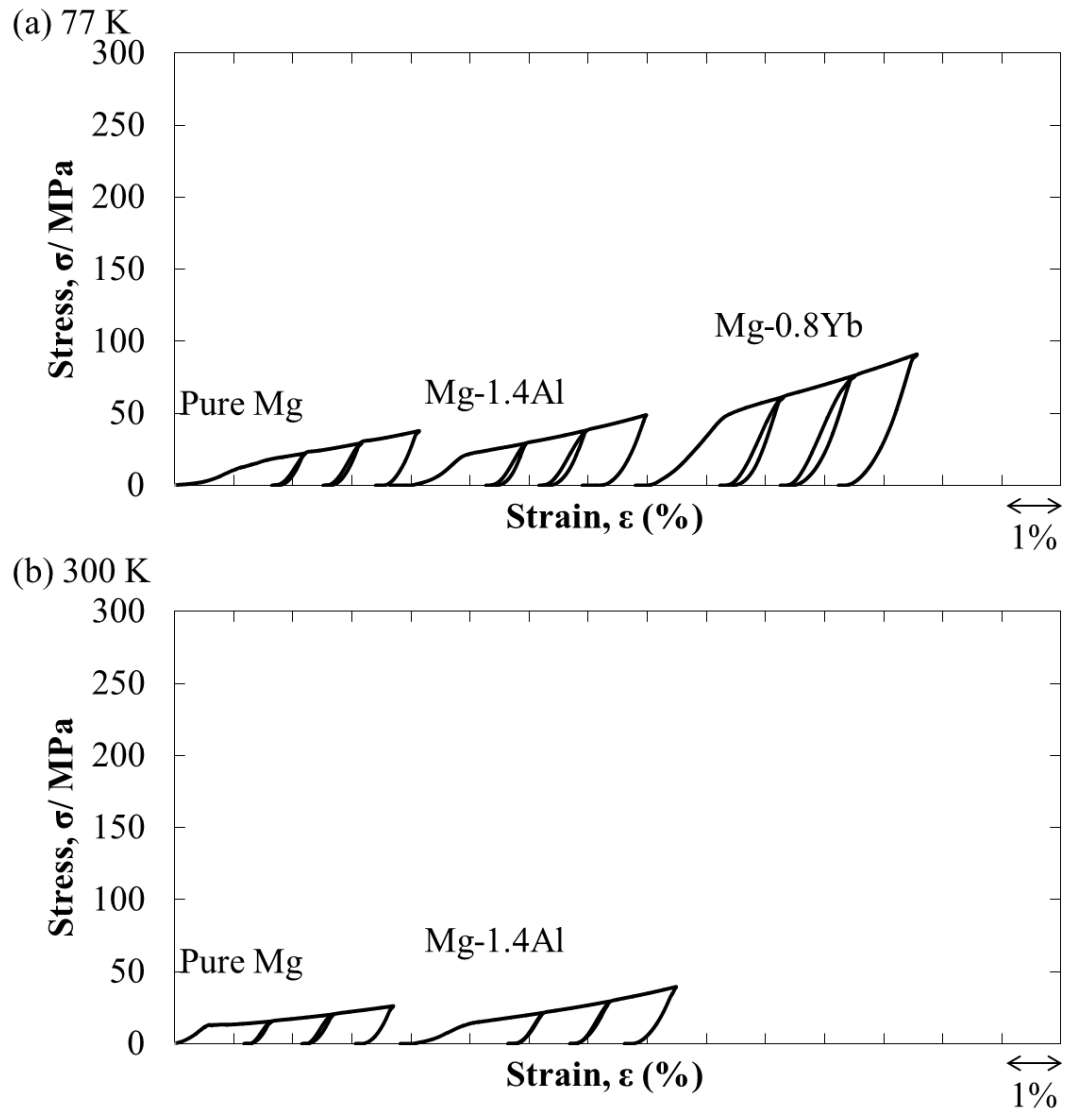


Fig. 7-13. Stress-strain curves of polycrystalline pure Mg, Mg-Al alloys and Mg-Yb alloys at (a) 77 K and (b) 300 K.

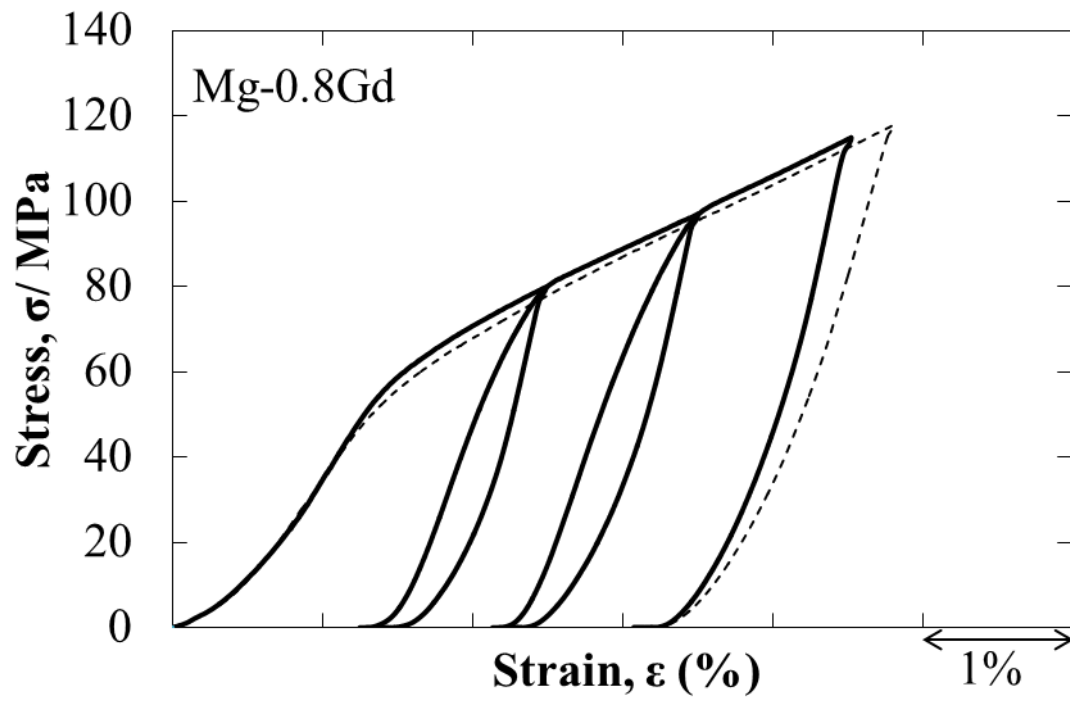


Fig. 7-14. A cyclic stress-strain curve and monotonic stress-strain curve of polycrystalline Mg-0.8at.%Gd alloys at 77 K.

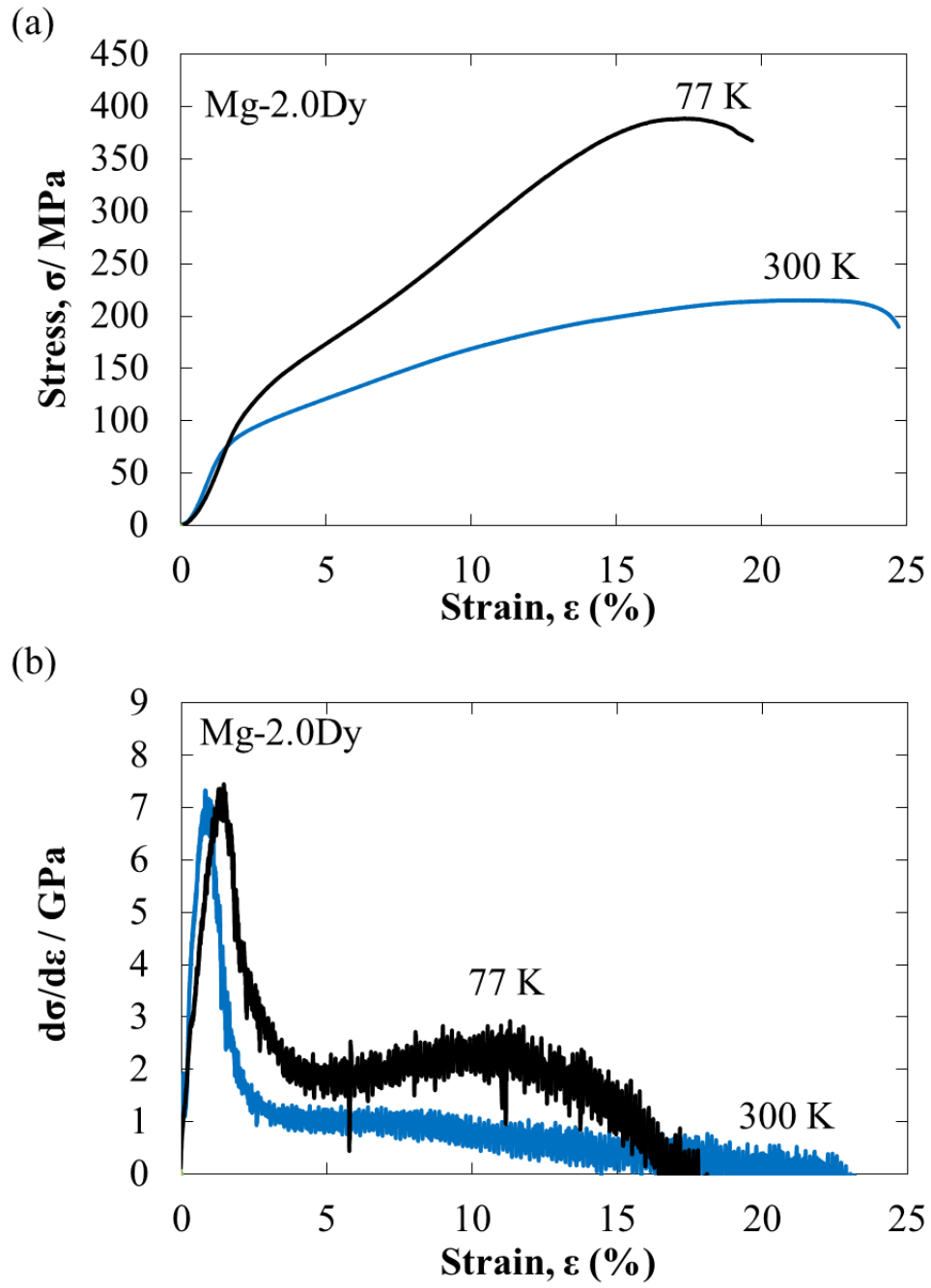


Fig. 7-15. (a) Stress-strain curves and (b) work hardening rate of Mg-2.0at.%Dy at 77 K and 300 K.

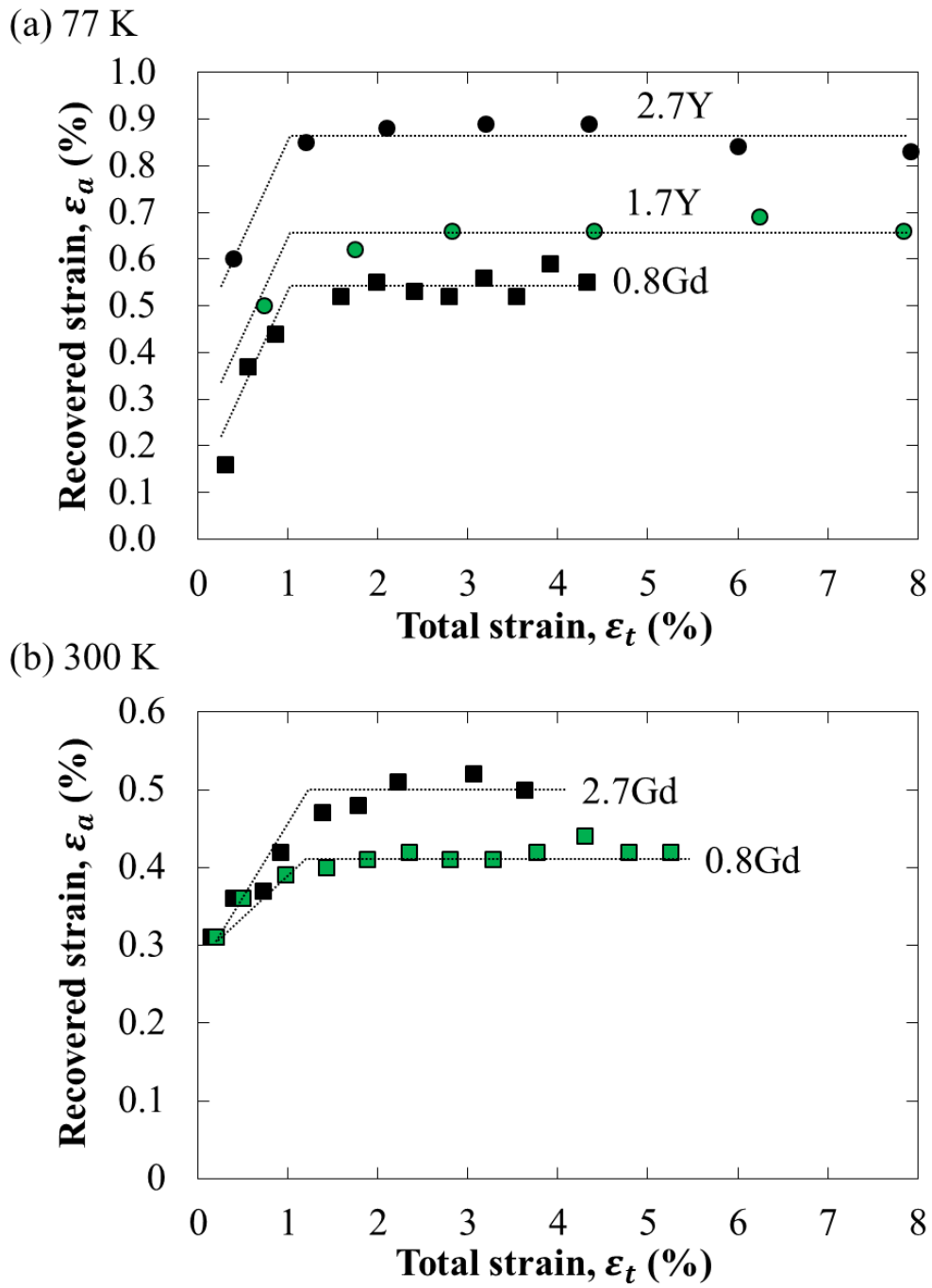


Fig. 7-16. Recovered strain ϵ_a as a function of total strain ϵ_t of various polycrystalline Mg alloys at (a) 77 K and (b) 300 K.

