

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05068

研究課題名(和文)デュアル元素粒界偏析を活用したマグネシウム合金の高速変形能化

研究課題名(英文)High deformability of Mg alloys via dual grain boundary segregation

研究代表者

染川 英俊 (SOMEKAWA, Hidetoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：50391222

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：室温・高速高延性化の可能性を探索するため、多様な展伸加工法によって創製した粒界構造の異なる微細結晶粒三元系Mg合金を使用し、室温塑性変形応答と粒界構造因子の相関性について調査した。組織観察の結果、粒界構造は展伸加工法や添加元素によって制御できることを確認した。また、室温延性および主変形機構は、粒界に偏析する元素によって変化し、三元系合金の粒界偏析元素の役割は、二元系合金と類似することを究明した。一方、拡散速度が遅い室温変形であっても、巨大延性能を有するMg合金の破壊は、従来超塑性材と同じくキャビティの形成、成長に由来することを解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Mg合金の脆さと乏しい変形能/加工能の改善に関する昨今の主要な取組は、集合組織制御や合金化であり、転位すべり運動制御に基づくものである。本研究では、塑性変形機構に着目し、室温粒界すべりを活性化することで高速・高延性化を図り、Mg固有の問題解決となりうる新規手法を明示した。粒界すべりは、高温下で生じる超塑性で認知されるが、粒界構造を制御した微細結晶粒Mg合金で発現する室温粒界すべり挙動やその破壊様相は、高温下で観察できる従来超塑性材と類似することを特徴とする。

研究成果の概要(英文)：In order to consider the possibility for high deformability at room-temperature in high strain rate regimens, we examined the correlation between grain boundary structures and plastic deformation behavior using fine-grained Mg ternary alloys produced by several types wrought-processing. Microstructural observations revealed that grain boundary structures could be controlled by the wrought-processing method and types of alloying element. The results obtained from tensile and damping tests showed that the solute atoms which are segregated at grain boundaries affected the major deformation mechanism as well as room temperature ductility. The role of solute atoms on plastic deformation behavior in the present ternary alloys is also found to be the same as those in the binary alloys. The fracture of the alloys having a good deformability is owing to cavitation behavior, which is well-observed in the superplastic materials.

研究分野：材料工学

キーワード：材料工学 マグネシウム 粒界すべり 溶質元素 偏析 粒界構造 力学特性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Mg および Mg 合金は実用軽量金属として注目されながら、実用化に至らない要因として、素材の脆さと乏しい変形能/加工能が挙げられる。これらに対して、展伸加工/熱処理を活用した組織制御法や、固溶元素の合金化が昨今の代表的な取組である。例えば前者では、Equal-channel-angular extrusion 加工やクロス圧延などの特殊塑性加工法を活用し、底面転位が活動しやすい方位に制御することで、破断伸び向上を達成している。また、加工時の動的再結晶挙動に着目し、底面集合組織形成の弱화를図ることで、成形能を改善している。後者では、非底面転位運動の活性化がポイントである。希土類元素やアルカリ土類金属元素の添加は、底面転位と非底面転位の臨界分解せん断応力の差を低減させる作用があり、延性や加工性改善に有効である。これらの手法とは異なり、き裂の発生源や進展経路となりうる変形双晶(界面)を低減させるという視点から、結晶粒サイズの微細化は、脆弱さの改善にも効果的である。しかし、いずれも、「主変形機構=転位運動」の考えに基づいた事例である。

粒界塑性に関する研究では、ナノインデンテーション法を活用した局所力学評価より、Pure Mg の粒界近傍は大きなひずみ速度感受性指数を呈することが報告されている。また、室温引張変形において、<c>成分のひずみを補完するため、粒界近傍では粒界すべりが起こることも指摘されている。これらの研究報告は、バルク内粒界体積を高密度化することにより、主変形機構の制御につながることを示唆している。確かに、結晶粒サイズの微細化にともない、変形に寄与する粒界すべりが増大し、Pure Mg の破断伸びが飛躍的に向上する。また、導入する結晶粒界を平衡化することで、室温延性能が更に向上する。一方、合金化により、粒界近傍のひずみ速度感受性指数が低下することや、微細粒材であっても破断伸びが著しく低減することがある。加えて、粒界すべりの付随調整機構に起因し、巨大延性の発現速度が遅い。室温粒界すべりの活用は、Mg に係る固有の問題を解決する新規手法ではあるものの、粒界すべり活性化に有効な制御法探索は、緒に就いたばかりである。

