

令和 5 年 5 月 18 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05075

研究課題名（和文）希土類含有マグネシウム合金の高温変形挙動とSuzuki効果の微視的検証

研究課題名（英文）Microscopic study of Suzuki effect on high temperature deformation behaviors of Mg-RE alloys

研究代表者

齋藤 嘉一（Saito, Kaichi）

秋田大学・理工学研究科・教授

研究者番号：10302259

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：希土類金属としてY，遷移金属としてZnを選び，これらを単独もしくは同時に含む二元系ならびに三元系のMg合金の過飽和固溶体に対して高温変形挙動を比較調査した。その結果，YとZnを同時に含む三元系固溶体の強度が最も優れ，特に300℃で変形応力を加えた場合にSuzuki効果が活性化することが明らかになった。同効果はYもしくはZnの単独添加の場合や，200℃以下の試験では発現しなかった。こうして三元系固溶体において，顕著に優れた高温強度が現れるのは，このSuzuki効果の活性化に原因があると考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Mgは軽量性や比強度，資源上にメリットをもつにとどまらず，リサイクル性や生体安全性に優れる点も含め，持続可能社会推進に適う戦略的金属といえる。特に自動車部品へのMg合金の採用は，その膨大な市場規模や市場安定性からみて，今後のMg需要の拡大を牽引する最大の産業分野である。本研究が追究する成果は，鑄造用Mg合金を対象に耐熱性という高付加価値を生み出し，マルチマテリアル化の進展をはじめ，マグネシウム材料の用途拡大に貢献する可能性を秘めている。

研究成果の概要（英文）：High-temperature plastic deformation behavior and the resulting microstructures of magnesium (Mg)-based supersaturated solid-solution alloys containing zinc (Zn) and/or yttrium (Y) have been thoroughly examined in a comparative study by means of various electron microscopy combined with microanalytical techniques. Mg-Y-Zn ternary solid-solution alloys yield remarkably higher levels of flow stresses capable of withstanding high temperatures than binary counterparts. This study demonstrates that the Suzuki effect is measurably activated in Mg-based solid-solution alloys, especially when those containing an adequate amount of combined solutes of Y and Zn, e.g. 0.6-1at%Y and 0.3-0.5at%Zn, are plastically-deformed at a temperature of 300 degrees and at a strain rate of 1.0×10^{-3} s⁻¹.

研究分野：材料物理学

キーワード：Mg-Y-Zn合金 過飽和固溶体 高温変形 Suzuki効果 TEM/STEM EBSD

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マグネシウム(Mg)は実用金属中最軽量であり、資源に富み、比強度が高く、リサイクル性や生体安全性にも優れるなど、グリーンイノベーションの推進に適合するエコマテリアルである。自動車部品への Mg 合金の応用は、その膨大な市場規模や市場安定性からみて、今後の Mg 需要の拡大を牽引する最大の産業分野となることが見込まれる。中でも、自動車の軽量化に有効なエンジン周りの部品への応用には耐熱性が要求されるが、一般に Mg 合金の高温強度は Fe 基、Al 基合金に比べて大幅に劣り、Mg の採用増を阻む課題の一つになっている。

近年、次世代型 Mg 合金として最も注目されているのが Mg₉₇Zn₁Y₂ 合金 (Y. Kawamura et.al.: Mater. Trans. 42 (2001) pp.1172-1176) を筆頭とする系で、従来の Mg 材を圧倒する優れた強度と延性バランスを示すのが特長である。この合金は、母相の HCP-Mg 固溶体と、その最密充填面において周期的な積層不整の発生と溶質偏析(イットリウム(Y)と亜鉛(Zn))が同期した長周期積層構造相(LPSO 相)の二相共存から成る。LPSO 相は熱的に安定であり、高温強度と発火温度を高める作用をもつ Y 等の RE 元素を含んでいるため、LPSO 型 Mg 合金は優れた機械的特性に加え、耐熱性と難燃性を併せ持っている点に革新性がある。