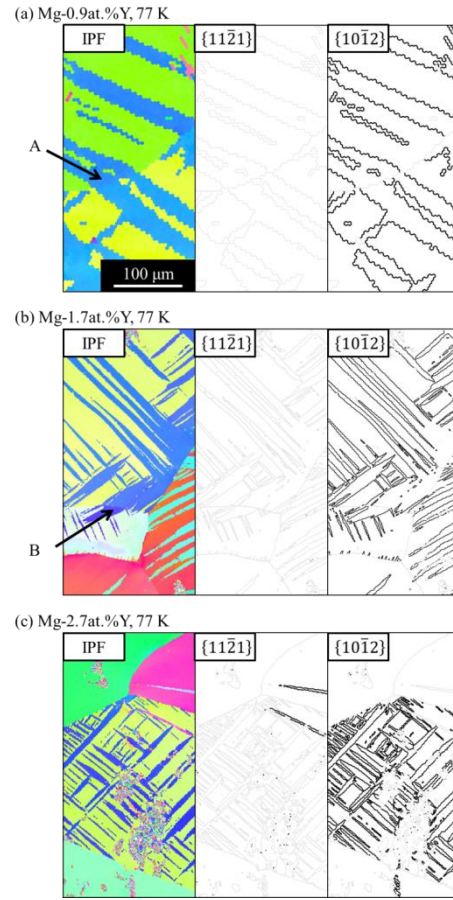


Fig. 7-17. The IPF of polycrystalline (a) Mg-0.9at.%Y, (b) Mg-1.7at.%Y and (c) Mg-2.7at.%Y after compression tests at 77 K. The thick black boundaries in center and right figures indicate the boundaries of $\{10\bar{1}2\}$ twins and $\{11\bar{2}1\}$ twins.

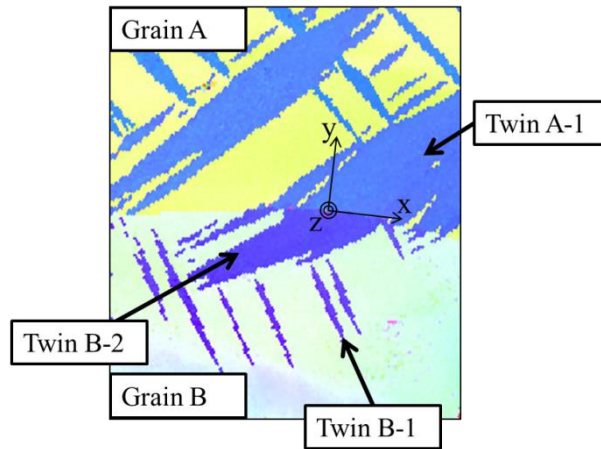


Fig. 7-18. The magnified IPF of Fig. 7-17 (b).

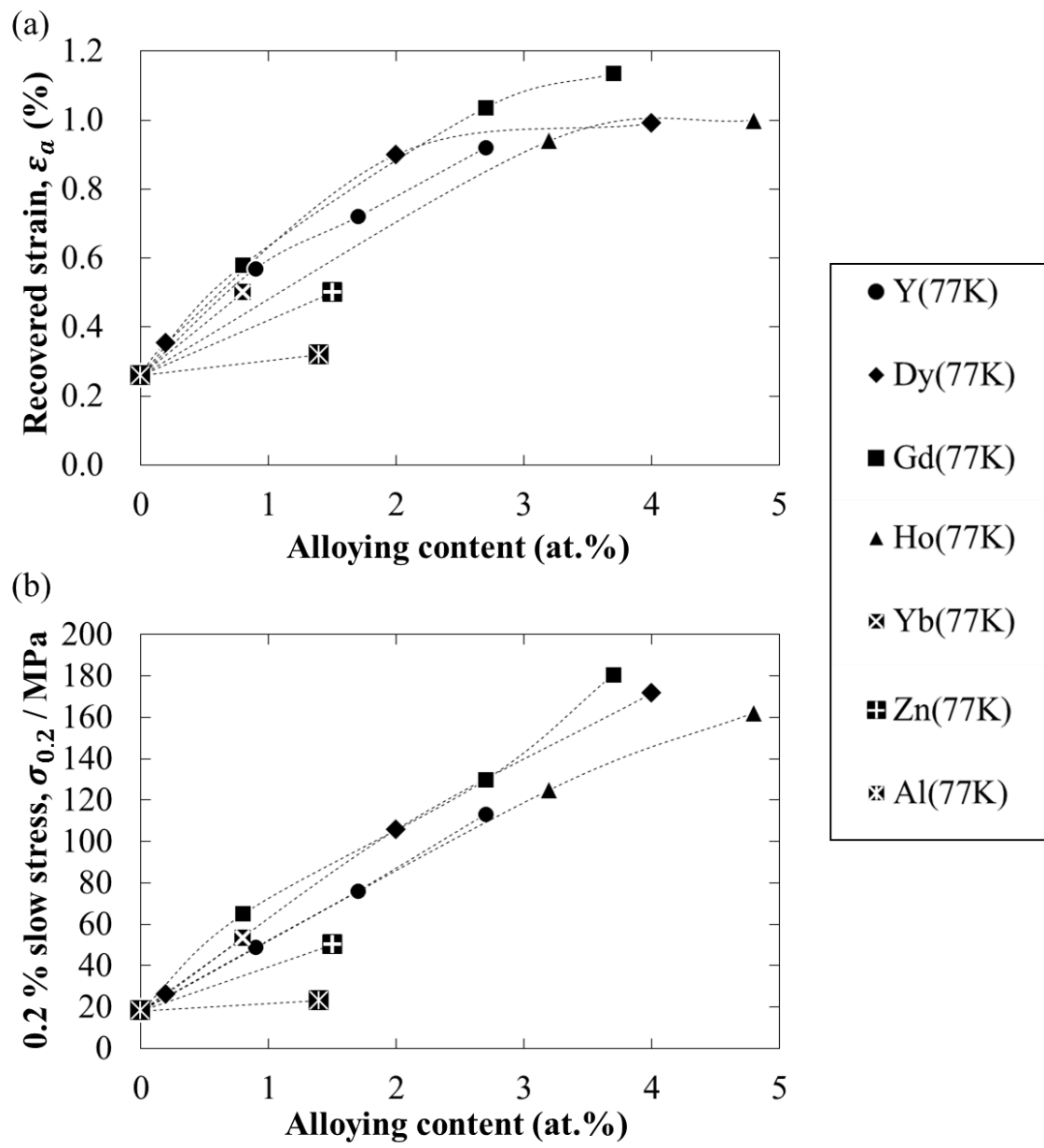


Fig. 7-19. Alloying content dependence of (a) ε_a and (b) $\sigma_{0.2}$ of various polycrystalline Mg alloys at 77 K.

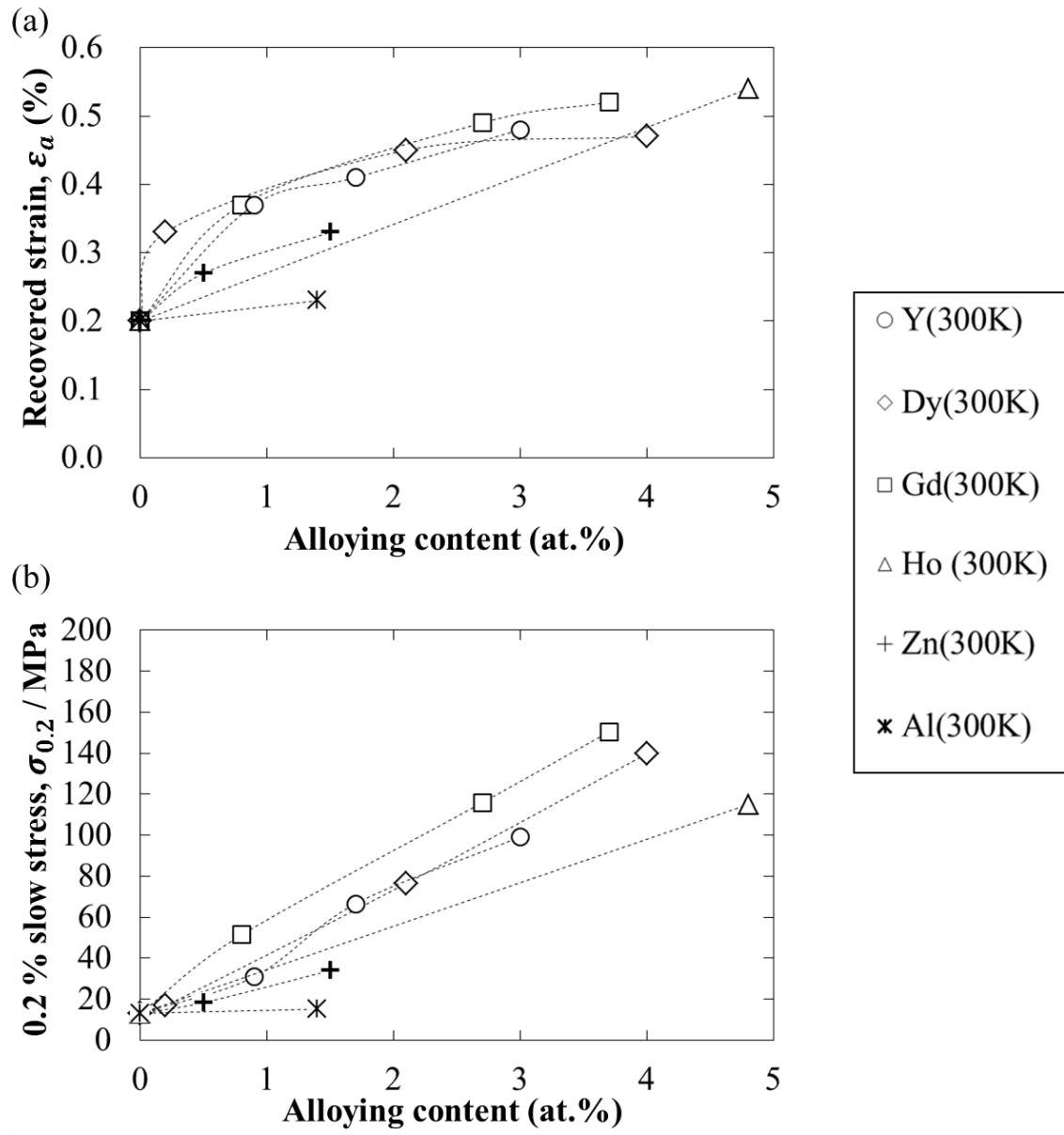


Fig. 7-20. Alloying content dependence of (a) ε_a and (b) $\sigma_{0.2}$ of various polycrystalline Mg alloys at 300 K.

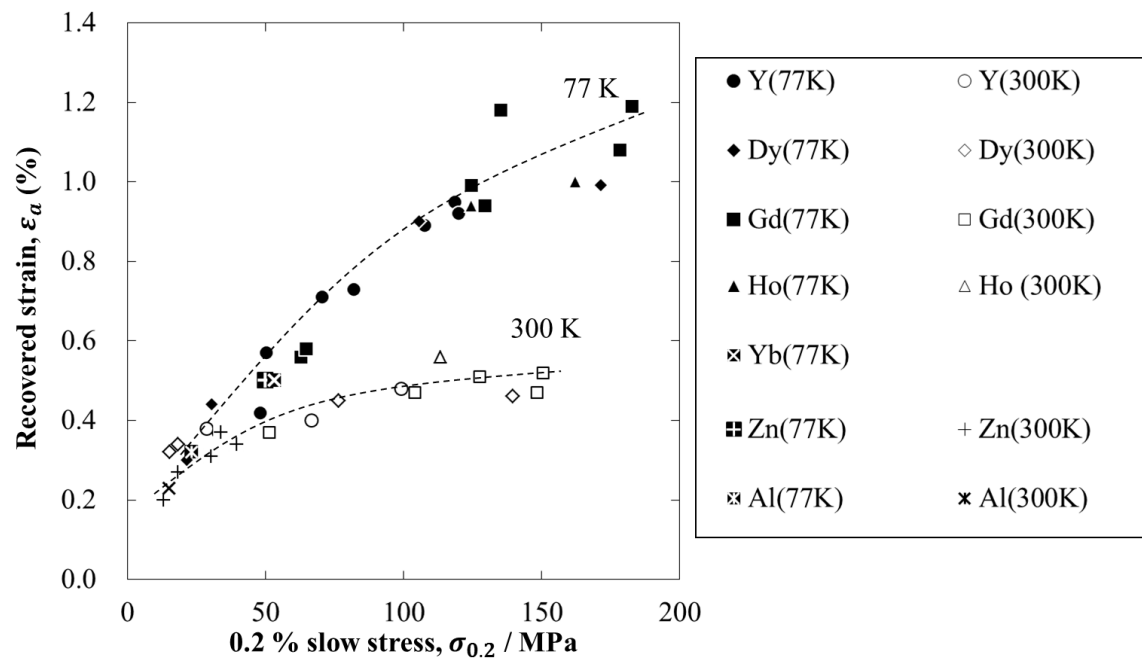


Fig. 7-21. The relationship between ε_a and $\sigma_{0.2}$ of various polycrystalline Mg alloys at 77 K and 300 K.

第 8 章. 結言

本研究では、Mg 合金における様々な塑性変形挙動を種々の塑性変形機構の CRSS 値に基づき解釈することを試みた。また、そのために必要な各塑性変形機構の CRSS の定量化を行った。各章で得られた主要な知見を以下に総括する。

第 2 章では、Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶を用いた各種機械試験を行うことに因り、種々の塑性変形機構 CRSS の Y 濃度依存性を評価した。またそれらの値より、Mg-Y 合金における非底面塑性変形機構の相対的な活動性を評価した。Y 濃度の増加に伴い、 $\tau_{N/B}$ で評価される非底面塑性変形機構の相対的な活動性は上昇することが明らかとなった。この結果は、先行研究において Mg-Y 合金多結晶を用いた機械試験後の観察により非底面塑性変形機構の活動が確認されているという報告と矛盾しない。

第 3 章では、Pure Mg 及び Mg-Y 合金単結晶を用いた Vickers インデンテーション及び In-situ Brinell インデンテーションを行うことに因り、より複雑な変形状況下における Mg 合金の塑性変形挙動を調査し、その結果を各塑性変形機構 CRSS に基づき解釈した。Pure Mg 単結晶における圧痕形状は[0001]に著しく伸長した形状異方性を示し、またその圧痕形状異方性は Y 濃度の増加に伴い減少した。Mg-Y 合金単結晶の Vickers インデンテーション後の試験片表面観察において、圧痕近傍で柱面すべりの活動が確認されたことから、Y 添加に因り非底面塑性変形機構の相対的な活動性が上昇したことが圧痕形状異方性の減少の要因であると考えられる。加えて、Pure Mg 多結晶を用いた In-situ Brinell インデンテーションより、結晶粒界近傍で結晶方位に依存する塑性異方性に起因する応力集中による大変形が確認された。このような応力集中は Mg 多結晶における破壊の一因であるため、圧痕形状異方性の小さい Mg-Y 合金では優れた常温延性を示したと考えられる。

第 4 章では、種々の塑性変形機構 CRSS を用いた von Mises の条件に基づく数値解析を行い、Mg-Y 合金における塑性変形能の理解を試みた。Y 添加により、 σ_5/σ_{5min} 及び σ_5/σ_1 は全ての応力軸で減少し、且つ各応力軸で一樣な値に近づくことが明らかとなった。そのため、Mg-Y 合金多結晶のそれぞれの結晶粒において均一に von Mises の条件を満たすことが容易となり、これが Mg-Y 合金多結晶における常温延性改善効果の一因であると

結論付ける。

第 5 章では、Mg 合金において報告例が非常に少ない $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の活動性を、Mg-Y 合金単結晶及び Mg-RE (RE: Y, Dy, Gd)合金多結晶を用いた圧縮試験より評価した。Mg-Y 合金単結晶を用いた圧縮試験の結果より、高濃度 Mg-Y 合金においては $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の CRSS が $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の CRSS を下回り、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の相対的な活動性が上昇することが明らかとなった。また、Mg-RE 合金多結晶を用いた圧縮試験結果から、Mg-Y 合金以外の Mg-RE 合金においても主たる双晶変形機構が $\{10\bar{1}2\}$ 双晶から $\{11\bar{2}1\}$ 双晶へ遷移する合金濃度が確認された。また、合金組成の増加に伴い $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の相対的な活動性が上昇することが多結晶試験の観点からも明らかとなった。