2. 研究の目的

超塑性変形で観察される粒界すべりは、内的影響因子と極めて密接な関係があることで知られている。本研究では、多様な展伸加工法によって創製した粒界構造の異なる微細結晶粒三元系 Mg 合金(主として Mg-Mn 系合金)を使用し、幅広い速度・温度域の引張試験と内部摩擦試験を通じて、室温塑性変形応答に及ぼす粒界構造因子との相関性を明確にし、高速変形能の向上/改善の可能性について検討することを目的とする。

3. 研究の方法

微細結晶粒二元系合金に関する報告事例に基づき、本研究では、Mg-Mn-X 三元系合金を使用した。添加元素：X は、Mg に固溶する汎用元素を対象とし、Al, Bi, Ca, Li, Sn, Y, Zn, Zr を選択した。各種三元系合金は、重力鋳造または冷却速度が早いチルキャストにて溶製し、容体化処理後、展伸加工(ここでは、押出加工、溝ロール圧延加工)によって微細結晶粒三元系合金を創製した。結晶粒サイズは、展伸加工温度とひずみ付与量(=圧延加工時のパス数や押出加工時の押出比)を制御することで調整した。これら展伸加工材の微細組織観察は、主として電子線後方散乱回折法(EBSD)と透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。同展伸加工材の塑性応答は、引張試験および内部摩擦試験により評価した。各種変形後、試験後の表面や破面観察は、レーザー顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)を使用し、変形にともなうバルク内部の様相変化は、X 線 CT 観察を活用した。なお、本研究で使用した全ての試験片は、創製材の形状・形態の都合により、展伸加工に対して平行方向から採取した。

4. 研究成果

(1) 微細組織様相

各種展伸加工材の TEM および EBSD 観察より、大角粒界によって形成される結晶粒サイズは、2~3 μm 程度である。また、微量添加元素の種類によって底面の集積強度が異なるが、押出材、溝ロール圧延材ともに、底面が加工方向に配向した集合組織を有することを特徴とする。一方、大角粒界の割合は、展伸加工法に影響を受け、溝ロール圧延材の大角粒界の割合は、押出材と比較して少ない傾向にある。これは、Mg-Mn 二元系合金や他の Mg 合金でも報告されており、プロセスに起因した粒界構造の形成と考えられる。図 1 に典型的な粒界近傍の EDS マップを含めた TEM 観察例を示す。Mg-Mn-Ca 合金(図 1(a))の粒界部には、Ca 元素に関する明瞭なコントラストを呈し、粒界に Ca 元素が偏析していることを明示する。他方、Mg-Mn-Zr 合金(図 1(b))の粒界部は、主添加である Mn 元素が明瞭である。Mg-Mn-X 三元系合金の粒界偏析挙動は微量添加元素によって異なり、Al, Ca, Sn, Y, Zn 元素を添加した結晶粒界には Mn 元素よりも微量添加元素が偏析しやすく、Bi または Zr 元素を添加した三元系合金は前記元素と逆の様相を示す。また、粒界偏析の頻度は、展伸加工法によって変化する傾向にあり、溝ロール圧延材の粒界偏析の割合は、押出材と比較して乏しい。この違いは、加工法にともなう粒界方位差に由来する。結晶方位差の

少ない小角粒界は、大角粒界よりも free volume が小さく、幾何学的に溶質元素が集積(偏析)しにくいためである。これらの組織観察より、微細結晶粒三元系合金の粒界構造は、微量添加元素や展伸加工法によって制御できることが分かる。

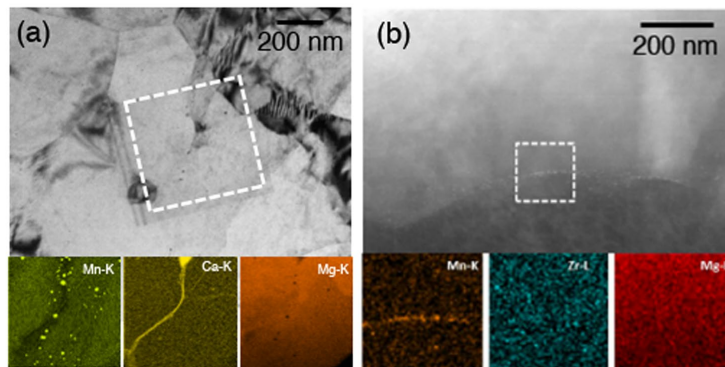


図 1: 三元系合金押出材に関する微細組織観察例 (a)Mg-Mn-Ca 合金, (b)Mg-Mn-Zr 合金 各図下に示す EDS mapping 像は、白枠内領域からの計測 Fig. (b) is reconstructed in part from Mater Sci Eng A 766 (2019) 138384 with permission from Elsevier.

