

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月2日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760675

研究課題名（和文）マイクロクラック法による微細結晶粒マグネシウム合金の粒界強化・脆化機構の解明

研究課題名（英文）Grain boundary embrittlement and enhancement in fine-grained magnesium alloys

研究代表者

染川 英俊（SOMEKAWA HIDETOSHI）

独立行政法人物質・材料研究機構・元素戦略材料センター・構造材料ユニット・主任研究員

研究者番号：50391222

研究成果の概要（和文）：

微細結晶粒マグネシウム合金の破壊靱性値と破壊形態は、添加元素に影響を受け、粒界および表面偏析エネルギーと密接な関係があった。表面偏析と粒界偏析エネルギーの差が小さい溶質原子を添加した合金は、優れた破壊靱性値を示し、その破壊形態は延性破壊であった。一方、偏析エネルギーの大きな溶質原子を添加した合金は、破壊靱性値は低く、脆性破壊を示した。マグネシウムの粒界脆化・強化に影響を及ぼす材料因子は、「 c/a 比の濃度変化率」であることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

The additional alloying elements affected the fracture toughness and the fracture mechanism in the fine-grained magnesium alloys, and these behaviors were closely related to the segregation energy. The alloys that had low segregation energy indicated high fracture toughness and the ductile fracture, while the alloys with large segregation energy exhibited low fracture toughness and the intergranular fracture. The change in the lattice parameter ratio was found to be the influential material parameter regardless of whether the grain boundary embrittlement was for enhancement or suppression in magnesium.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：破壊・マグネシウム・溶質原子・結晶粒界・分子動力学

1. 研究開始当初の背景

実用金属材料の中で最軽量であるマグネシウムは、次世代の構造材料として注目されているが、素材や部材の安全・信頼の指標である破壊靱性値は、必ずしも高い値を示さない。その要因のひとつに、塑性変形中に生じる双晶が考えられる。室温近傍のすべり変形は、パイエルス応力の違いから、底面 $\langle a \rangle$ すべりのみで、 $\langle c \rangle$ 成分を有する非底面すべり（例えば、錐面すべり）の活動は難しい。一方、双晶の形成は、マグネシウムの塑性変形にと

って必須な $\langle c \rangle$ 成分のひずみを補完する働きがある。しかし、双晶変形による原子の移動可能な距離は、幾何学的に制限があり、転位のすべり変形と比べて小さい。そのため、破壊靱性試験のように、き裂先端部に過度のひずみ蓄積が生じる場合、結晶粒界（以下、粒界）や母相内と比較して、双晶と母相の界面の方が、き裂の進展経路となりやすい。以上のことから、マグネシウムの破壊靱性値を改善するためには、双晶の発生を抑制することが重要と考えられる。

最近の研究から、様々な材料学的組織因子の中で、結晶粒サイズが双晶形成に影響を及ぼす主要因子の一つであることが分かってきた。なかでも、マグネシウムの結晶粒微細化は、低靱性の主要因である双晶形成を低減し、高い強度を維持したまま靱性改善につながる有効な組織制御法と言われている。しかし、靱性改善の度合いは、合金(添加元素)の種類により大きく異なる傾向にある。この差異は、合金化による粒界偏析が原因と考えられるが、微細粒マグネシウム合金の粒界塑性変形応答に着目した研究例が存在しないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、粒界偏析した微細結晶粒二元系マグネシウム合金を使用し、粒界強化または粒界脆化に寄与する元素を明確にするとともに、マグネシウムの靱性改善に効果的な添加元素選択の指針を明示することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究で使用した純マグネシウム、マグネシウム二元系合金は、重力鋳造および温間押出加工により創製した。ただし、二元系合金の元素添加量は、0.3at.%一定とした。破壊靱性試験は、三点曲げ試験片を用い、機械加工により作成した。初期微細組織や変形組織は、光学顕微鏡、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査方電子顕微鏡(SEM)や電子線後方散乱回折法(EBSD)を用いて観察を行った。また、粒界近傍の局所塑性変形応答や粒界エネルギーなどの諸特性は、ナノインデンテーションおよび分子動力学(MD)計算を用いて評価した。

4. 研究成果

(1) 初期組織と塑性変形応答

TEMを用いた押出材の初期組織観察の結果、結晶粒径は約3-5 μm 程度で、双晶やせん断帯などの変形組織の存在は確認できなかった。二元系合金の元素添加量が、最大固溶量より少なく微量であったため、第二相析出粒子などの形成はなかった。また、Zコントラスト法を用いた観察から(図1)、添加元素が粒界近傍に偏析していることを確認した。

ナノインデンテーションクリープ試験により、粒界近傍の塑性変形応答を評価した。純マグネシウムの粒界近傍は、高いひずみ速度感受性を示し、室温粒界すべりの発現を示唆する結果が得られた。一方、二元系合金のひずみ速度感受性指数の値は、純マグネシウムと比べて小さく、マグネシウムの粒界塑性変形は、溶質原子に影響を受けることが分かった。