最近応募者等が行った実験として、LPSO 相を含まない Mg 基希薄固溶体合金に対して室温から 300°C の温度範囲で圧縮挙動を調べたところ、Y と Zn の固溶下において強度の大幅な向上を確認した。また、多くの Mg 合金の強度が中～高温域にかけて急落するのに対し、当該の合金は 300°C の高温下においても高い水準を維持しながら加工硬化を示した。こうして、LPSO 相の存在とは別に、Y と Zn の複合添加は Mg に対して確かな耐熱性の向上作用をもつ証拠を得た。今や Mg 合金といえば、LPSO 相の構造解析やその物性影響に関する研究が全盛の時代であるが、依然、Mg 固溶体の転位構造や結晶塑性に対する、RE や遷移元素(TM)の単独あるいは複合添加による影響については不明な点が多い。特に、拡張転位上における溶質原子の偏析あるいはその規則化が強度に及ぼす影響や、原子拡散を伴う高温下での運動転位と偏析原子の相互作用の現象理解を目指した研究は発展途上にある。

2. 研究の目的

本研究は、マグネシウム製構造部材の積年の課題の一つである中高温域(100°C～300°C)での機械的特性の改善を念頭に、RE 元素を含有した Mg 合金の微視的高温変形挙動に対する理解を深め、更なる耐熱性強化のための合金設計に応用することを目的とする。これを実践するにあたり、LPSO 相形成の促進元素として知られる Y、Gd(ガドリニウム)、Dy(ディスプロシウム)、Zn、Al のうち、いずれかを単独添加もしくは複合添加した希薄固溶体合金に注目し、それらの高温圧縮挙動を評価する。このとき、特に中高温域で活性化するとみられる拡張転位に挟まれた領域の積層欠陥上に生ずる溶質偏析、つまり Suzuki 効果の実態を、近年、新顕微鏡技術として注目される高角度円環検出器走査型透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM)を駆使して微視的に検証する。そして、当該の転位構造解析を通じて得られる運動転位と各種溶質原子との相互作用に関する知見を元に、高温強度の微視的強化機構に対する理解を深め、革新的な耐熱 Mg 合金の設計指針の構築に貢献したい。

3. 研究の方法

応募者等が過去に行った RE 含有 Mg 合金研究から得られた知見に照らし、本研究を通じて以下の結果が予想・期待される。

- a) α -Mg 結晶中に現れる積層欠陥は、主として底面すべりの a-転位の拡張によって形成されるイントリンシックI型に分類され、Mg-Zn-Y 合金でしばしば観察されるイントリンシックII型とは区別される。

つまり、合金元素によって転位構造、ひいては結晶塑性に対する影響は変わる。

- b) 変形温度の上昇に伴い、積層欠陥上の RE 元素の偏析とともに Suzuki ロッキングが活性化し、転位運動は抑制され高温強度の向上に至る。また、RE に Zn を組み合わせ、これに Al や Li を複合添加すると、偏析原子の規則化に伴う強度増強が期待できる。
- c) Mg-Zn-Gd 系においては、HCP 母相の底面に対して Suzuki 効果とは別に、規則化 GP ゾーンの形成に伴う溶質偏析が予想され、高温強度に対する新たな影響組織となり得る。

以上の予想・期待を念頭に、3年間にわたる実験計画を策定した。

【平成31(～33)年度】

- 1) 試験対象材の作製：Mg に対する単独および複合添加の合金化影響を比較するため、二元系として $Mg_{100-x}RE_x$ および $Mg_{100-x}TM_x$ (RE = Y or Gd or Dy; TM = Zn and/or Al; $x = 0.3, 0.5$)、三元系として $Mg_{100-3x}TM_xRE_{2x}$ の各母合金を真空高周波溶解炉で作製する。続いて熱間圧延と焼純を行って結晶粒の細粒化を促した後、溶体化処理を施し過飽和固溶体を得、後続の試験片とする。
- 2) 機械的性質の評価：上記試験片に対し、試料加熱機能を備えた万能試験機を用いて室温、100、200、300、400 の各温度において、ひずみ速度一定 ($\sim 0.001/\text{sec}$) の下で、最大 5～8% のひずみが導入されるまで圧縮試験を行う。これによって相当量の拡張転位の導入と、特に高温圧縮では底面と非底面で活動する転位と溶質元素の間の相互作用が高まる。
- 3) 圧縮変形組織の電子顕微鏡観察：上記圧縮試験片のマクロ変形組織の特徴を電子線後方散乱回折 (EBSD) 分析によって評価する。ここで、試験温度の上昇とともに双晶変形の寄与は減少し、すべり変形が優勢になることを確認する。一方、ミクロの変形組織の評価においては、TEM による転位の $g \cdot b$ コントラスト法によって底面および非底面上の a-転位や c+a-転位の発生・分布状態を調べるとともに、HCP 母相の [110] 方位から HAADF-STEM 法で転位観察を行い、合金元素ごとに溶質偏析効果の温度依存性と転位構造への影響を分類・整理する。