第 6 章では、Mg 合金における双晶擬弾性に因るひずみ回復効果を種々の組成及び応力軸を有する Mg-Y 合金単結晶を用いて評価した。ひずみ回復量は明瞭に Y 濃度に依存し、Mg-1.7at.%Y 程度までは Y 濃度の増加に伴いひずみ回復量も増加する。これは、Y 添加に因り底面すべり CRSS が著しく増加することで、底面すべり活動による双晶起因の弾性ひずみ緩和が起り難くなるためであると推測される。また一方で、Mg-1.7at.%Y 以上の Y 濃度では Y 濃度の増加に伴いひずみ回復量が減少する。これは、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の相対的な活動性が上昇することに因り Detwinning を引き起こす $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の活動量が減少したためであると考えられる。加えて、ひずみ回復量は圧縮応力軸にも依存し、また $[10\bar{1}0]$ 圧縮に比べ $[11\bar{2}0]$ 圧縮におけるひずみ回復量は明瞭に小さい。これは、 $[11\bar{2}0]$ 圧縮では $\{10\bar{1}2\}$ 双晶内部において負荷応力に起因して底面すべりが活動することが容易であることに起因すると考えられる。また、 $[10\bar{1}0]$ 圧縮に比べ $[11\bar{2}0]$ 圧縮では $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の相対的な Schmid factor が大きいことも、 $[11\bar{2}0]$ 圧縮におけるひずみ回復量が比較的小さいことの要因であると推測される。

第 7 章では、Mg 合金における双晶擬弾性に因るひずみ回復効果の合金組成及び温度依存性を種々の Mg 二元系固溶体合金多結晶を用いて評価した。添加元素に因らず、合金組成の増加に伴いひずみ回復量も増加した。また、変形温度を低下させることによりひずみ回復量が増加した。これは、合金組成の増加及び変形温度の低下は、双晶が結晶粒界に与える弾性ひずみ緩和のために活動する底面すべりの CRSS を上昇させるためであると考えられ

る。また、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶も結晶粒界における弾性ひずみ緩和のために活動することが明らかとなった。ひずみ回復量の増加量は、Zn 及び Al の添加に比べ希土類元素添加の方が大きいことが明らかとなった。希土類元素添加材におけるひずみ回復量と 0.2 %流動応力の関係は各温度でおおよそ一つの曲線で表されることから、希土類元素の添加は底面すべり、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶及び $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の CRSS に対して同程度の影響を与えることが示唆された。

Mg 合金における塑性変形能、特異的な双晶変形機構の活動性及び双晶擬弾性に因るひずみ回復現象といった種々の塑性変形挙動は、各塑性変形機構の CRSS の観点から合理的に理解することが本研究により明らかとなった。本理解は、高延性化、高強度化及び高機能化を目的とした合金設計において有用であると結論する。

Appendix 1 純せん断試験法における分力成分

本研究では純せん断試験を用いた CRSS の定量的評価を目標としており、本試験方法が従来の圧縮試験によるに比べどのような優位点を持つかを検討する。Mg 単結晶の力学試験において問題となるのは、最も活動しやすい底面すべりを抑制しながら非底面すべりを活動させる際に、引張双晶が導入される点である。底面すべりのすべり面・すべり方向は $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 、柱面すべりのそれは $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ である。圧縮応力軸を c 軸と垂直、かつ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ と 45° の角度を持った方向とした圧縮試験片を作製すれば、底面すべりの Schmid factor が 0、かつ柱面すべりの Schmid factor を最大値である 0.5 とすることができる。しかしその際の引張双晶 $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1 \rangle$ の Schmid factor の最大値は 0.43 となり、柱面すべりのそれとの比の値は 1.16 である。つまり、圧縮試験を用いて柱面すべりの CRSS を求めるとすると、Eq. (2-4)に示されるようにその値が引張双晶の CRSS の 1.16 倍以下でなくてはならない、という条件を満足する必要がある、これは困難であると予想される。

外力と RSS を結び付けるパラメータとしての Schmid factor 及び Shear factor を以下のように再定義する。

Fig. A1-1 に示す幾何学的条件下で、試験片に単軸応力 σ_z を負荷することを考える。ここで x 軸及び y 軸は周方向、z 軸は応力軸方向と一致している。x-y-z 座標系を y 軸回りに θ 、z'軸回りに φ 回転させることで、x''-y''-z''座標系へと変換することができ、その際の $\tau_{x''y''}$ への変換係数は図のすべり面、すべり方向に対する Schmid factor となると考えられる。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{x''} & \tau_{x''y''} & \tau_{x''z''} \\ \tau_{y''x''} & \sigma_{y''} & \tau_{y''z''} \\ \tau_{z''x''} & \tau_{z''y''} & \sigma_{z''} \end{pmatrix} = R_2 R_1 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix} R_1^t R_2^t$$

$$= \sigma_z \begin{pmatrix} \sin^2\theta \cos^2\varphi & \sin^2\theta \sin\varphi \cos\varphi & -\sin\theta \cos\theta \cos\varphi \\ \sin^2\theta \sin\varphi \cos\varphi & \sin^2\theta \sin^2\varphi & -\sin\theta \cos\theta \sin\varphi \\ -\sin\theta \cos\theta \cos\varphi & -\sin\theta \cos\theta \sin\varphi & \cos^2\theta \end{pmatrix}$$

R_1 : y 軸周り θ 回転テンソル

R_2 : z'軸周り φ 回転テンソル

となり、 $\tau_{x''y''}$ の係数、つまり Schmid factor は $-\sin\theta \cos\theta \cos\varphi$ となる。ここで応力軸である z 軸と平行な単位ベクトル $\vec{A}$ 、すべり方向と平行な単位ベクトル $\vec{B}$ を x'-y'-z'座標系上に表したものが Fig. A1-2 である。 $\vec{A}$ と $\vec{B}$ の内積は

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = -\sin\theta \cos\varphi = \cos\lambda$$

となり、ここで λ は圧縮応力軸とすべり方向の成す角度である。これを用いることで Schmid factor は

$$-\sin\theta \cos\theta \cos\varphi = \cos\theta \cos\lambda$$

となり、これは圧縮応力軸とすべり面法線方向との成す角度が θ 、すべり方向との成す角度が λ である際の Schmid factor である。

次に、せん断応力下における RSS を求めるための係数としての Shear factor を求める。例として引張双晶における Shear factor の計算方法を以下に示す。

Fig. A1-3 に第二章で行った $\{10\bar{1}0\}\{1\bar{2}10\}$ 純せん断試験における HCP 格子とせん断方向の幾何学関係を示す。Shear area にかかる応力は $\tau_{yz}=\tau_{zy}=\tau$ のみであり、その応力を $\{10\bar{1}2\}$ 面を $x''z''$ 面、 $\langle\bar{1}011\rangle$ 方向を x'' 方向とする回転テンソルを考慮すると

$$\begin{pmatrix} \sigma_{x''} & \tau_{x''y''} & \tau_{x''z''} \\ \tau_{y''x''} & \sigma_{y''} & \tau_{y''z''} \\ \tau_{z''x''} & \tau_{z''y''} & \sigma_{z''} \end{pmatrix} = R_4 R_3 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tau \\ 0 & \tau & 0 \end{pmatrix} R_3^t R_4^t$$

$$= \frac{\tau}{4} \begin{pmatrix} -2\sqrt{3} \sin^2 47^\circ & 2\sqrt{3} \sin 47^\circ \cos 47^\circ & -2 \sin 47^\circ \\ 2\sqrt{3} \sin 47^\circ \cos 47^\circ & -2\sqrt{3} \cos^2 47^\circ & 2 \cos 47^\circ \\ -2 \sin 47^\circ & 2 \cos 47^\circ & 2\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

R_3 : x 軸周り 30° 回転テンソル

R_4 : z' 軸周り 47° 回転テンソル

となり、 $\tau_{x''y''}$ の係数が純せん断試験による引張双晶の Shear factor となる。その値として $\frac{2\sqrt{3}}{4} \sin 47^\circ \cos 47^\circ = 0.43$ を得る。

同様に、本試験方法における柱面すべり及び底面すべりの Shear factor の値はそれぞれ 1.0、0.0 となる。

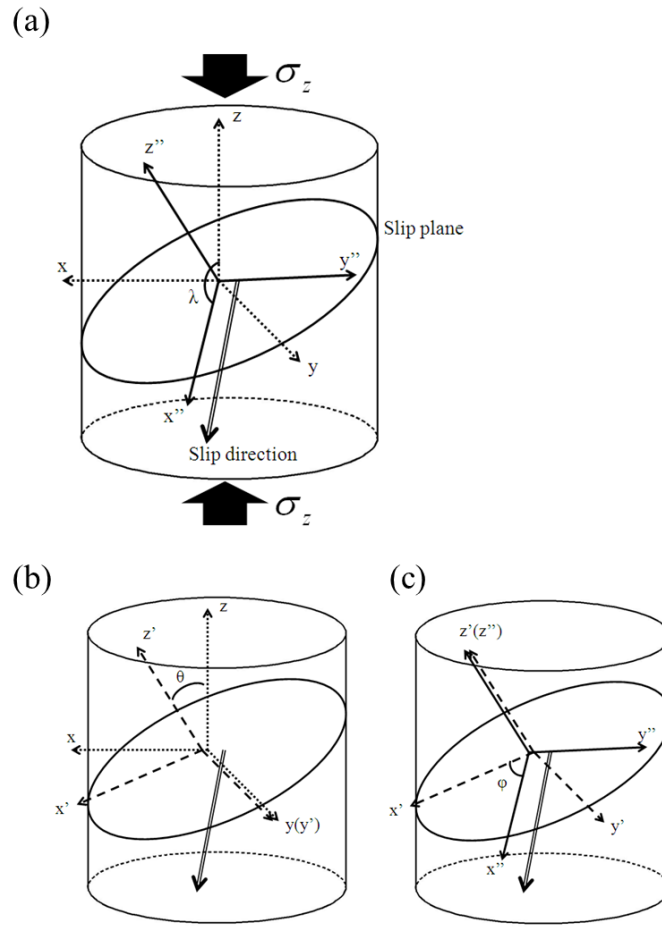


Fig. A1-1. Rotation angle between (a) stress axis and slip direction (b) stress axis and normal direction of slip plane (c) x'' and slip direction.

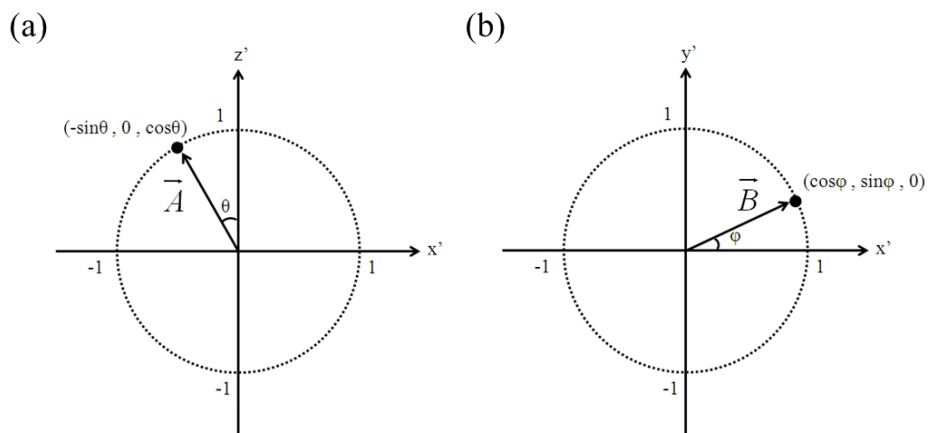


Fig. A1-2. Unit vectors in (a) x' - z' plane and (b) x' - y' plane. $\vec{A}$ is parallel to z axis and $\vec{B}$ is parallel to x'' axis.

Appendix 2 In-situ インデンテーション法の開発と諸観察

A2-1. 光学モデルに基づいた装置概要

押し込み過程における圧子接触領域の変化及び圧子接触領域近傍での試験片表面変化の In-situ 観察を行うために、In-situ インデンテーション法の開発を行った。圧子形状は JIS 規格(JIS B 7724)における Brinell インデンテーションに基づき、光学的に透明な半球状圧子(半径 $r = 500 \mu\text{m}$)を選択した。以後、半球状圧子を用いた In-situ インデンテーションを In-situ Brinell インデンテーションと呼ぶ。Fig. A2-1 に(a)In-situ インデンテーション装置の外観写真、(b)模式図、及び(c)共焦点レーザー顕微鏡における、半球状圧子と試験片表面の接触点に焦点がある場合の光路の模式図を示す。本研究における観察には He-Ne 共焦点レーザー顕微鏡(Lasertec(株)、1LM21H、レーザー波長 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$)及び長焦点対物レンズ(焦点距離 200 mm)を用いた。コンピュータで制御されたピエゾ素子(Physik Instrumete GmbH & Co., N-214)により試験片を設置した装置駆動部を上下に移動させることで試験片上面に押し込み試験を行う。その際の押し込み荷重はフォースセンサー(Kistler Instrumete AG、type 9193)により計測した。

良好な観察像を得るために試験片と圧子の間は Immersion liquid (屈折率調整液)で満たした。以下に、圧子接触領域及び圧子接触領域近傍の試験片表面を観察するための本 In-situ インデンテーション法における光学モデルを述べる。なお、圧子押し込み中には元々平面であった試験片表面と圧子の接触領域近傍で Sink-in もしくは Pile-up 等を生じ、これにより試験片表面は複雑な曲面となるが、ここではまず、圧子押し込み時でも試験片表面を平坦と仮定したモデルを適用する。顕微インデンテーション法[151-153]で用いられる光学的に透明な圧子の屈折率は、大気屈折率に比べ非常に大きい。そのため従来の顕微インデンテーション法では透明圧子と大気の界面で光が大きく屈折し、広範囲の試験片表面に焦点を合わせることが困難である。そのため、圧子接触領域近傍における試験片表面の広範囲での良好な観察像は得られない。これは「圧子」及び「圧子と試験片表面間の空間」で屈折率が大きく異なることに起因する。一般に屈折率の異なる二つの物質の界面を光が通過する際に、光は屈折する。物質 1 と物質 2 の屈折率をそれぞれ n_1 および n_2 、それらの界面を光が物質 1 から物質 2 へ通過する際の入射角を θ_1 、出射角を θ_2 とした際にその関係は

$$n_1 \times \sin \theta_1 = n_2 \times \sin \theta_2$$

$$\sin \theta_1 = n_2/n_1 \times \sin \theta_2 \quad (\text{A2-1})$$

として表される(スネルの法則(Fig. A2-2(a))). また、入射角 θ_1 が以下の式で示される臨界角 θ_0 を超えた場合、入射光は全反射し界面を通過しない。

$$\sin \theta_0 = n_2/n_1 \quad (\text{A2-2})$$

本試験装置において物質 1 および物質 2 はそれぞれ圧子、屈折率調整液に対応する。ここで、圧子及び屈折率調整液の屈折率をそれぞれ n_i 、 n_r とする。屈折率が透明圧子より大きい屈折率調整液の選択肢は少ないことから、本研究では $n_r/n_i < 1$ となる圧子-屈折率調整液の組み合わせにおける観察像を比較し議論を行うこととする。Eq. (A2-1)より、圧子と屈折率調整液の屈折率比 n_r/n_i が 1 に近いほど入射角 θ_1 と出射角 θ_2 の差が小さくなる。ここで、光路の表面落射位置が半球状圧子と試験片の接触点から離れるに伴い、圧子-屈折率調整液界面に対する入射角 θ_1 は増加する(Fig. A2-2(b)). Eq. (A2-2)より、圧子-屈折率調整液界面に対する入射角 θ_1 が臨界角 θ_0 を超えた際に全反射が生じる。故に圧子の縁近傍の領域において全反射が生じ、観察像を得ることができなくなる。Eq. (A2-2)より、 n_r/n_i を 1 に近づけることで θ_0 は 90° に近づき、全反射により観察像を得ることができない領域(以後、不可視領域(Invisible area))を減少させることができる。したがって良好な試験片表面の観察像を得るためには n_r/n_i を 1 に近づける必要がある。なお Eq. (A2-2)より、 $n_r/n_i > 1$ の場合には全反射は生じない。