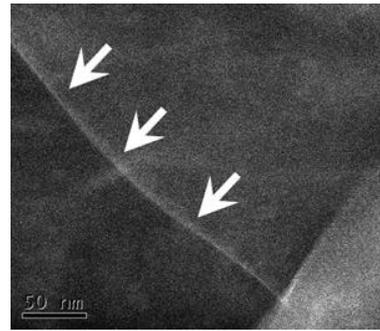


図1: Mg-Y合金のZコントラストSTEM像明瞭な箇所(白矢印)が、Y元素の存在を示す

(2) 破壊靱性値と破壊挙動

微細結晶粒マグネシウム合金の破壊靱性値は、添加元素の種類によって異なり、Mg-AlやMg-Zn合金は、純マグネシウムと比較して優れた破壊靱性値を示した。一方、Mg-Y合金の破壊靱性値は、純マグネシウムと同等であった。三点曲げ破壊靱性試験後のSEM破面観察から、Mg-AlやMg-Zn合金の破壊形態は、延性ディンプル破壊であったのに対し、Mg-Y合金は、延性破壊と脆性破壊が混合した破壊形態を呈することを確認した。また、光学顕微鏡とSEM/EBSDを用いて、き裂先端部近傍を詳細に観察した。Mg-AlやMg-Zn合金のき裂進展経路は、粒界および粒内であった。一方、破壊靱性値の低いMg-Y合金の場合、き裂の大部分が、粒界を進展し(例えば図2)、破壊靱性値や破壊形態の違いは、き裂の進展経路に起因することが分かった。但し、何れの試料も{10-12}変形双晶の存在を確認した。しかし、初期結晶粒サイズが微細であったため、その割合は極めて少なく、き裂進展経路には影響を及ぼさなかった。



図2: Mg-Y合金の代表的なき裂進展観察例上図では、き裂進展経路を明瞭にするため、平均結晶粒径:10 μm からなる試料(熱処理により調整)を使用

(3) 粒界強化・脆化元素

粒界偏析による粒界強化・脆化を評価する理論的因子は幾つか報告されているが、ここでは、Rice-Wangによって提唱された粒界強

化・脆化の熱力学モデルを用いて検証する。Rice-Wang モデルでは (Mater. Sci. Eng. A107 (1989) pp. 23.)、粒界偏析エネルギー： ΔE_{gb} と表面偏析エネルギー： ΔE_s の違いが、粒界脆化・強化の判別を担っている。例えば、 $\Delta E_{gb}-\Delta E_s$ が正の値を示す場合、溶質原子が粒界より表面に存在する方が安定であり、粒界脆化元素として働くことを示唆している。逆に、 $\Delta E_{gb}-\Delta E_s$ が負の値であれば、粒界強化元素として作用する。

粒界強化・脆化機構を検討するうえで、粒界偏析・表面偏析エネルギーの値が求められる。本研究では、粒界偏析エネルギーはギブスの自由エネルギー、表面偏析エネルギーは MD 計算によって算出を試みた。詳細は紙面の都合上割愛するが、例えば、アルミニウム元素添加による粒界偏析エネルギー： $\Delta E_{gb} = -7 \text{ mJ/m}^2$ 、表面偏析エネルギー： $\Delta E_s = -615 \text{ mJ/m}^2$ と見積もられた。 $\Delta E_{gb}-\Delta E_s$ が正の値を示すことから、アルミニウムは、マグネシウムの粒界脆化元素と分類できる。ただし、純マグネシウムと比べて優れた破壊靱性値を示すことから、粒界脆化を直接引き起こす元素とは言い難く、粒界脆化を促進する元素と思われる。一方、 $\Delta E_{gb}-\Delta E_s$ の値が負となる粒界強化元素は、本研究で扱った添加元素種にはなく、更なる溶質原子の探索が必要である。また、最近の第一原理計算を用いた研究例では、鉄の粒界強化・脆化元素が Rice-Wang モデルによって実証され、結晶構造が異なるマグネシウムであっても適応できることは、今後のマテリアルデザインの観点から非常に興味深い。

(4) 材料因子の検討

粒界偏析に影響を及ぼす材料因子として、母相と溶質原子とのミスフィット因子 (= 原子半径差) が挙げられ、ミスフィット因子が大きな溶質原子は、粒界偏析が起こりやすい傾向にある。本研究では、マグネシウムに対するアルミニウムおよびイットリウムのミスフィット因子は、それぞれ -11 %、+11 % と同じ値を示す。しかし、両合金の破壊靱性値や破壊形態は大きく異なり、ミスフィット因子を用いて検討することは難しい。これは、純元素状態と合金化状態の原子半径が異なることが要因と考えられる。例えば、アルミニウムと銀の原子半径はほぼ同じ (0.143、0.144 nm) であるが、マグネシウム固溶時の体積ミスフィットは、Mg-Al: -35.8 %、Mg-Ag: -63.4 % と大きく異なる。