【平成32年度】（前年度と同様の実験を、試料作製や圧縮の条件を変えながら実施する）

- 1) 合金構成の最適化の検討：前年度の結果を踏まえ、顕著な高温強度の上昇をもたらす合金元素、つまり Suzuki 効果の活性化を促すのに有効な合金構成を検討する。
- 2) 転位構造解析：Suzuki 効果の強弱（溶質偏析の有無）に伴う転位構造の変化を検証する。

【平成33年度】

- 1) 転位構造と機械的性質の関係検討：さまざまな試験温度における変形挙動と転位構造の関係を検討し、高温下での微視的強化機構に関する見解を得る。
- 2) 合金設計指針の提示：Suzuki 効果の活性化を促す合金元素の構成指針を提示し、研究全体を総括する。

4. 研究成果

純 Mg と 3 種類の固溶体合金に対して、圧延時の RD 方向に最長辺を有する直方体状試験片 ($\sim 3 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$) を切り出し、室温から 300°C までの温度範囲で RD 方向に荷重を加えて (ひずみ速度 0.001/s)、試料に対して最大で 6～8% のひずみが導入されるまで圧縮試験を実施した。そのとき得られた公称応力 - 公称ひずみ曲線を図 1 に示す。純 Mg(a) に対して、単独添加合金(b,c)を比較すると、Y 添加のほうが Zn 添加よりも固溶強化の効果が大きく、さらに Y と Zn を複合添加するとその効果が増強することがわかった。いずれの結果においても、試験温度の上昇に伴って強度が減少する傾向を示すのは金属としての必然であるが、特に Mg-1Y-0.5Zn については、試験温度 300°C においても異例に低い強度減少を示しながら加工硬化を続けた。

図 2 は、Mg-1Y-0.5Zn 固溶体合金の室温圧縮材において、加工組織を含む同一視野を対象に

異なる結像方法、つまり TEM ならびに HAADF-STEM 法で撮影した画像を示す。いずれも、電子線の入射方位(B) は $B = [2\bar{1}\bar{1}0]$ で、母相の c 軸に垂直に伸びた線状コントラストの多くは、圧縮試験で生じた拡張転位とみられる。特に TEM 像は、結晶格子のひずみの存在に敏感で当該部に強いコントラストが発生するため、拡張転位の存在・所在を容易に識別できる。一方の HAADF-STEM 像では、対象領域のひずみの影響は小さい代わりに構成原子の原子番号 Z の影響を強く受ける。図 3 は、Mg-1Y-0.5Zn 合金の 300°C 圧縮材において、底面すべりで生じた拡張転位が存在する同一視野を TEM と STEM で撮影した結果を示す。いずれも先の例と同様に、電子線の入射方位(B) は $B = [2\bar{1}\bar{1}0]$ で、母相の c 軸に垂直に伸びた 20 ~ 100 nm 程度の長さをもつ線状コントラストの多くは、圧縮加工で生じた拡張転位とみられる。特に注目すべきは HAADF-STEM 像に現れるコントラストで、拡張転位に付随して非常に明るくかつシャープな Z コントラストの発生が認められる。これは、重原子である Y と Zn が拡張転位と相互作用を起こして偏析した現象、つまり Suzuki 効果が顕在化した結果と解釈できる。図 4 は拡張転位の拡大写真で、そこに三角格子を有する最密充填面の積み重ねの規則を、アルファベット A, B, C をもって明示した。これによると、明るいコントラストの発生部に…ABABCACA…から成る I_2 型の積層欠陥が生じているとともに、Y と Zn の偏析はその積層欠陥を含む二層に相当する BC 部に集中しているが、場所によっては当該 2 層を超えた外側にも及んでいること、さらには BC の各層内において濃度揺らぎの存在を示唆するコントラストの不均一が読み取れる。