(2) 塑性変形応答

三元系合金押出材の引張応力 vs. ひずみ曲線を図 2(a)に示す。Mg 合金展伸材の力学特性は、結晶粒サイズや集合組織に敏感である。しかし、前述のとおり粒界構造以外は、類似した微細組織様相からなることを特徴とする。そのため、本研究では、Mg 合金で認知される主要影響因子の効果は無視することとする。Bi, Li や Zr 元素を添加した合金は室温延性に優れ、ひずみ速度: 1×10^{-2} /s であっても Mg-Mn-Zr 合金押出材の破断伸びは 60%を呈する。また、同三元系合金の延性能は、ひずみ速度の低速化にともない飛躍的に向上し 120%以上の破断伸びを示す。変形機構を検討するために、流動応力 vs. ひずみ速度の関係を図 2(b)に示す。直線の傾きは、ひずみ速度感受性指数: m 値に相当する。前記三元系合金の m 値は 0.2~0.3 であることから、優れた変形能は局所的な室温粒界すべりに起因すると考えられる。引張変形にともなう粒界起伏の計測結果より、粒界すべりの寄与は 20%程度と見積もられる。他方、Mg-Mn-Y 合金や Mg-Mn-Ca 合金の m 値は 0.1 以下で、粒界オフセット観察が難しいことから、粒界すべりが生じるとは言い難い。微細結晶粒二元系合金の報告事例と比較すると、室温引張変形応答に対する溶質元素の役割は類似し、添加元素数(二元系 or 三元系)に関係なく、粒界偏析元素が特異挙動に及ぼす影響因子といえる。添加元素探索の観点より、Mg に対して原子半径差の大きな溶質元素は、粒界すべりを抑制する効果があり、Mg の延性能付与には好ましくない。

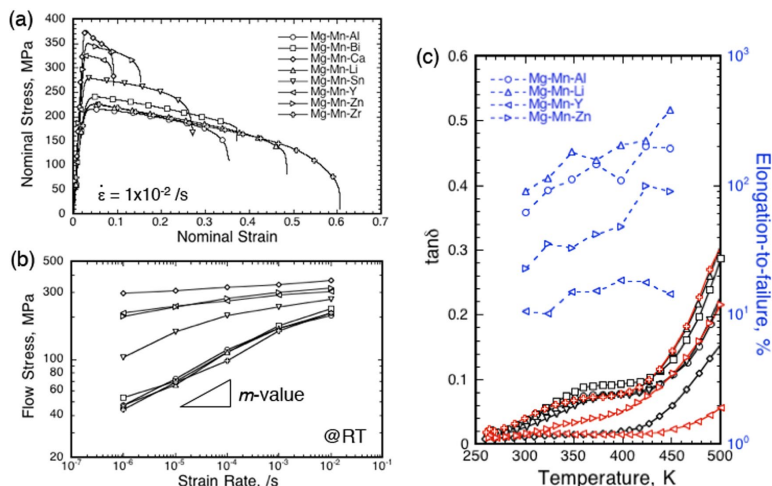


図 2: (a) ひずみ速度: 1×10^{-2} /s にて取得した引張応力 vs. ひずみ曲線, (b) 流動応力のひずみ速度依存性(図内傾き: m 値はひずみ速度感受性指数に対応), (c) 内部摩擦係数と引張破断伸びの温度依存性 Fig. (b) is reconstructed in part from Metal Mater Trans 53A (2022) p.1110 with permission from Springer.

図 2(c)に内部摩擦試験によって取得した損失係数: $\tan\delta$ と温度の関係を示す。Mg-Mn-Zr 合金をはじめとする優れた延性能を有する三元系合金は、室温域であっても大きな $\tan\delta$ 値を示し、温度上昇にともない $\tan\delta$ 値は更に増加する。一方、Mg-Mn-Ca 合金や Mg-Mn-Y 合金の損失係数は、温度に対して鈍感である。Mg や Mg 合金の内部摩擦機構は、転位型や双晶型が良く知られているが、微細粒材では、粒界すべりに起因した粘弾性挙動が関連すると指摘されている。幾つかの三元系合金では粒界すべりが塑性変形に寄与することから(図 2(b))、比較のために、引張・温間引