従来の顕微インデンテーション法における理想的な透明圧子の一つとして高硬度であるダイヤモンドが用いられている。ダイヤモンド及び大気の屈折率はそれぞれ $n_i=2.42$ 及び $n_r=1.00$ であり、それらの屈折率比は $n_r/n_i=0.41$ である。上述の通り、広範囲で良好な観察像を得るためには屈折率比 n_r/n_i を 1 に近づける必要がある。その目的のために、互いの屈折率が近い圧子及び屈折率調整液を選択する必要がある。

適切な屈折率調整液として、以下の条件を満たす物質を選択する。

1. 屈折率が圧子のそれに近い。
2. 光学的に透明である。
3. 揮発性が少ない。
4. 毒性が無い。
5. 試験片及び圧子と反応しない。
6. 試験環境下において安定である。
7. 入手が容易である。

以上の条件を満たす屈折率調整液として、ここではシリコーンオイル(TRUSCO、TO-SP10-N)及びケロシン(純正化学株式会社)を選択した。シリコーンオイル及びケロシンの屈折率はそれぞれ 1.51[154]、1.43[155]であり、且つ上記条件を満たす。また適切な圧子として、以下の条件を満たす物質を選択する。

1. 屈折率が屈折率調整液のそれに近い。
2. 光学的に透明である。
3. 硬度が高い。
4. 毒性が無い。
5. 試験片及び屈折率調整液と反応しない。
6. 試験環境下において安定である。
7. 入手が容易である。

以上の条件を満たす圧子として、ここではサファイア及び石英ガラス(共に Edmund Optics)を選択した。サファイア及び石英ガラスの屈折率はそれぞれ 1.77、1.46[156]である。Table 4-1 に本研究で用いた圧子及び屈折率調整液の屈折率及び試験を行った組み合わせにおける屈折率比 n_r/n_i を示す。サファイア-大気(屈折率調整液無し)、石英ガラス-大気、サファイア-シリコーンオイル及び石英ガラス-ケロシンの組み合わせをそれぞれ comb. 1、comb. 2、comb. 3、及び comb. 4 とする。適切な圧子-屈折率調整液の組を選択することで、ダイヤモンド圧子を用いた従来の顕微インデンテーション法に比べ n_r/n_i を 1 に近づけることが可能であることがわかる。JIS 規格(JIS B 7724)では、圧子に用いる材料の硬度は 1500 HV 以上であることとしている。サファイア及び石英ガラスの硬度はおおよそ 2000 HV[157,158]及び 1200 HV[159,160]である。屈折率の小さな石英ガラスの硬度は JIS 規格により規定されているそれに比べ小さい。しかし Table 4-1 に示す通り石英ガラス圧子を用いることで n_r/n_i をより 1 に近づけることが可能であるため、低硬度の材料における In-situ インデンテーションでは石英ガラス圧子を用いることでより良好な観察像を得ることが可能である。

Table 4-1 に示す圧子-屈折率調整液の各組を用いた In-situ Brinell インデンテーションにおける観察像の比較に先立ち、それぞれの屈折率比 n_r/n_i を用いた光路に関するシミュレーションを行った。試験片に入射する光は、試験片に対する垂直落射光に加えて角度を持つ成分があり(Fig. A2-1(c))、その角度の大きさは対物レンズの開口数 NA(本研究では $NA=0.16$)から求められる。単色レーザー光を用いた顕微鏡は色収差が無い場合、

レンズと平滑な試験片表面との間が一様な屈折率の媒質で占められているならば、全観察領域において焦点位置を試験片表面と一致させることが可能である。しかし本装置において、レーザー光は大気、圧子、屈折率調整液という異なる屈折率を有する三種類の媒質の中を通ることとなる。光は屈折率が異なる二種類の物質の界面を通過する度に屈折するため、本装置の構成において焦点位置は観察位置によって異なり、半球状圧子と試験片表面の接触点に焦点を合わせていても、そこから w だけ移動した位置では焦点位置は試験片表面と一致しなくなる(Fig. A2-3(a))。この不一致を、圧子-屈折率調整液の組として屈折率比が最も 1 に近くなる石英ガラス-ケロシン(comb. 4, $n_r/n_i = 0.98$)の屈折率を用いて計算した。共焦点光学系におけるレーザー光検出器で同一の位置に対応する Ray 1 及び Ray 2 を考える。Ray 1 を対物レンズ中心を通過する光、Ray 2 を焦点位置側の対物レンズ端を通過する光とする(Fig. A2-3(a))。なお、Ray 1 及び Ray 2 以外にも落射光が存在するが、試験片表面と焦点位置の差が最大となる Ray 1 及び Ray 2 の組み合わせを用いて計算を行った。Ray 1 及び Ray 2 の交点として求められる焦点位置と圧子-試験片の接触点間の、試験片表面と平行方向の距離を w とし、Fig. A2-3(b)に各 w における焦点位置 f を示す。 $f = -500 \mu\text{m}$ において焦点位置は試験片表面と一致する。 w の増加に伴い、焦点位置 f と試験片表面位置($f = -500 \mu\text{m}$)の距離は増加していくことがわかる。また焦点位置 f が $-500 \mu\text{m}$ から離れることで、異なる試験片表面から反射された光により観察像が結像されることとなる(Fig. A2-3(a))。各 w におけるその試験片表面上での位置の差 dw を Fig. A2-3(c)に示す。 w の増加に伴い dw も増加することがわかる。一方、光学顕微鏡における分解能 δ は Rayleigh の式より

$$\delta = 0.61 \frac{\lambda}{NA} \quad (\text{A2-3})$$

として表され、本研究における値($\lambda = 632.8 \text{ nm}$ 、 $NA = 0.16$)を代入することで $\delta = 1.76 \mu\text{m}$ を得る。Fig. A2-3(c)により $dw = 1.76 \mu\text{m}$ では $w = 399 \mu\text{m}$ となるため、圧子中心からの距離が半径 $399 \mu\text{m}$ 以下の範囲における dw は本研究での共焦点レーザー顕微鏡の分解能より小さく、観察上大きな障害にならないと考えられる。すなわち、押し込み荷重が十分小さく、In-situ 観察域半径が $399 \mu\text{m}$ 以下である場合は、観察対象域に対して明瞭な画像が得られることとなる。よって以降では、試験片表面に対する垂直落射光のみを用いた計算に基づき更に検討を進めることとする。

A2-2. 比較：光学モデルと実験観察

圧子と屈折率調整液の屈折率比 n_r/n_i は 1 ではないため、それらの界面で光は屈折する。また、屈折率が高い物質から小さい物質へ光が通過する際に入射角 θ_1 が臨界角 θ_0 を超える場合、光は全反射を起こすため観察ができない。それらの議論を行うために、光学モデルに基づいた計算及び Pure Ag を用いた In-situ Brinell インデンテーション試験を行い、本 In-situ インデンテーション法から得られる観察像の妥当性を評価した。Pure Ag は鏡面研磨が容易であり、また耐酸化性が良いことから、試験中に良好な試験片表面状態を保つことができる。また Pure Ag は比較的硬度が低く、対称性の良い FCC 構造であるため等方的な塑性変形となり評価しやすいことが期待される。これらの理由より、Pure Ag を試験片として選択した。

A2-2-1. 各圧子-屈折率調整液における観察像

圧子-屈折率調整液の組み合わせごとに得られる像の変化を考察するために、以下に示す光学モデルに基づいた計算を行った。垂直落射光 Ray 3 において、圧子先端から被観察位置までの距離を x 、レーザー光の検出器において結像される位置を a と定義する (Fig. A2-4(a))。Eq. (A2-1) より、各条件における x と a の関係を計算した (Figs. A2-4(b)(c))。光の波長として、 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ (He-Ne レーザー) を用いた。レンズと試験片表面との間が一様な屈折率の媒質で占められているならば、 $x = w$ となる。ここでの w は Fig. A2-3(a) で示したものであり、 n_r/n_i が 1 に十分近い場合は $x \approx w$ と近似される。comb. 1、comb. 2、comb. 3、及び comb. 4 は Table A2-1 に示す圧子-屈折率調整液の組み合わせである。Figs. A2-4(b)(c) 中の点線は $x=a$ 、つまり圧子と屈折率調整液の屈折率比 n_r/n_i が 1 で光の屈折が起こらない状態を意味し、屈折率比 n_r/n_i が 1 に近い組み合わせほど x が a に近い (点線で示した $x=a$ に近い) ことがわかる。また、 a がある値 (例として comb. 1 において $a = 279 \mu\text{m}$) を超えると、 a に対応する x は存在しない。これは上述した光の全反射に起因する。圧子は半球状であるため、圧子と試験片の接触点から離れるほど入射角 θ_1 は大きくなり (Fig. A2-2(b))、 a がある値以上に大きい位置では全反射が起こる。Eq. (A2-2) より n_r/n_i が 1 未満の組み合わせでは、 n_r/n_i が 1 に近づくほど臨界角 θ_0 が 90° に近くなり、球面での全反射が起きる条件が満たされ難くなる。よって屈折率調整液を用いることで全反射による不可視領域を減少させることができ、観察可能な領域が大きくなる。各組み合わせにおける観察可能な試験片表面の範囲は x の最大値から知ることができ、例として comb. 1 及び comb. 4 における x の最大値はそれぞれ $206 \mu\text{m}$ 及び $441 \mu\text{m}$ である。

また、各組合せにおいて一つの x に対して二つの a が存在する領域がある。これはある位置の試験片表面が二か所で結像されることを意味する。しかし Fig. A2-3(b)に示した通り、観察位置が圧子の縁に近づくに伴い焦点位置 f と試験片表面($f = -500 \mu\text{m}$)の距離が大きくなるため圧子の縁では明瞭な観察像を得ることができない。これらについては後述する。そのため、ある試験片表面位置が二か所で結像される現象は本研究において観察されなかった。

圧子圧入に伴い各位置における圧子-試験片表面間の距離が減少するため、圧入過程において x - a の関係が変化する。Fig. A2-4(c)に、圧子を試験片へ $h = 10 \mu\text{m}$ 押し込んだ際の x - a 曲線を示す。ここで h は押し込み深さであり、 $h = 0$ は試験片と圧子底の接触を、 $h > 0$ では試験片に圧子が押し込まれている状態を意味する。圧子及び屈折率調整液の屈折率として石英ガラス及びケロシン(comb. 4、 $n_r/n_i = 0.98$) のそれを選択し、実線は $h = 10 \mu\text{m}$ における x - a 曲線を、破線は各 a に対する $h = 10 \mu\text{m}$ での x (x_{10}) と $h = 0 \mu\text{m}$ での x (x_0 , Fig. A2-4(b))の差 $\Delta x = x_{10} - x_0$ を示す。 Δx の最大値は $\Delta x = 1.73 \mu\text{m}$ であり、観察像に明瞭な変化は与えないものと考えられる。

以上の検討結果を、Pure Ag を用いた In-situ Brinell インデンテーション結果と比較した。Pure Ag casting material にエメリー紙及びアルミナ研磨剤(粒径 $0.1 \mu\text{m}$)を用いた機械研磨を施した。その後 EBSD(Electron Back Scatter Diffraction)法により平均結晶粒径を測定した。圧子-屈折率調整液の組み合わせとしてサファイア-大気(comb. 1、 $n_r/n_i = 0.56$)、石英ガラス-大気(comb. 2、 $n_r/n_i = 0.68$)、サファイア-シリコンオイル(comb. 3、 $n_r/n_i = 0.85$)及び石英ガラス-ケロシン(comb. 4、 $n_r/n_i = 0.98$)を選択し、In-situ Brinell インデンテーションを常温、大気中で行った。変位速度は $1 \mu\text{m/s}$ 、最大押し込み荷重は 4.9 N もしくは 9.8 N とした。Fig. A2-5 に各条件における In-situ Brinell インデンテーションの観察結果を示す。EBSD 解析から測定された Pure Ag の平均結晶粒径は mm オーダーの非常に粗大なものであった。In-situ 観察像からわかるように押し込み荷重 9.8 N における圧子接触領域の直径は約 $240 \mu\text{m}$ であり、平均結晶粒径は圧子接触領域の直径と比較して十分に大きいものであった。Fig. A2-5 より、本手法は押し込み荷重の増加に伴う圧子接触領域の拡張過程及び圧子接触領域近傍での試験片表面を In-situ 観察することが可能であることがわかった。圧子押し込み中には試験片表面の圧子接触領域近傍で Sink-in もしくは Pile-up 等を生じ、それらに起因する試験片表面の変位量は圧子接触領域から離れるほど小さくなる[161]。そのため、試験片表面は曲面となる。Sink-in も

しくは Pile-up により試験片表面が曲面となることで焦点位置が試験片表面から離れることは観察の障害となり得る。しかし Fig. A2-5 の comb. 4 に示す観察像より、圧子接触領域近傍から圧子最外縁近傍までの広範囲で良好な観察像を得ることができていることがわかる。そのため、Pure Ag の In-situ Brinell インデンテーション観察において Sink-in もしくは Pile-up の観察像に対する影響は非常に小さいものであると考えられ、試験片表面を平坦とした計算モデルは検討に対し十分な精度を有するものであると言える。また $n_r/n_i = 0.56$ (comb. 1)ではほぼ圧子接触領域とそのすぐ外側のみの In-situ 観察しか可能ではないが、 $n_r/n_i = 0.68$ (comb. 2)では圧子接触領域の拡張過程と共に圧子接触領域近傍の試験片表面を同時に In-situ 観察することが可能となり、 n_r/n_i が 1 に近づくに従い観察可能な試験片表面の領域が拡大していくことがわかった。これは上述の計算結果と整合するものである。本研究での以後の実験観察における圧子-屈折率調整液組は、 n_r/n_i が比較的 1 に近く良好な観察像を得ることができたサファイア-シリコンオイル (comb. 3、 $n_r/n_i = 0.85$)もしくは石英ガラス-ケロシン(comb. 4、 $n_r/n_i = 0.98$)を用いることとする。

A2-2-2. 観察像の二次元的な歪みと計算結果の比較

本研究では軸対称な半球状圧子による Brinell 試験を用いることから、圧子接触中心からの距離にのみ依存した歪みのみが存在する。よって以下では、これまでに検討してきた光学モデルに基づいて二次元観察像の歪みについて検討・解釈する。このとき、二次元的な歪みを可視化するために、試験片表面に 25 μm 間隔で存在するマーキング点を考える(Fig. A2-6(a))。圧子及び屈折率調整液の屈折率として石英ガラス及びケロシン(comb. 4、 $n_r/n_i = 0.98$)のそれを選択し、試験片表面に対して垂直な波長 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ (He-Ne レーザー)の落射光を用いて観察するものとした。Fig. A2-6 における x 及び a は Fig. A2-4 で定義されたものであり、屈折率比 n_r/n_i が 1 に近い本条件下では $x \approx w$ と近似される。Figs. A2-6(b)(c)に得られる観察像の計算結果を示す。ここでの h は Fig. A2-4 で定義したものであり、圧子の試験片への押し込み深さを示す。圧子の縁に近い点ほど、像の歪、つまり x と a の差が大きい。加えて、圧子の縁付近では光の全反射によりマーキング点が観察されない。当然であるが、これらの結果は同じ仮定で求めた Fig. A2-4 と一致する。以上の計算結果を、Pure Ag を用いた In-situ Brinell インデンテーション結果と比較した。

上述の方法で作製した Pure Ag 試験片に、マーキング点としてナノインデントアー(HYSITRON TI950 TriboIndenter)を用いて押し込み試験片の表面に 25 μm 間隔で縦 40 点×横 40 点、計 1600 点のナノインデントを付けた。圧子-屈折率調整液の組み合わせとして石英ガラス-ケロシン(comb. 4、 $n_r/n_i = 0.98$)を選択し、In-situ Brinell インデンテーションを常温、大気中で行った。変位速度は 1 $\mu\text{m/s}$ とした。この結果を Fig. A2-6(d)に示す。Fig. A2-6(d)に目印として白破線を 50 μm 間隔で描いた。観察されたマーキング点は目印の白破線より外側に位置しており、実験結果と計算結果は良く一致している。

圧子の縁付近では、 a の増加に伴い徐々に実験観察像が暗くなることがわかった。この原因として、二つの理由が挙げられる。一つは光の入射角度である。Fig. A2-3(a)及び Fig. A2-4(a)に示す通り、試験片に入射する光は試験片表面に対する垂直落射光 Ray 3 に加えて、Ray 3 とは異なる入射角 θ_1 を持つ光がある。それらの光路ごとに圧子-屈折率調整液界面に対する入射角 θ_1 の大きさが異なるため、光路により全反射を起こす a 位置が異なることとなる。Eq. (A2-2)より、Fig. A2-4(a)における試験片表面に対する垂直落射光 Ray 3 及び Fig. A2-3(a)における Ray 2 の、全反射を起こす a 位置はそれぞれ489 μm 及び459 μm と計算された。したがって、圧子の縁に近づくに伴い、全反射を起こす落射光の割合が増加することがわかる。落射光の一部が全反射することにより、レーザー光の検出器において検出される光量が減少するため、観察像が暗くなる。このように、実際の観察像における像が徐々に暗くなる領域は各落射光の一部が全反射している領域と矛盾しない。もう一つの理由は、透明圧子界面における光の屈折による焦点位置の変化である。Fig. A2-3(b)に示したように、圧子中心からの距離 w が増加にするに伴い焦点位置 f は試験片表面($f = -500 \mu\text{m}$)から大きく離れることとなる。焦点位置と試験片表面位置の差がレーザー光の検出器において検出される光量に及ぼす影響を調べるため、各焦点位置における Pure Ag の表面観察を行った結果を Fig. A2-7(a)に示す。ここで対物レンズと Pure Ag の間は大気のみで占められており、圧子及び屈折率調整液は存在しない。Fig. A2-7 における f は Fig. A2-3 と同一であり、 $f = -500 \mu\text{m}$ において焦点位置は試験片表面と一致する。また Fig. A2-7(b)に画像処理ソフト(ImageJ ver.1.45l)を用いた観察像の Intensity 解析結果を示す。高い Intensity であることは、観察像が明るいことを意味する。全ての Intensity に対して $f = -500 \mu\text{m}$ における観察像の Intensity で規格化を行った。焦点位置 f が試験片表面($f = -500 \mu\text{m}$)から離れるに伴い規格化 Intensity は減少し、観察像は暗く且つ得られる試験片表面の情報が減少することがわかる。Fig. A2-7 より、

$f = -300 \mu\text{m}$ 、規格化 Intensity がおよそ 0.5 以下で試験片表面の観察像がほとんど得られなくなることがわかる。Fig. A2-3(b)に示す計算より、屈折率比 n_r/n_i が1に近い comb. 4($n_r/n_i = 0.98$)では $w = 459 \mu\text{m}$ において $f = -300 \mu\text{m}$ となる。屈折率比が1に近い場合およそ w と x は等しいと近似できるため、この位置($w = 459 \mu\text{m}$)は実際の観察像における像が徐々に暗くなる領域とよく一致する。したがって、これらが圧子の縁近傍で観察像が徐々に暗くなっていくことの原因である。

Table A2-1 Indenters, immersion liquids and their refractive indices.

Combination	Indenter	n_i	Immersion liquid	n_r	n_r/n_i
comb.1	Sapphire	1.77	No (air)	1.00	0.56
comb.2	Silica glass	1.46	No (air)	1.00	0.68
comb.3	Sapphire	1.77	Silicone oil	1.51	0.85
comb.4	Silica glass	1.46	Kerosene	1.43	0.98

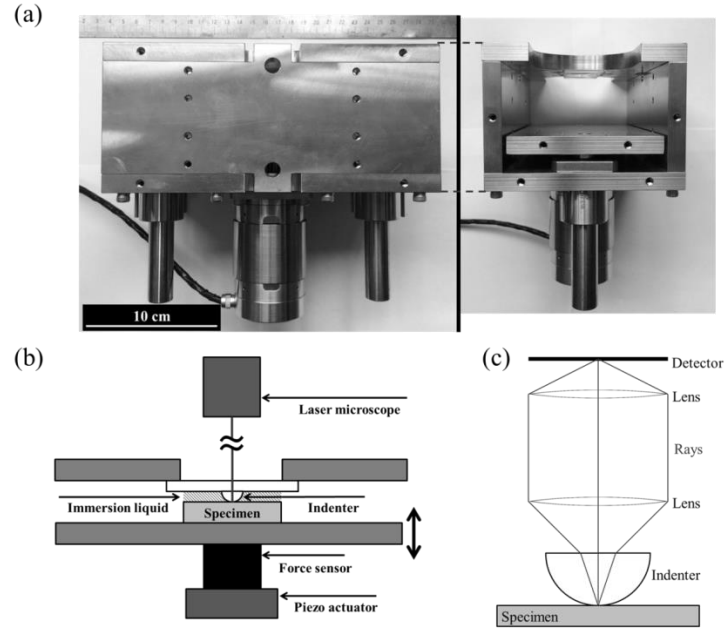


Fig. A2-1. (a) The in-situ indentation jig, (b) the schematic of in-situ indentation method and (c) the schematic of ray paths of the confocal laser microscope.

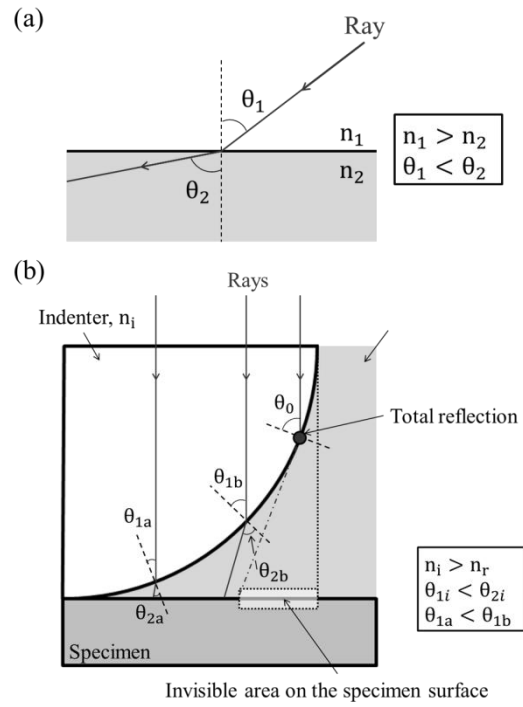


Fig. A2-2. The schematics of (a) Snell's law and (b) the relationship between incident angle and positions.

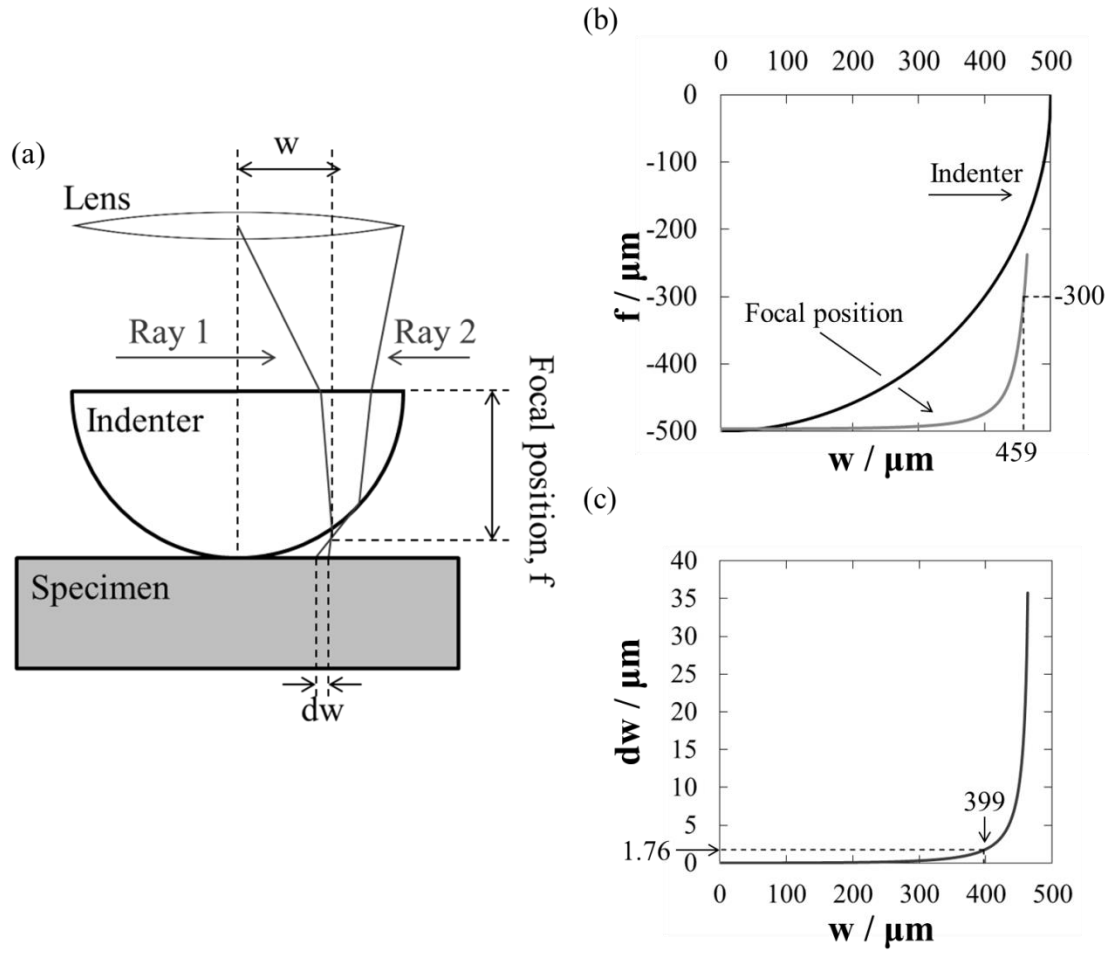


Fig. A2-3. (a) The schematic of ray paths, (b) focal positions “ f ” and (c) “ dw ” as a function of positions “ w ” with $n_r/n_i = 0.98$.

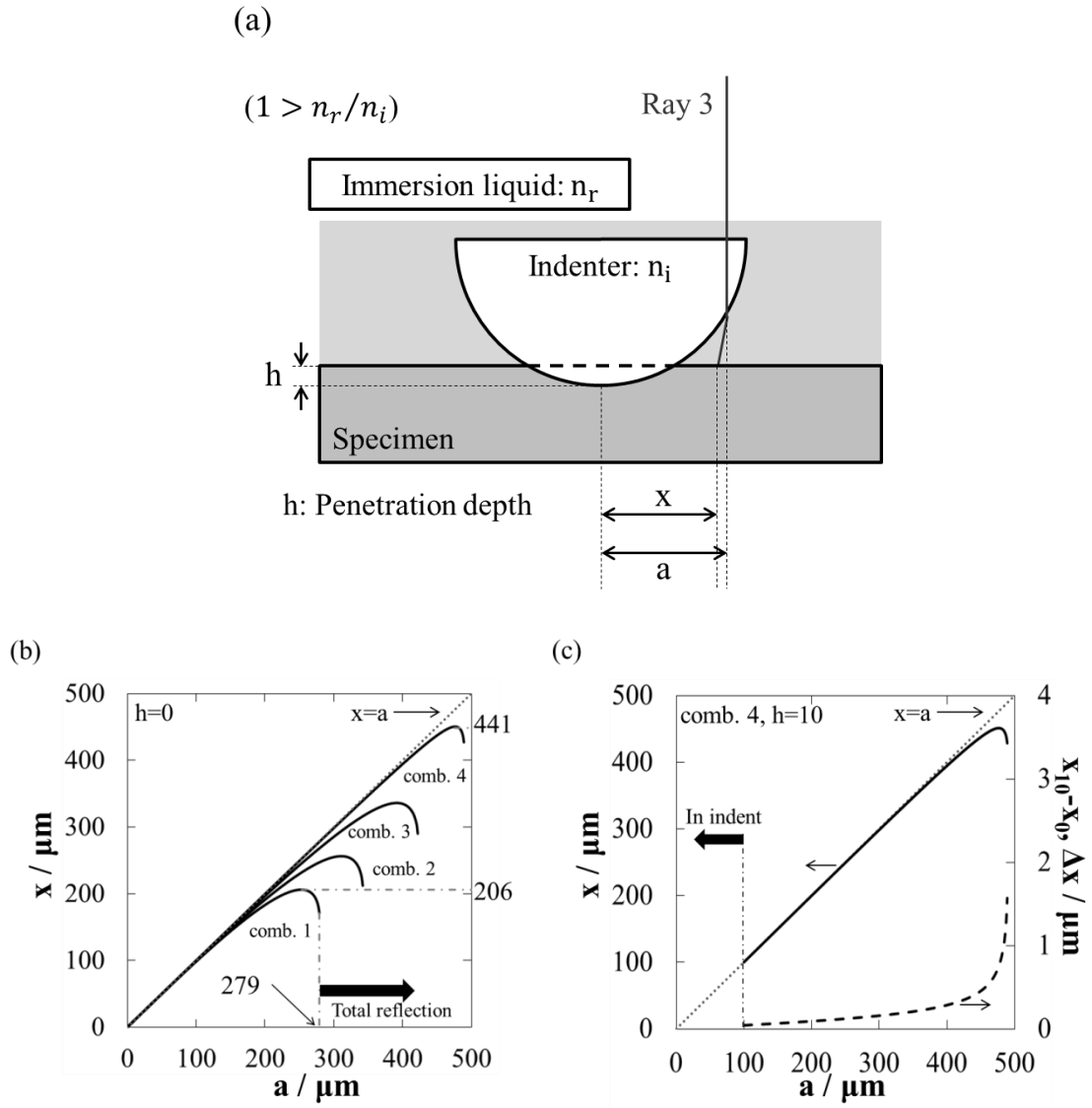


Fig. A2-4. (a) The schematic of the laser ray refraction and the relationship between x and a under each indenter-immersion liquid combination with (b) penetration depth $h=0 \mu\text{m}$ and (c) $h=10 \mu\text{m}$. A dotted line in (b) and (c) indicates $x=a$, i. e., $n_r/n_i = 1$.