以上の結果を基に以下の考察を行った。Y と Zn を複合添加すると、いっそうの変形応力の上昇がみられ、試験温度が上昇してもその減少量は異例に小さく、高い水準値で加工硬化を続けることがわかった。この場合には Y の単独添加の場合と比べると変形双晶が目立ち、一般的なトレードオフの関係に従って延性が若干低下したためとみられた。また Mg-1Y-0.5Zn に対する温度 300°C での圧縮試験においては不連続な応力振動、つまりポルトヴァン・ルシャテリエ(PL)効果が観測された。PL 効果の原因は一般に、転位の周りに形成される溶質原子雰囲気(コッテレル雰囲気)であるとされている。実際、前述の TEM/STEM 観察で明らかになったように、固溶状態にあった溶質原子が拡張転位のごく近傍に集まって高い濃度状態になったこと、つまり、Suzuki 効果が関与している可能性が高いと考えられた。

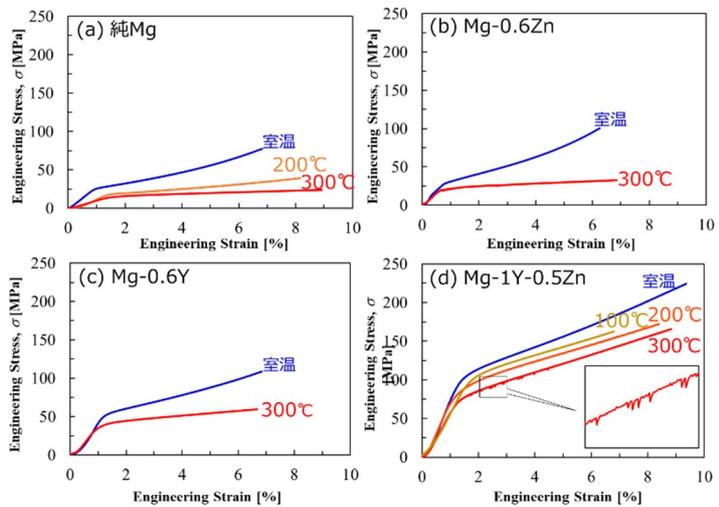


図1 各種合金試料の高温圧縮試験で得られた応力-ひずみ曲線

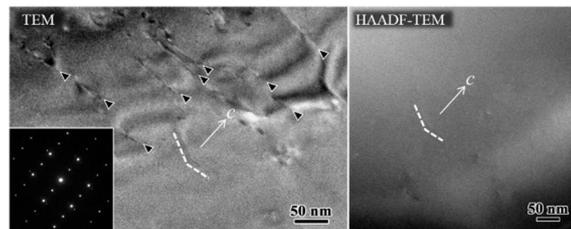


図2 Mg-1Y-0.5Zn合金の室温圧縮材に生じた拡張転位のTEM/HAADF-STEM像 ($[2\bar{1}\bar{1}0]$ 入射)

Mg-Y-Zn 過飽和固溶体合金の顕著な強度上昇について、その微視的機構を明らかにするために、すべての固溶体合金の室温圧縮材と 300°C 圧縮材、さらに一部の 200°C 圧縮材に対して TEM/STEM 観察を行った。圧縮試験片に対する $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 晶帯軸入射の TEM 観察によれば、いずれの試料においても底面すべりの活動に伴って、2 本の部分転位に挟まれた領域にできた積層欠陥に相当する直線状コントラストをはじめ、その直線から逸脱した錐面 $\langle c+a \rangle$ すべりとみられるへ

アピン状コントラストが多数確認された。これらを HAADF-STEM 法によって観察したところ、Mg-Y-Zn 過飽和固溶体合金の特に 300°C 圧縮材に限って、積層欠陥部に強く明るいコントラストの発生が認められた。HAADF-STEM 像におけるコントラストの高まりは、今の場合だと Y と Zn の同時偏析の発生に起因する。この溶質偏析部の構造を原子識別分解能 HAADF-STEM 法で調べたところ、…ABABCACA…の積層順から成る I_2 -SF が形成され、その積層欠陥を含む主として二層部分に集中して溶質偏析が生じている様子が明らかになった。拡張転位に挟まれた領域に形成された積層欠陥に溶質が偏析する現象、つまり Suzuki 効果は Y と Zn を同時に含む三元系固溶体に対して 300°C で変形応力を加えた場合に活性化することが明らかになった。換言すれば、同効果は Y もしくは Zn の単独添加の場合や、200°C 以下の試験では発現しなかった点を強調したい。こうして三元系固溶体において、顕著に優れた高温強度と加工硬化が現れるのは、この Suzuki 効果の活性化に原因があると考えられた。つまり、三元系固溶体において高温下で生じる底面すべりの際に、単に当該のすべりが活動するだけでなく、周辺母相より Y や Zn の原子拡散を要するため、変形を進めるためにより大きなエネルギー消費が必要になり、これが高温塑性の抵抗力の増加、つまり高温強度の上昇につながったと解釈できる。一方、Mg-1Y-0.5Zn 固溶体合金に対する 300°C での圧縮試験において PL 効果が観測されたことについては、この Suzuki 効果の活性化に伴って、固溶状態にあった溶質原子が拡張転位のごく近傍に集まって高い濃度状態になり、引き摺り効果が顕在化したと推測できる。以上の議論を進めると、二相組織から成る標準的な LPSO 型 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金の機械的性質、特に高温強度に優れるのは、LPSO 相の存在ばかりに原因があるのではなく、 α -Mg 相にも Suzuki 効果の活性化による寄与が作用しているためと解釈された。