張試験によって取得した破断伸びの結果を同図に併記する。高い $\tan\delta$ を示す合金系の破断伸びは大きく、低い $\tan\delta$ を示す合金系の破断伸びは小さい傾向にある。損失係数と延性は良い相関性を呈し、両特性の温度依存性が合致する。試験片に付与するひずみ量が異なるが、内部摩擦試験は、粒界すべりのしやすさ/しにくさを識別する有効な手法であることが分かる。

(3) 破壊機構

Mg や Mg 合金の破壊は、結晶構造に起因し、変形双晶と密接な関係がある。一方、室温巨大延性を有する三元系合金群の破面および変形組織観察より、変形双晶が破壊の起点やき裂の進展経路になるとは言い難い。前記変形機構の検討（例えば、図 2(b)）より、粒界すべりが部分的に変形を担うことから、ここでは、超塑性変形で観察されるキャビティに着目する。図 3(a) は、典型的な変形途中の SEM 像である。室温変形でありながら、矢印で表示するように数マイクロメートルサイズのキャビティの形成が確認できる。この大きさや密度は、変形の進行とともに粗大化、緻密化する。特に、破断部近傍にはキャビティ痕が高密度に存在し（図 3(b)）、破壊との関連を示唆する。室温延性に優れた微細結晶粒 Pure Mg および三元系合金押出材のひずみ vs. キャビティ体積率を図 3(c) に示し、同図には一般的な超塑性 Mg 合金の結果も併記している。室温変形材のキャビティ含有は、従来超塑性材と比較して少ないが、試験温度に関係なくひずみに対して比例関係を示す。拡散速度が遅い室温変形では、粒界すべりが活発な高温変形と比べて、キャビティ核となるサイトが乏しいことを意味する。一方、超塑性材のキャビティ成長は、拡散モデルや超塑性モデル、塑性変形モデルなどが提案され、キャビティサイズによって支配機構が変化する。同モデルを本試験条件に適用すると、拡散支配と塑性変形支配の遷移キャビティサイズが約 $0.1 \mu\text{m}$ と試算される。図 3(a), (b) のように、室温変形材で観察されるキャビティサイズが数マイクロメートル以上であることから、室温キャビティは塑性変形支配によって成長し、従来超塑性 Mg 合金と類似した様相を示すことが分かる。一度形成したキャビティは、ひずみ付与（=変形の進行）とともに成長するため、室温粒界すべりを活用した延性や成形性の改善は、キャビティ成長を抑制するのではなく、キャビティの起点を低減することが重要である。なお、粒界すべりの寄与率の低下（=延性能）にともない、破面は主として延性ディンプルを呈するが、一部の合金系では、粒界偏析に起因した粒界破壊が起こることも観察している。