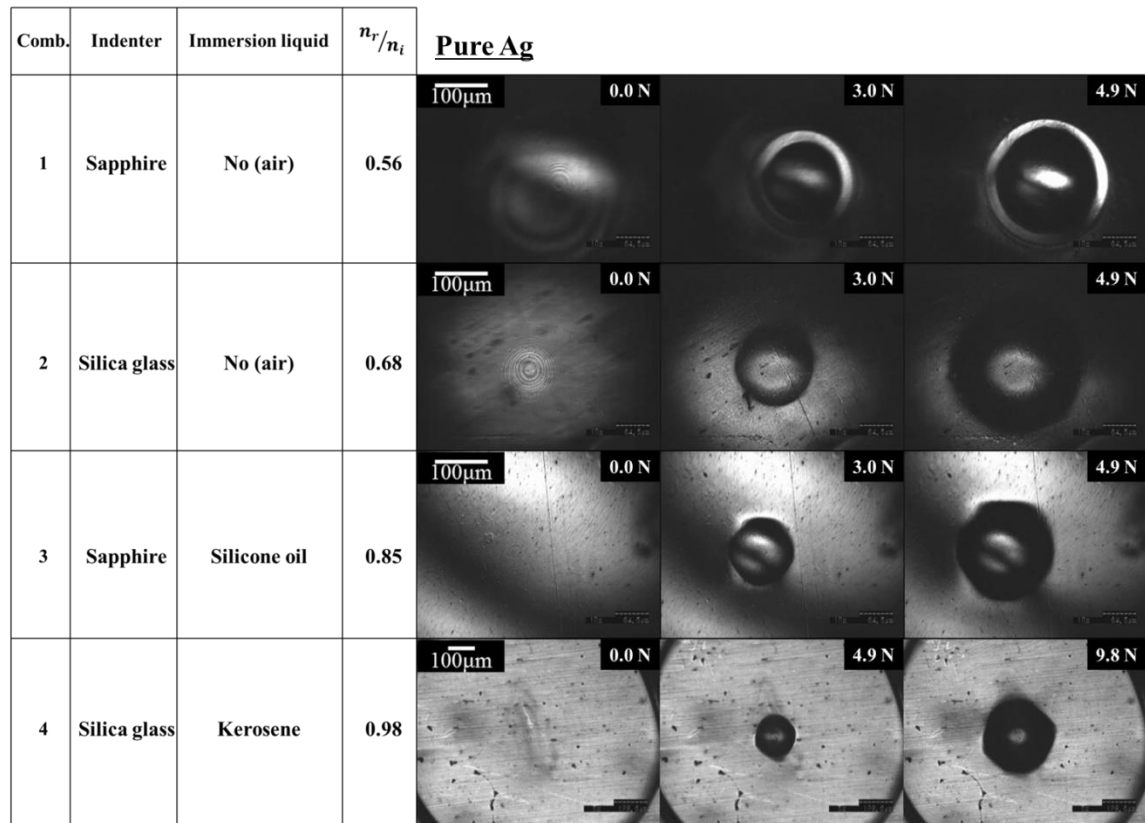


Fig. A2-5. The in-situ images of various combinations of the indenter and the immersion liquid on pure Ag.

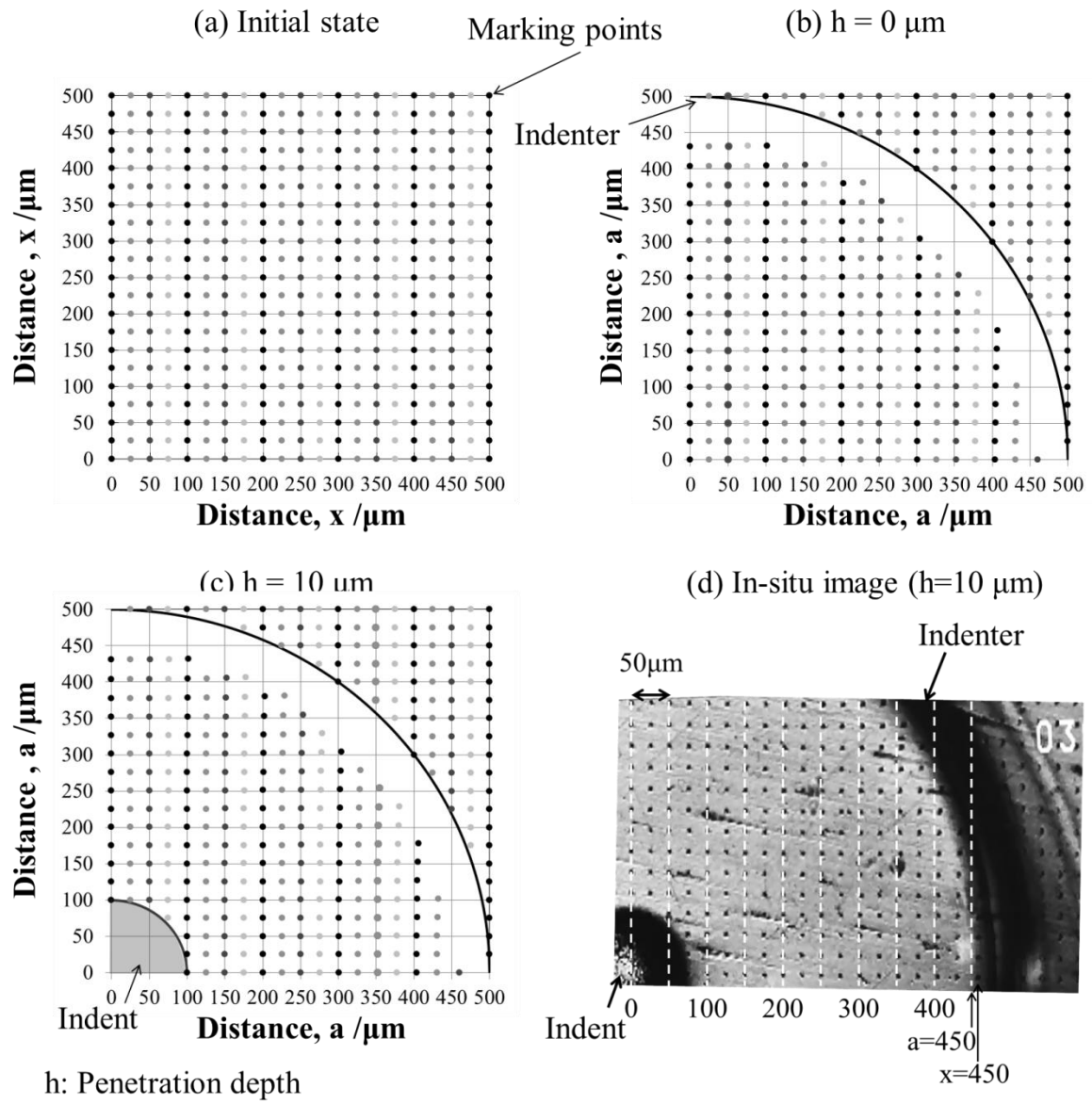
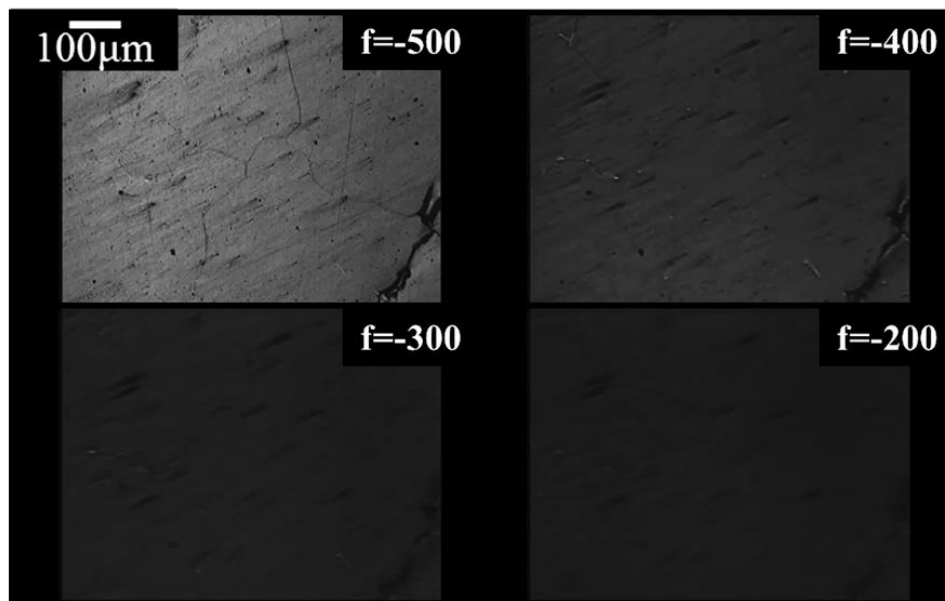


Fig. A2-6. The theoretical images of (a) initial state, (b) $h=0$ and (c) $h=10$, and (d) the experimental in-situ image of pure Ag with $n_r/n_i = 0.98$. The marking points were plotted every $25 \mu\text{m}$.

(a)



(b)

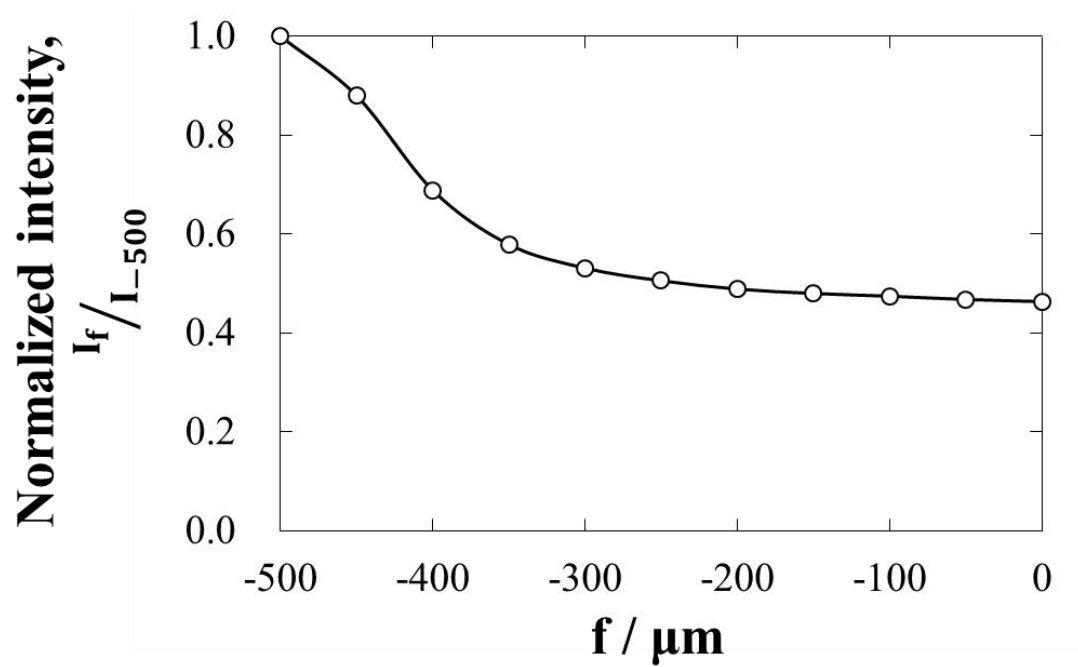


Fig. A2-7. (a) The laser micrographs of pure Ag under various focal positions and (b) normalized intensity of experimentally observed images as a function of focal positions “ f ” estimated by ImageJ software.

参考文献

- [1] S. Saikawa, Development trend of magnesium alloy castings for automotive lightening, Journal of Japan Institute of Light Metals, 60 (2010) 571-577.
- [2] S. Takeda, zidousyayou magnesium die casting gizyutsu doukou, Materia Japan, 53 (2014) 594-598.
- [3] K. Enomoto, Magnesium alloys for aircraft applications, Journal of The Japan Institute of Light Metals, 65 (2015) 472-477.
- [4] The Japan Institute of Metals and Materials, Kaitei4han Kinzoku data book, (Maruzen, Japan, 2004), pp10
- [5] NIKKEI MONOZUKURI, Nikkei Business Publications, Inc, (2013)
- [6] 現場技術者のためのマグネシウム技術入門, 斉藤定雄, 中央工産株式会社 (1986)
- [7] R. Ichikawa and T. Tanikawa, Effects of alloying elements on the damping capacity of cast magnesium alloys, Journal of Japan Institute of Light Metals, 12 (1962) 135-140.
- [8] E. Yukutake, J. Kaneko, M. Sugamata and M. Kubota, Dent resistance of AZ31 magnesium alloy sheets, Journal of Japan Institute of Light Metals, 56 (2006) 277-282.
- [9] K. Kurihara and H. Kato, Machinability of some hexagonal metals, Journal of Japan Institute of Light Metals, 23 (1973) 51-57.
- [10] D. Egusa and E. Abe, The structure of long period stacking/order Mg-Zn-RE phases with extended non-stoichiometry ranges, Acta Materialia, 60 (2012) 166-178.
- [11] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto, Rapidly Solidified Powder Metallurgy Mg₉₇Zn₁Y₂Alloys with Excellent Tensile Yield Strength above 600 MPa, Materials Transactions, 42 (2001) 1172-1176.
- [12] K. Hagihara, N. Yokotani and Y. Umakoshi, Plastic deformation behavior of Mg₁₂YZn with 18R long-period stacking ordered structure, Intermetallics, 18 (2010) 267-276.

- [13] Y. Kawamura and M. Yamasaki, Formation and Mechanical Properties of Mg₉₇Zn₁RE₂ Alloys with Long-Period Stacking Ordered Structure, *Materials Transactions*, 48 (2007) 2986-2992.
- [14] D. Qin, J. Wang, Y. Chen, R. Lu and F. Pan, Effect of long period stacking ordered structure on the damping capacities of Mg–Ni–Y alloys, *Materials Science and Engineering A*, 624 (2015) 9-13.
- [15] M. Jiang, X. Su, H. Li, Y. Ren and G. Qin, The phase equilibria and thermal stability of the long-period stacking ordered phase in the Mg–Cu–Y system, *Journal of Alloys and Compounds*, 593 (2014) 141-147.
- [16] K. Kishida, H. Yokobayashi, H. Inui, M. Yamasaki and Y. Kawamura, The crystal structure of the LPSO phase of the 14H-type in the Mg–Al–Gd alloy system, *Intermetallics*, 31 (2012) 55-64.
- [17] S. Mi and Q. Jin, New polytypes of long-period stacking ordered structures in Mg–Co–Y alloys, *Scripta Materialia*, 68 (2013) 635-638.
- [18] Y. Ogawa, D. Ando, Y. Sutou and J. Koike, A lightweight shape-memory magnesium alloy, *Science*, 353 (2016) 368-370.
- [19] S. Miyazaki and K. Otsuka, Deformation and Transition Behavior Associated with the R-Phase in Ti–Ni Alloys, *METALLURGICAL TRANSACTIONS A*, 17 (1986) 53-63.
- [20] S. Miyazaki, S. Kimura, F. Takei, T. Miura, K. Otsuka and Y. Suzuki, SHAPE MEMORY EFFECT AND PSEUDOELASTICITY IN A TI–NI SINGLE CRYSTAL, *Scripta Metallurgica*, 17 (1983) 1057-1062.
- [21] H. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, Beta-titanium shape memory alloys, *Journal of Japan Institute of Light Metals*, 12 (2005) 613-617.
- [22] B. Gencturk, Y. Araki, T. Kusama, T. Omori, R. Kainuma and F. Medina, Loading rate and temperature dependency of superelastic Cu–Al–Mn alloys, *Construction and Building Materials*, 53 (2014) 555-560.
- [23] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida, Grain size dependence of pseudoelasticity in polycrystalline Cu–Al–Mn-based shape memory sheets, *Acta Materialia*, 61 (2013) 3842-3850.