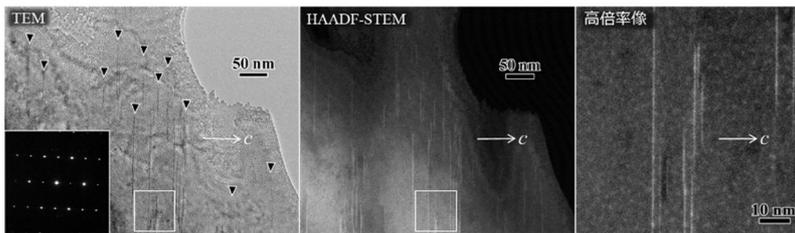


図3 Mg-1Y-0.5Zn合金の300°C圧縮材に生じた拡張転位のTEM/HAADF-STEM像 ([2-1-10]入射)

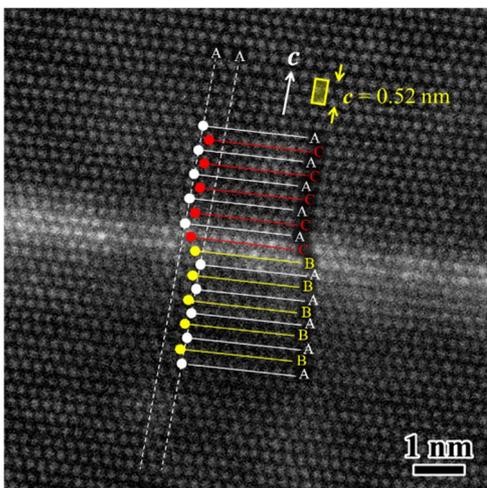


図4 Mg-1Y-0.5Zn合金の300°C圧縮材に生じた拡張転位の高分解能HAADF-STEM像 ([100]入射)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Saito Kaichi, Uchiyama Yoshihiko, Sato Katsuhiko, Kimura Mitsuhiko, Ishida Hiromi, Hiraga Kenji	4. 巻 61
2. 論文標題 High-Temperature Plastic-Deformation Behavior of Mg-(Y/Zn) Supersaturated Solid-Solution Alloys and the Resulting Dislocation Structures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 647 ~ 656
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2019271	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 浦方政典, 佐藤勝彦, 齋藤嘉一, 木村光彦, 石田広巳
2. 発表標題 Mg-Gd-Zn-Zr系合金の高温変形挙動とSuzuki効果
3. 学会等名 2021年度日本金属学会秋期大会講演発表会, オンライン開催（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤嘉一, 佐藤勝彦, 木村光彦, 石田広巳, 西嶋雅彦, 平賀賢二
2. 発表標題 Mg-Y-Zn系合金のLi添加による構造制御と高温変形挙動
3. 学会等名 第19回 日本金属学会 東北支部研究発表大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浦方政典, 齋藤嘉一, 佐藤勝彦, 木村光彦, 石田広巳
2. 発表標題 Mg-Gd-Zn系合金の高温圧縮挙動と変形組織
3. 学会等名 第19回 日本金属学会 東北支部研究発表大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菊池修平, 佐藤勝彦, 齋藤嘉一
2. 発表標題 Mg-Ag-RE系合金 (RE = Y or Gd) の時効析出物の構造
3. 学会等名 日本金属学会2019年(第165回)秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 葛谷慎吾, 佐藤勝彦, 齋藤嘉一
2. 発表標題 Mg-Li-Y-Zn系固溶体合金の高温変形挙動と加工組織
3. 学会等名 日本金属学会2019年(第165回)秋期講演大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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