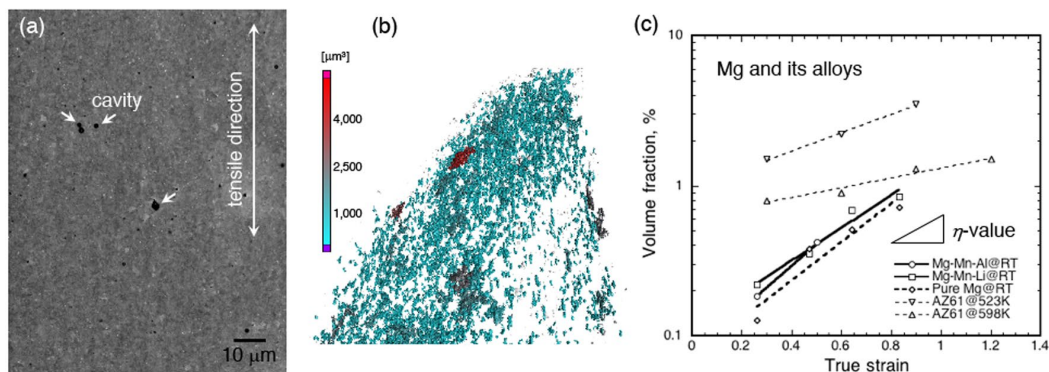


図 3 : (a) 室温引張試験途中の SEM 観察像, (b) 破断部近傍の X 線 CT 像, (c) 微細結晶粒 Mg および三元系合金と従来超塑性材のキャビティ体積率と引張ひずみの関係 (図内傾き: η 値はキャビティ成長速度に対応)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 H. Somekawa, H. Fukuoka, A. Singh, H. Yamaura	4. 巻 53A
2. 論文標題 Breakdown trade-off-relation of mechanical properties via micro-alloying in Mg-Mn alloys	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Metallurgical and Materials Transactions A	6. 最初と最後の頁 1110-1118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11661-021-06581-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Somekawa, J. Yi, A. Singh, K. Tsuchiya	4. 巻 823
2. 論文標題 Microstructural evolution via purity grade of magnesium produced by high pressure torsion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering A	6. 最初と最後の頁 141735
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2021.141735	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 A. Singh, T. Hiroto, M. Ode, H. Takakura, K. Tesar, H. Somekawa, T. Hara	4. 巻 225
2. 論文標題 Precipitation of stable icosahedral quasicrystal phase in a Mg-Zn-Al alloy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 117563
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2021.117563	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 V. Wang, J. P. Du, H. Somekawa, S. Ogata, W. T. Geng	4. 巻 15
2. 論文標題 Spin Polarization of Mn Could Enhance Grain Boundary Sliding in Mg	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 3483
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15103483	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 H. Somekawa, D. A. Basha, A. Singh, T. Tsuru, H. Watanabe	4. 巻 100
2. 論文標題 Change in damping capacity due to twin boundary segregation in solid solution magnesium alloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Philosophical Magazine Letters	6. 最初と最後の頁 494-505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/09500839.2020.1805132	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Somekawa, K. Naito, H. Watanabe	4. 巻 14
2. 論文標題 Grain boundary relaxation behavior in meso-grained dilute magnesium alloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 100947
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtla.2020.100947	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Somekawa, D. Egusa, E. Abe	4. 巻 790
2. 論文標題 Grain boundary plasticity in solid solution Mg-Li binary alloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering A	6. 最初と最後の頁 139705
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2020.139705	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Zheng, J. P. Du, S. Gao, H. Somekawa, S. Ogata, N. Tsuji	4. 巻 198
2. 論文標題 Transition of dominant deformation mode in bulk polycrystalline pure Mg by ultra-grain refinement down to sub-micrometer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 35-46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2020.07.055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 染川英俊	4. 巻 68
2. 論文標題 マグネシウムの現状と希薄合金化による特性の高度化	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 工業材料	6. 最初と最後の頁 39-43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Somekawa, D. A. Basha, A. Singh	4. 巻 766
2. 論文標題 Deformation behavior at room temperature ranges of fine-grained Mg-Mn system alloys	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering A	6. 最初と最後の頁 138384
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2019.138384	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Somekawa, D. A. Basha, A. Singh, T. Tsuru, M. Yamaguchi	4. 巻 61
2. 論文標題 Non-basal dislocation nucleation site of solid solution magnesium alloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 1172-1175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 H. Somekawa, D. A. Basha, A. Singh	4. 巻 8
2. 論文標題 Role of grain boundaries on ductility in Mg-Y alloys	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 100466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtla.2019.100466	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 染川英俊, 譚田真人
2. 発表標題 マグネシウムの粒界塑性応答に及ぼす粒界拡散の影響
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2021材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 染川英俊, A. Singh, D. A. Basha
2. 発表標題 粒界構造と添加元素制御によるマグネシウム合金の高延性化
3. 学会等名 日本機械学会2021年年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 染川英俊
2. 発表標題 マグネシウムの現状と高性能化の可能性
3. 学会等名 JASIS2020オープンソリューションフォーラム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 染川英俊, 飯田一彦, 小林正樹, 檜原高明, 原由佳, 原徹
2. 発表標題 特性および内部組織に及ぼす溝ロール加工温度の影響
3. 学会等名 日本機械学会2020年年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Somekawa
2. 発表標題 Wrought process and deformation kink bands formation of Mg alloys
3. 学会等名 The Future of Materials Engineering - Dramatic Innovation to the next 100 years (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 染川英俊, D. A. Basha, A. Singh, 渡辺博行, 都留智仁
2. 発表標題 双晶界面の局所変形応答に及ぼす溶質元素の影響
3. 学会等名 2019年日本金属学会秋期大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 染川英俊, 都留智仁, 三浦誠司, C. A. Schuh
2. 発表標題 マグネシウムのpop-in挙動に及ぼす結晶方位の影響
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2019材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 染川英俊, D. A. Basha, A. Singh
2. 発表標題 力学特性および変形機構に及ぼす粒界偏析の影響
3. 学会等名 2020年日本金属学会春期大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 監修：河村能人, 千野靖正 (分担執筆)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 CMC出版	5. 総ページ数 338, (pp.201-207)
3. 書名 マグネシウム合金の最先端技術と応用展開	

〔産業財産権〕

〔その他〕

NIMS研究者総覧_SAMURAI https://samurai.nims.go.jp/profiles/somekawa_hidetoshi
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------