- [24] E. Takahashi, T. Sakurai, S. Watanabe, N. Masahashi and S. Hanada, Effect of heat treatment and Sn content on superelasticity in biocompatible TiNbSn alloys, *Materials Transactions*, 43 (2002) 2978-2983.
- [25] Y. Fukui, T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki, Mechanical properties of a Ti-Nb-Al shape memory alloy, *Materials Transactions*, 45 (2004) 1077-1082.
- [26] T. Maechima, S. Ushimaru, K. Yamauchi and M. Nishida, Effects of Sn content and aging conditions on superelasticity in biomedical Ti-Mo-Sn alloys, *Materials Transactions*, 47 (2006) 513-517.
- [27] Y. Tomio, T. Furuhashi and T. Maki, Effect of cooling rate on superelasticity and microstructure evolution in Ti-10V-2Fe-3Al and Ti-10V-2Fe-3Al-0.2N alloys, *Materials Transactions*, 50, 2731-2736 (2009).
- [28] H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Ni binary alloys, *Acta Materialia*, 54 (2006) 2419.
- [29] L. L. Pavón, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, Effect of Nb content and heat treatment temperature on superelastic properties of Ti-24Zr-(8-12)Nb-2Sn alloys, *Scripta Materialia*, 95 (2015) 46-49.
- [30] S. M. Tan and S. Miyazaki, Ti-content dependence of transformation pseudoelasticity characteristics of $\text{Ti}_x\text{Ni}_{(92-x)}\text{Cu}_8$ shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, 237 (1997) 79-86.
- [31] T. Saburi, T. Tatsumi and S. Nenno, Effects of heat treatment on mechanical behavior of Ti-Ni alloys, *Supplément au Journal de Physique Colloques*. C4 (1982) C4-261-C4-266.
- [32] Y. Liu, I. Houver, H. Xiang, L. Bataillard and S. Miyazaki, Strain dependence of pseudoelastic hysteresis of NiTi, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30A (1999) 1275-1282.
- [33] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida, Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: General properties and applications, *Materials Science and Technology*, 24 (2008) 896.

- [34] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida, Grain size dependence of pseudoelasticity in polycrystalline Cu-Al-Mn-based shape memory sheets, *Acta Materialia*, 61 (2013) 3842-3850.
- [35] Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma and K. Ishida, Effect of grain size and texture on pseudoelasticity in Cu-Al-Mn-based shape memory wire, *Acta Materialia*, 53 (2005) 4121-4133.
- [36] M. Somerday, R. J. Comstock, JR. and J. A. Wert, Effect of grain size on the observed pseudoelastic behavior of a Cu-Zn-Al-shape memory alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28A (1997) 2335-2341.
- [37] T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, Superelastic effect in polycrystalline ferrous alloys, *Science*, 333 (2011) 68-71.
- [38] Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori and K. Ishida, Ferrous polycrystalline shape-memory alloy showing huge superelasticity. *Science*, 327 (2010) 1488-1490.
- [39] D. Lee, T. Omori and R. Kainuma, Ductility enhancement and superelasticity in Fe-Ni-Co-Al-Ti-B polycrystalline alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 617 (2014) 120-123.
- [40] T. Omori, S. Abe, Y. Tanaka, D. Y. Lee, K. Ishida and R. Kainuma, Thermoelastic martensitic transformation and superelasticity in Fe-Ni-Co-Al-Nb-B polycrystalline alloy, *Scripta Materialia*, 69 (2013) 812-815.
- [41] N. Ono, A. Tsukahara, R. Kainuma and K. Ishida, The properties of two-phase Ni-Al-Fe shape memory alloys in the virgin and shape-memory-cycled states, *Materials Science and Engineering A*, 273 (1999) 420-424.
- [42] Y. Liu, X. Zhang, D. Xing, H. Shen, M. Qian, J. Liu, D. Chen and J. Sun, Martensitic transformation and superelasticity in polycrystalline Ni-Mn-Ga-Fe microwires prepared by melt-extraction technique, *Materials Science and Engineering A*, 636 (2015) 157-163.
- [43] Y. Tanaka, K. Oikawa, Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida, Martensitic transition and superelasticity of Co-Ni-Al ferromagnetic shape memory

alloys with $\beta+\gamma$ two-phase structure, *Materials Science and Engineering A*, 438 (2006) 1054-1060.

[44] N. Narita, T. Umemoto, J. Takamura¹ and A. Yamamoto, The Anelastic Effect due to Deformation Twins in Cu-Ge Alloy Crystals, *J. Japan Inst. Metals*, 42 (1978) 1190-1199.

[45] H. Yasuda, T. Kishimoto and Y. Umakoshi, Temperature Dependence of Twinning Pseudoelasticity in Fe₃Ga Single Crystals, *Materials Transactions*, 51 (2010) 2196-2200.

[46] C. H. Cáceres, T. Sumitomo and M. Veidt, Pseudoelastic behaviour of cast magnesium AZ91 alloy under cyclic loading–unloading, *Acta Materialia*, 51 (2003) 6211–6218.

[47] X. Y. Lou, M. Li, R. K. Boger, S. R. Agnew and R. H. Wagoner, Hardening evolution of AZ31B Mg sheet, *International Journal of Plasticity* 23 (2007) 44-86.

[48] J. Koike, N. Fujiyama, D. Ando and Y. Sutou, Roles of deformation twinning and dislocation slip in the fatigue failure mechanism of AZ31 Mg alloys, *Scripta Materialia*, 63 (2010) 747–750.

[49] K. Shiozawa, M. Nagai, T. Murai and T. Takahashi, Low Cycle Fatigue Behaviour of Extruded AZ61 and AZ80 Magnesium Alloys, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 58 (2009) 235-242.

[50] F. Mokdad and D. L. Chen, Strain-controlled low cycle fatigue properties of a rare-earth containing ZEK100 magnesium alloy, *Materials and Design* 67 (2015) 436-447.

[51] L. Wu, A. Jain, D. W. Brown, G. M. Stoica, S. R. Agnew, B. Clausen, D. E. Fielden, P. K. Liaw, Twinning–detwinning behavior during the strain-controlled low-cycle fatigue testing of a wrought magnesium alloy, ZK60A, *Acta Materialia* 56 (2008) 688–695.

[52] H. A. Patel, N. Rashidi, D. L. Chen, S. D. Bhole and A. A. Luo, Cyclic deformation behavior of a super-vacuum die cast magnesium alloy, *Materials Science and Engineering A*, 546 (2012) 72-81.

[53] M. A. Gharghouri, G. C. Weatherly, J. D. Embury, J. Root, Study of the

mechanical properties of Mg-7.7at.%Al by in-situ neutron diffraction, *Philosophical Magazine A*, 79 (1999) 1671-1695.

[54] G. E. Mann, T. Sumitomo, C. H. Cáceres, J. R. Griffiths, Reversible plastic strain during cyclic loading–unloading of Mg and Mg–Zn alloys, *Materials Science and Engineering A* 456 (2007) 138–146.

[55] S. Akiyama, Flame-Resistant Magnesium Alloys by Calcium, *JOURNAL OF JAPAN FOUNDRY ENGINEERING SOCIETY*, 66 (1994) 38-42.

[56] T. Ohnishi and T. Ito, Work-hardening and annealing characteristic of Mg-Li binary alloys, *Journal of Japan Institute of Light Metals*, 39 (1989) 15-20.

[57] I. Nakatsugawa, magnesium goukin no taisyokusei oyobi hyoumensyorihouhou, *Materia Japan*, 38 (1999) 291-293.

[58] H. Yoshinaga and R. Horiuchi, Deformation Mechanisms in Magnesium Single Crystals Compressed in the Direction Parallel to Hexagonal Axis, *Trans. JIM*, 4 (1963) 1-8.

[59] R. Sànchez-Martìn, M. T. Pèrez-Prado, J. Segurado, J. Bohlen, I. Gutiérrez-Urrutia, J. Llorca and J. M. Molina-Aldareguia, Measuring the critical resolved shear stresses in Mg alloys by instrumented nanoindentation, *Acta Materialia*, 71 (2014) 283-292.

[60] H. Yoshinaga and R. Horiuchi, On the Flow Stress of a Solid Solution Mg-Li Alloy Single T. Obara, H. Yoshinaga and S. Morozumi, $\{11\bar{2}2\}\{11\bar{2}\bar{3}\}$ SLIP SYSTEM IN MAGNESIUM, *Acta Metallurgica*, 21 (1973) 845-853.

[61] S. Ando, M. Tsushida and H. Kitahara, Mg-Y oyobi Mg-Al-Zn goukinntannkessyounoassyukuhennkeikyodou, Collected Abstracts of the 2013 Spring Meeting of the Japan Institute of Metals and Materials (2013) No. 413.

[62] A. Couret and D. Caillard, An in situ study of prismatic glide in magnesium-I. The rate controlling mechanism, *Acta Metallurgica*, 33 (1985) 1447-1454.

[63] H. Yoshinaga and R. Horiuchi, On the Nonbasal Slip in Magnesium Crystals, *Trans. JIM*, 5 (1964) 14-21.

[64] H. Yoshinaga, T. Obara and S. Morozumi, Twinning deformation in

magnesium compressed along the C-axis, *Materials Science and Engineering*, 12 (1973) 255-264.

[65] H. Yoshinaga, Crystal plasticity of magnesium, *Journal of the Japan Institute of Light Metals*, 59 (2009) 450-457.

[66] T. Uesugi, M. Kohyama, M. Kohzu and K. Higashi, Generalized Stacking Fault Energy and Dislocation Properties for Various Slip Systems in Magnesium: a First-Principles Study, *Material Science Forum*, 419 (2003) 225-230.

[67] S. Miura, S. Imagawa, T. Toyoda, K. Ohkubo and T. Mohri, Effect of Rare-Earth Elements Y and Dy on the Deformation Behavior of Mg Alloy Single Crystals, *Materials Transactions JIM*, 49 (2008) 952-956.

[68] T. Mineta and S. Miura, Evaluation of Critical Resolved Shear Stresses for various plastic deformation mechanisms to understand mechanical properties of magnesium-yttrium alloys, *MRS proc.*, 1741 (2015) aa02-04.

[69] T. Mineta, S. Miura, T. Mukai, M. Ueda and T. Mohri, Pure-Shear Test for Investigation of Non-Basal Slip System Operation of Mg Alloy Single Crystal with and without Y, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 77 (2013) 466-472.

[70] J. S. Chun and J. G. Byrne, Precipitate strengthening mechanisms in magnesium zinc alloy single crystals, *Journal of Materials Science*, 4 (1969) 861-872.

[71] A. Akhtar and E. Teghtsoonian, Solid solution strengthening of magnesium single crystals-I alloying behaviour in basal slip, *Acta Metallurgica*, 17 (1969) 1339-1349.

[72] A. Akhtar and E. Teghtsoonian, Solid solution strengthening of magnesium single crystals-ii the effect of solute on the ease of prismatic slip, *Acta Metallurgica*, 17 (1969) 1351-1356.

[73] P. W. Flynn, J. Mote and J. E. Dorn, On the thermally activated mechanism of prismatic slip in magnesium single crystals, *Transactions of the Metallurgical Society AIME*, 221 (1961) 1148-1154.

[74] S. Ando, K. Nakamura, K. Takashima and H. Tonda, $\{11\bar{2}2\}\{11\bar{2}\bar{3}\}$ slip in

magnesium single crystal, Journal of the Japan Institute of Light Metals, 42 (1992) 765-771.

[75] J. F. Stohr and J. P. Poirier, Etude en microscopie electronique du glissement pyramidal $\{11\bar{2}2\}\{11\bar{2}\bar{3}\}$ dans le magnesium, Philosophical Magazine, 25 (1972) 1313-1329.

[76] T. Obara, H. Yoshinaga and S. Morozumi, $\{11\bar{2}2\}\{11\bar{2}\bar{3}\}$ SLIP SYSTEM IN MAGNESIUM, Acta Metallurgica, 21 (1973) 845-853.

[77] R. v. Mises and Z. Angew, Mechanik der plastischen Formanderung von Kristallen, Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 8 (1928) 161-185.

[78] J. Koike, T. Kobayashi, T. Mukai, H. Watanabe, M. Suzuki, K. Maruyama and K. Higashi, The activity of non-basal slip systems and dynamic recovery at room temperature in fine-grained AZ31B magnesium alloys, Acta Materialia, 51 (2003) 2055-2065.

[79] D. Ando and J. Koike, Relationship between Deformation-Induced Surface Relief and Double Twinning in AZ31 Magnesium Alloy, Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 71 (2007) 684-687.

[80] D. Ando, J. Koike and Y. Sutou, Relationship between deformation twinning and surface step formation in AZ31 magnesium alloys, Acta Materialia, 58 (2010) 4316-4324.

[81] D. Ando, J. Koike and Y. Sutou, The role of deformation twinning in the fracture behavior and mechanism of basal textured magnesium alloys, Materials Science and Engineering A, 600 (2014) 145-152.

[82] J. Koike and R. Ohyama, Geometrical criterion for the activation of prismatic slip in AZ61 Mg alloy sheets deformed at room temperature, Acta Materialia, 53 (2005) 1963-1972.

[83] R. Gehrman, M. M. Frommert and G. Gottstein, Texture effects on plastic deformation of magnesium, Materials Science and Engineering A, 395 (2005) 338-349.

[84] M. H. Yoo, S. R. Agnew, J. R. Morris and K. M. Ho, Non-basal slip systems in HCP metals and alloys: source mechanisms, Materials Science and Engineering

A, 319 (2001) 87-92.

[85] T. Kobayashi, J. Koike, Y. Yoshida, S. Kamado, M. Suzuki, K. Maruyama and Y. Kojima, Grain Size Dependence of Active Slip Systems in an AZ31 Magnesium Alloy, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 67 (2003) 149-152.

[86] J. Koike, Enhanced deformation mechanisms by anisotropic plasticity in polycrystalline Mg alloys at room temperature, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36 (2005) 1689-1696.

[87] I. A. Anyanwu, S. Kamado and Y. Kojima, Aging Characteristics and High Temperature Tensile Properties of Mg-Gd-Y-Zr Alloys, *Materials Transactions*, 42 (2001) 1206-1211.

[88] J. A. del Valle, M. T. Pérez-Prado and O. A. Ruano, Deformation mechanisms responsible for the high ductility in a Mg AZ31 alloy analyzed by electron backscattered diffraction, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36 (2005) 1427-1438.

[89] F. Khomamizadeh, B. Nami and S. Khoshkhouei, Effect of rare-earth element additions on high-temperature mechanical properties of AZ91 magnesium alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36 (2005) 1489-1494.

[90] S. Sandlöbes, S. Zaefferer, I. Schestakow, S. Yi and R. Gonzalez-Martinez, On the role of non-basal deformation mechanisms for the ductility of Mg and Mg-Y alloys, *Acta Materialia*, 59 (2011) 429-439.

[91] N. Zhou, Z. Zhang, L. Jin, J. Dong, B. Chen and W. Ding, Ductility improvement by twinning and twin-slip interaction in a Mg-Y alloy, *Materials and Design*, 56 (2014) 966-974.

[92] T. Tsuru, Y. Udagawa, M. Yamaguchi, M. Itakura, H. Kaburaki and Y. Kaji, Solution softening in magnesium alloy: Effect of solid solution on dislocation core structure and non-basal slip, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25 (2013) 022202_1-022202_5.

[93] S. Sandlöbes, M. Friák, S. Zaefferer, A. Dick, S. Yi, D. Letzig, Z. Pei, L. F. Zhu, J. Neugebauer and D. Raabe, The relation between ductility and stacking fault

energies in Mg and Mg-Y alloys, *Acta Materialia*, 60 (2012) 3011-3021.

[94] S. Sandlöbes, M. Friák, J. Neugebauer and D. Raabe, Basal and non-basal dislocation slip in Mg-Y, *Materials Science and Engineering A*, 576 (2013) 61-68.

[95] H. Okamoto, Al-Mg (aluminum-magnesium), *Journal of Phase Equilibria*, 19 (1998) 598.

[96] H. Okamoto, Comment on Mg-Zn (magnesium-zinc), *Journal of Phase Equilibria*, 15 (1994) 129-130.

[97] H. Okamoto, Mg-Y (Magnesium-Yttrium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 31 (2010) 199.

[98] H. Okamoto, Gd-Mg (Gadolinium-Magnesium), *Journal of Phase Equilibria*, 14 (1993) 534-535.

[99] H. Okamoto, Dy-Mg (Dysprosium-Magnesium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26 (2005) 199.

[100] A. Saccone, S. Delfino, D. Macció and R. Ferro, Magnesium-rare earth phase diagrams: Experimental investigation of the Ho-Mg system, *Journal of Phase Equilibria*, 14 (1993) 280-287.

[101] K. H. Eckelmeyer and R. W. Hertzberg, Deformation in wrought Mg-9Wt Pct Y, *Metallurgical Transactions*, 1 (1970) 3411-3414.

[102] N. Stanford, R. K. W. Marceau and M. R. Barnett, The effect of high yttrium solute concentration on the twinning behaviour of magnesium alloys, *Acta Materialia*, 82 (2015) 447-456.

[103] N. Stanford, Observation of $\{11\bar{2}1\}$ twinning in a Mg-based alloy, *Philosophical Magazine Letters*, 88 (2008) 379-386.

[104] K. Kishida, A. Inoue, H. Yokobayashi and H. Inui, Deformation twinning in a Mg-Al-Gd ternary alloy containing precipitates with a long-period stacking-ordered (LPSO) structure, *Scripta Materialia*, 89 (2014) 25-28.

[105] S. R. Agnew, M. H. Yoo and C. N. Tome, Application of texture simulation to understanding mechanical behavior of Mg and solid solution alloys containing Li or Y, *Acta Materialia*, 49 (2001) 4277-4289.

[106] J. F. Nie, N. C. Wilson, Y. M. Zhu and Z. Xu, Solute clusters and GP zones in

binary Mg-RE alloys, *Acta Materialia*, 106 (2016) 260-271.

[107] M. Nishijima, K. Yubuta and K. Hiraga, Characterization of β' Precipitate Phase in Mg-2 at%Y Alloy Aged to Peak Hardness Condition by High-Angle Annular Detector Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF-STEM), *Materials Transactions*, 48 (2007) 84-87.

[108] Q. Yu, J. Wang, Y. Jiang, R. J. McCabe, N. Li and C. N. Tomé, Twin-twin interactions in magnesium, *Acta Materialia*, 77 (2014) 28-42.

[109] Q. Yu, J. Zhang and Y. Jiang, Direct observation of twinning-detwinning-retwinning on magnesium single crystal subjected to strain-controlled cyclic tension-compression in $[0001]$ direction, *Philosophical Magazine Letters*, 91 (2011) 757-765.

[110] W. D. Nix and H. Gao, INDENTATION SIZE EFFECTS IN CRYSTALLINE MATERIALS: A LAW FOR STRAIN GRADIENT PLASTICITY, *J. Mech. Phys. Solids*, 46 (1998) 411-425.

[111] H. Kitahara, T. Mayama, K. Okumura, Y. Tadano, M. Tsushida and S. Ando, Anisotropic deformation induced by spherical indentation of pure Mg single crystals, *Acta Materialia*, 78 (2014) 290-300.

[112] H. Kitahara, Y. Takamatsu, M. Tsushida and S. Ando, Mg goukinn tankessyou oyobi Zn tankessyou ni okeru kyuuassihenkeikyodou, Collected Abstracts of the 2014 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals and Materials, (2014) No. 583.

[113] J. Bočan, J. Maňák and A. Jäger, Nanomechanical analysis of AZ31 magnesium alloy and pure magnesium correlated with crystallographic orientation, *Materials Science and Engineering A*, 644 (2015) 121-128.

[114] D. Drozdenko, J. Bohlen, S. Yi, P. Minárik, F. Chmelík and P. Dobron, Investigating a twinning–detwinning process in wrought Mg alloys by the acoustic emission technique, *Acta Materialia*, 110 (2016) 103-113.

[115] L. Wu, A. Jain, D. W. Brown, G. M. Stoica, S. R. Agnew, B. Clausen, D. E. Fielden and P. K. Liaw, Twinning–detwinning behavior during the strain-controlled low-cycle fatigue testing of a wrought magnesium alloy, ZK60A, *Acta Materialia*, 56

(2008) 688-695.

[116] Y. Xin, X. Zhou, H. Chen, J. Nie, H. Zhang, Y. Zhang and Q. Liu, Annealing hardening in detwinning deformation of Mg–3Al–1Zn alloy, *Materials Science and Engineering A*, 594 (2014) 287-291.

[117] J. H. Lee, T. Lee, S. W. Song, S. H. Park and C. S. Lee, Enhancing yield strength by suppressing detwinning in a rolled Mg–3Al–1Zn alloy with {10-12} twins, *Materials Science and Engineering A*, 619 (2014) 328-333.

[118] J. D. Cotton, M. J. Kaufman and R. D. Noebe, A simplified method for determining the number of independent slip systems in crystals, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25 (1991) 2395-2398.

[119] M. H. Yoo, Slip, Twinning, and Fracture in Hexagonal Close-Packed Metals, *Metallurgical Transactions A*, 12 (1981) 409-418.

[120] H. Yoshinaga, Menshin, taishin oyobi ropposyo kinnzoku no kessyo sosei, *Journal of the Japan Institute of Light Metals*, 21 (1971) 836-849.

[121] H. Somekawa, Magnesium goukin no hakaizinsei ni kansuru mondaiten to sono kaizensaku, *Bulletin of the Japan Institute of Metals Materia Japan*, 47 (2008) 157-160.

[122] S. Akagi, Y. Nishimura and N. Ono, Formation of Twin and Hall-Petch Relation in Compressive Deformation of Pure Magnesium, *The abstract of The Society of Material Science, Japan* (2007) 375-376.

[123] R. Nakashima and N. Ono, Hall-Petch Rule and Strengthening Mechanisms in AZ61 Magnesium Alloys, *Abstract of JSME annual meeting*, (2012) G040043.

[124] S. L. Couling and C. S. Roberts, New twinning systems in magnesium, *Acta Crystallographica*, 9 (1956) 972-973.

[125] J. van Der Planken and A. Deruyttere, Twinning and Fracture along {1011} Planes in a Magnesium-Tin Alloy, *Solid State Physics*, 28 (1968) K9-K10.

[126] H. Yoshinaga, T. Obara and S. Morozumi, Twinning deformation in magnesium compressed along the C-axis, *Mater. Sci. Eng.*, 12 (1973) 255-264.

[127] H. Yoshinaga, Crystal plasticity of magnesium, *Journal of the Japan*

Institute of Light Metals, 59 (2009) 450-457.

[128] R. E. Reed-Hill and W. D. Robertson, Additional modes of deformation twinning in magnesium Modes additionnels de maillage par deformation du magnesium, *Acta Metallurgica*, 5 (1957) 717-727.

[129] M. R. Barnett, Twinning and the ductility of magnesium alloys Part I: “Tension” twins, *Materials Science and Engineering A*, 464 (2007) 1-7.

[130] A. Akhtar, Basal slip and twinning in α -titanium single crystals, *Metallurgical Transactions A*, 6A, (1975) 1105-1113.

[131] H. Conrad, Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium, *Progress in Materials Science*, 26 (1981) 123-403.

[132] S. Miura, S. Yamamoto, K. Ohkubo and T. Mohri, Deformation Behavior of Mg Alloy Single Crystals at Various Temperatures, *Materials Science Forum*, 350-351 (2000) 183-188.

[133] J. Zou, X. Zeng, Y. Ying, X. Chen, H. Guo, S. Zhou and W. Ding, Study on the hydrogen storage properties of core-shell structured Mg-RE (RE = Nd, Gd, Er) nano-composites synthesized through arc plasma method, *international journal of hydrogen energy*, 38 (2013) 2337-2346.

[134] J. Koike and T. Miyamura, Microscopic mechanisms of plastic deformation in polycrystalline magnesium alloys, *Journal of Japan Institute of Light Metals*, 54 (2004) 460-464.

[135] H. Sasaki, M. Adachi and A. Takimoto, Effect of Microstructure on Fracture Toughness of AZ91 Magnesium Alloy, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, 62 (1996) 1806-1812.

[136] H. Xu, X. Su, G. Yuan and Z. Jin, Primary and secondary modes of deformation twinning in HCP Mg based on atomistic simulations, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24 (2014) 3804-3809.

[137] L. Gao, R. S. Chen and E. H. Han, Solid solution strengthening behaviors in binary Mg-Y single phase alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 472 (2009) 234-240.

[138] L. Gao, R. S. Chen and E. H. Han, Effects of rare-earth elements Gd and Y

on the solid solution strengthening of Mg alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 481 (2009) 379-384.

[139] S. Abaspour and C. H. Cáceres, Thermodynamics-Based Selection and Design of Creep-Resistant Cast Mg Alloys, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, 46 (2015) 5972-5988.

[140] S. Ando, M. Tsushida and H. Kitaharat, Proceedings of The 10th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications, (2015) 979-984.

[141] I. Sato, Master Thesis, Hokkaido University (2010).

[142] T. Mineta, Master Thesis, Hokkaido University (2013).

[143] S. Yamaguchi, Master Thesis, Hokkaido University (2015).

[144] J. D. Livingston and B. Chalmers, Multiple slip in bicrystal deformation, *Acta Metallurgica*, 5 (1957) 322-327.

[145] 稠密六方晶金属の変形双晶 マグネシウムを中心として, 吉永日出男、内田老鶴圃

[146] X. Y. Lou, M. Li, R. K. Boger, S. R. Agnew, R. H. Wagoner, Hardening evolution of AZ31B Mg sheet, *International Journal of Plasticity* 23 (2007) 44-86.

[147] X. Q. Guo, A. Chapuis, P. D. Wu, S. R. Agnew, On twinning and anisotropy in rolled Mg alloy AZ31 under uniaxial compression, *International Journal of Solids and Structures* 64-65 (2015) 42-50.

[148] P. Klimanek, A. Pöttsch, Microstructure evolution under compressive plastic deformation of magnesium at different temperatures and strain rates, *Materials Science and Engineering A324* (2002) 145-150.

[149] N. Stanford and M. R. Barnett, Solute strengthening of prismatic slip, basal slip and $\{101\bar{2}\}$ twinning in Mg and Mg-Zn binary alloys, *International Journal of Plasticity*, 47 (2013) 165-181.

[150] H. Wang, P. D. Wu, M. A. Gharghouri, Effects of basal texture on mechanical behaviour of magnesium alloy AZ31B sheet, *Materials Science and Engineering A*, 527 (2010) 3588-3594.

[151] N. Hakiri, M. Sakai and T. Miyajima, Development of Instrumented

- Indentation Microscope and Its Application to Indentation Contact Mechanics, Journal of the Society of Materials Science, Japan, 56 (2007) 510-515.
- [152] M. Sakai, Viscoelastic Indentation Contact Mechanics Applied to the Rheological Characterization in Micro-Scales, Journal of the Society of Rheology, Japan, 39 (2010) 7-15.
- [153] M. Ikeyama, J. Choi, S. Nakao and T. Miyajima, Evaluation of elastoplastic properties of DLC coating on SKD61 steel by optical indentation microscopy, Surface and Coatings Technology, 15 (2009) 2571-2574.
- [154] TRUSCO NAKAYAMA CORPORATION: product catalog, TRUSCO NAKAYAMA CORPORATION (2015).
- [155] JUNSEI CHEMICAL CO., LTD.: personal communication (2015).
- [156] Edmund Optics, Inc.: Master Source Book, Edmund Optics, Inc. (2016).
- [157] S. Kobayashi, S. Masui and S. Miura, Fracture and Deformation on (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) in Sapphire Single Crystals with Vickers Indenter, Journal of the Society of Materials Science, Japan, 51 (2002) 780-787.
- [158] P. J. Burnett and T. F. Page, Changing the surface mechanical properties of silicon and α -Al₂O₃ by ion implantation, Journal of Materials Science, 19 (1984) 3524-3545.
- [159] K. Oda and T. Yoshio, Properties of Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ Glasses as a Model System of Grain Boundary Phase of Si₃N₄ Ceramics (Part 1) -Physical Properties-, Journal of the Ceramic Society of Japan, 97 (1989) 1493-1497.
- [160] M. Yoshino, S. Aravindan and N. Fujii, Nano Forming of Glasses by Indentation, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers C, 70 (2004) 2548-2554.
- [161] W. C. Oliver and G. M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, Journal of Materials Research, 19 (2004) 3-20.

謝辞

本博士論文の執筆及び研究の遂行にあたり、北海道大学三浦誠司教授に直接の指導教員として六年間にわたるご指導を頂きましたことをここに謝します。北海道大学池田賢一准教授、滝沢聡助教及び東北大学毛利哲夫教授に多くの有益なご議論を頂きましたことをここに謝します。東北大学安藤大輔助教には多くの御助言及び共同研究を遂行していただきましたことをここに謝します。神戸大学向井敏司教授には多くの有益なご議論及び母合金の作製をしていただきましたことをここに謝します。産業技術総合研究所宮島達也主任研究員には実験手法確立のため多くの御助言をいただきましたことをここに謝します。北海道大学岡和彦准教授には光学系に関するご指導をいただきましたことをここに謝します。

本論文の一部は TOYOTA 自動車(株)先端技術共同研究プログラムの一環として行われました。また、本論文の一部は天田財団一般研究開発助成の援助を受けて行われました。この場を借りて、感謝を申し上げます。