六方晶の格子面間隔 (c 軸および a 軸の格子定数) は、添加元素や濃度に大きく影響を受ける物理定数として知られている。添加元素の種類により、原子の最安定配置面が異なるため、溶質原子や濃度に依存した面間隔を示す。二元系合金に関する c 軸や a 軸の格子定

数は、X 線回折法などにより、数多く測定されているが、本研究では、溶質原子の影響を簡略化するため、添加量の増加にともない一定の割合で c/a 比が変化することを表記した「c/a 比の濃度変化率」を用いる。

図 3 に、破壊靱性値と c/a 濃度変化率の関係を示す。マグネシウムの格子定数 (c/a 比) を大きく変化させる働きのある溶質原子は、破壊靱性値改善の寄与が小さいことが分かる。これらの溶質原子は、粒内だけでなく、粒界近傍でも大きな格子面間隔ひずみ (格子ミスマッチ) を引き起こし、粒界破壊を助長させるためと推測される。

以上のことから、マグネシウムの粒界強化・脆化、特に、粒界脆化に影響を及ぼす材料因子のひとつに、「c/a 比の濃度変化率」が挙げられる。小さな c/a 比の濃度変化率を示す溶質元素添加が、破壊靱性値改善に効果があると言える。

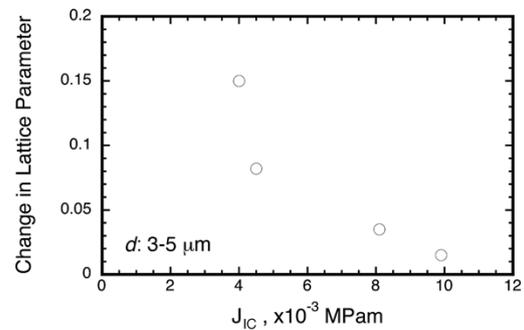


図 3: マグネシウム二元系合金の破壊靱性値と c/a 比の濃度変化率の関係

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

① H. Somekawa, T. Mukai, Molecular dynamics simulation of grain boundary plasticity in magnesium and solid-solution magnesium alloys, *Computational Materials Science*, (印刷中), 査読有.

doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.04.043.

② H. Somekawa, C. A. Schuh, Nanoindentation behavior and deformed microstructures in coarse-grained magnesium alloys, *Scripta Materialia*, 68 (2013) pp.416-419, 査読有, doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.11.010.

③ H. Somekawa, T. Mukai, Effect of grain boundary structures on grain boundary sliding in magnesium, *Materials Letters*, 76 (2012) pp.32-35, 査読有.

doi:10.1016/j.matlet.2012.02.010.

④ H. Somekawa, A. Singh, T. Inoue, T. Mukai, Development of high strength and toughness magnesium alloy by grain boundary control,

Magnesium Technology 2012, Edited by S. N. Mathaudhu, W. H. Sillekens, N. R. Neelameggham, N. Hort, innsatutyuu, (2012) pp345-347, 査読有.

[学会発表] (計 9 件)

① 染川英俊, ナノインデンテーションによる微細結晶粒マグネシウム合金の塑性変形応答, 日本機械学会年次大会, 2013/9/8-11, (岡山大, 岡山市).

② H. Somekawa, Grain boundary plasticity in magnesium alloys, 2012 MRS Fall Meeting, November 25-30/2012, (Boston, USA).

③ 染川英俊, マグネシウム合金のき裂先端部の変形応答, M&M2012 材料力学カンファレンス, 2012/9/21-24, (愛媛大, 愛媛市).

④ 染川英俊, マグネシウムの粒界移動に及ぼす粒界性格の影響, 日本機械学会年次大会, 2012/9/9-12, (金沢大, 金沢市).

⑤ H. Somekawa, Development of high strength and toughness magnesium alloy by grain boundary control, 141th TMS annual meeting, March 11-15/2012, (Orland, USA).

⑥ 染川英俊, ナノインデンテーションを用いたマグネシウムの粒界・粒内クリープ評価 日本金属学会秋期大会, 2011/11/7-9, (沖縄コンベンションセンター, 宜野湾市)

⑦ H. Somekawa, Effect of solute atoms on nanoindentation behavior in fine-grained magnesium alloys, *Materials Science &*

Technology 2011, October 16-20/2011, (Columbus, USA), 招待講演.

⑧ H. Somekawa, Possibility for development of high strength and toughness magnesium alloys, The 4th Asian Symposium on Magnesium Alloys, October 2-4/2011, (Busan, Korea), 招待講演.

⑨ H. Somekawa, Development of high strength and toughness magnesium alloys by microstructural controls, *Advanced Technology in Experimental Mechanics 2011*, September 19-21/2011, (Kobe, Japan)

[その他]

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/SOMEKAWA_Hidetoshi-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

染川 英俊 (SOMEKAWA HIDETOSHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・元素戦略材料センター・構造材料ユニット・主任研究員

研究者番号 : 50391222

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし