

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14166

研究課題名(和文) “単結晶育成が極めて困難な” Mg合金およびMg基化合物相の単結晶弾性特性の解明

研究課題名(英文) Elastic properties of Mg alloys and Mg-based intermetallic compounds whose single crystals are not easily grown

研究代表者

多根 正和 (Tane, Masakazu)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：80379099

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：多結晶の弾性率から多結晶内の結晶粒間の弾性相互作用を考慮して単結晶の弾性率を決定することが可能な inverse Self-consistent (iSC) 近似および inverse Voigt-Reuss-Hill (iVRH) 近似を押し出し加工を施した純Mgの多結晶材料に適用し、それらの近似法の単結晶弾性率の決定精度を明らかにした。さらに、単結晶の育成が困難なMg-3 mass% Zn-1 mass% Al合金の多結晶材料にiSC近似を適用し、その単結晶弾性率を決定した。加えて、Mg-44 mass% Al合金 (Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>化合物相)の単結晶を育成し、その弾性特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Inverse Self-consistent (iSC) and inverse Voigt-Reuss-Hill (iVRH) approximations which can determine the elastic constants of single crystals from those of polycrystals were applied to pure Mg polycrystals prepared by an extrusion process, and the validity of the approximation methods was clarified. Furthermore, the iSC approximation was applied to an Mg-3 mass% Zn-1 mass% Al polycrystal, whose single crystal is difficult to grow, and its single-crystalline elastic constants were determined. In addition, an Mg-44 mass% Al alloy (Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> compound) single crystal was grown and its elastic properties were measured using resonant ultrasound spectroscopy combined with electromagnetic acoustic resonance.

研究分野：材料工学

キーワード：弾性率 単結晶 マグネシウム合金 結晶配向性

## 1. 研究開始当初の背景

実用合金の中で最も軽量である Mg 合金の力学特性の改善は構造材料研究における重要な課題の一つである。

最近、イットリウム(Y)等の希土類元素(RE)の添加によって Mg 合金の強度およびクリープ特性が劇的に改善することが注目されている。しかし、Mg 合金においては単結晶の育成が極めて困難であるため、REのみならず Al や Zn 等の典型的な合金元素が力学特性に果たす原子レベルでの役割は実験的に十分に明らかにされていない。そのため、第一原理計算および分子動力学法を用いた原子論的な計算による解析が盛んに行われている。しかし、原子論的な計算とマクロな多結晶体の塑性変形および弾性特性の間には、対象とするスケールに大きな隔りがある。それにも関わらず、実験値と計算値との比較により計算精度を検証するための最も基本的な力学特性である単結晶弾性率の実験値が未だ解明されていない。

Tane らは最近、単結晶育成を必要とせず結晶配向性を有する多結晶材料の巨視的弾性率から全ての独立な単結晶弾性率を算出する inverse Voigt-Reuss-Hill 近似を考案した。しかし、単結晶弾性率を決定するための inverse Voigt-Reuss-Hill 近似の適用範囲は六方晶系材料の強い結晶配向性を有する特定の一方凝固材のみに限られている。今後、このような単結晶育成を必要としない弾性率決定手法が作製の容易な押出加工材等に適用可能となれば、広範な Mg 合金において単結晶弾性率を決定することができ、合金元素が最も基本的な力学特性である弾性特性に果たす役割を理解することが可能となる。

## 2. 研究の目的

本研究では、多結晶の弾性率から多結晶内の結晶配向性、結晶粒の形状および結晶粒間の弾性相互作用を考慮して単結晶の弾性率を決定することが可能な inverse Self-consistent (iSC) 近似および inverse Voigt-Reuss-Hill (iVRH) 近似を押出加工を施した純 Mg の多結晶材料に適用し、それらの近似法の単結晶弾性率の決定精度を検証する。さらに、押出加工を施した Mg-3 mass%Zn-1 mass% Al (AZ31 合金)の多結晶材料に iSC 近似を適用し、未だ単結晶弾性率が実測されていない AZ31 合金の単結晶弾性率を明らかにする。加えて、単結晶弾性率が未知な Mg-44mass%Al 合金 (Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>化合物相)の単結晶を育成し、その弾性特性を明らかにする。

## 3. 研究の方法

純 Mg (99.9 mass%) および Mg-3 mass%Zn-1 mass% Al (AZ31 合金) の鋳塊に対して押出加工を施すことにより、多結晶 Mg および AZ31 合金中に集合組織を形成させた。押出加工を施した純 Mg および AZ31

合金の表面を、クロスセクションポリッシャを用いて研磨した。研磨後の微細組織を Orientation imaging microscopy を備えた走査型電子顕微鏡を用いて観察し、電子後方散乱電子回折 (EBSD) パターンを得た。また、試料の広い範囲における結晶方位分布を調べるために、押出加工によって形成された集合組織を、X 線極点図を用いて解析した。X 線極点図の測定は、押出加工を施した純 Mg および AZ31 合金の押出方向に平行な断面に対して実施された。

単結晶弾性率が未知な Mg-44mass%Al 合金 (Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相)の鋳造材を作製した。作製した鋳造材からブリッジマン法を用いて、Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相の単結晶を育成した。

弾性率測定のために、約 4 × 4 × 4 mm<sup>3</sup> の寸法を有する立方体試料を、放電加工機を用いて、押出加工を施した多結晶 Mg および AZ31 合金、Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相の単結晶試料から切り出した。得られた多結晶および単結晶試料の弾性率の全ての独立な成分  $c_{ij}$  を、室温下で超音波共鳴法 (RUS 法) に電磁超音波共鳴法 (EMAR 法) を組み合わせた方法を用いて測定した。ここで、RUS 法による解析では、立方体試料の共鳴周波数から弾性率の  $c_{ij}$  成分が決定される。EMAR 法は RUS 法によって測定された共鳴ピークの振動モードを同定するために使用された。このモード同定は、多結晶および単結晶試料の全ての独立な弾性率成分を高精度で決定するために重要であった。

押出加工を施した純 Mg および AZ31 合金多結晶の弾性特性から、iVRH 近似および iSC 近似を用いて、純 Mg および AZ31 合金の単結晶弾性率を決定した。ここで、iVRH 近似を構成する inverse Voigt (iVoigt) 近似について説明する。iVoigt 近似を純 Mg および AZ31 合金の押出材に適用する際には、単結晶の弾性スティフネス  $c_{ij}^{sc(V)}$  を未知数として計算される多結晶の弾性スティフネス  $c_{ij}^{pc(V)}$  と多結晶の弾性スティフネスの実験値  $c_{ij}^{pc(meas)}$  が等価であるとして得られる連立方程式を解くことにより、単結晶の弾性スティフネス  $c_{ij}^{sc(V)}$  を決定する。

inverse Reuss (iReuss) 近似では、Reuss 近似によって得られる多結晶の弾性コンプライアンス  $s_{ij}^{pc(R)}$  と多結晶の弾性コンプライアンスの実験値  $s_{ij}^{pc(meas)}$  が等価であるとして得られる連立方程式を解くことにより、単結晶の弾性スティフネス  $c_{ij}^{sc(R)}$  を決定する。

iVRH においては、単結晶の弾性スティフネスは iVoigt 近似と iReuss 近似の平均値によって与えられる。

$$c_{ij}^{sc(H)} = \frac{c_{ij}^{sc(V)} + c_{ij}^{sc(R)}}{2}. \quad (1)$$

結晶粒間の弾性相互作用を考慮して単結晶の弾性率を決定することが可能な iSC 近似について説明する。Eshelby の等価介在物理論と有効媒体近似に基づき、単結晶弾性率を用

いて多結晶弾性率を計算する Self-consistent 法では、多結晶の弾性スティフネスの行列表記( $C^{pc}$ )は次式で与えられる:

$$C^{pc} = \langle C^{sc(i)} A^{(i)} \rangle \langle A^{(i)} \rangle^{-1}. \quad (2)$$

ここで、 $C^{sc(i)}$  は単結晶の弾性スティフネス  $C^{sc}$  をオイラー角  $\alpha$ ,  $\beta$  および  $\phi$  によって結晶粒の座標系に座標変換した結晶粒 (単結晶) の弾性スティフネスである. Eshelby の等価介在物理論により、式(2)における  $A^{(i)}$  は次式で与えられる:

$$A^{(i)} = [I + S^{(i)}(C^{pc})^{-1}(C^{sc(i)} - C^{pc})]^{-1}. \quad (3)$$

ここで、 $I$  は単位行列であり、 $S^{(i)}$  は多結晶の弾性スティフネス  $C^{pc}$  と楕円体に近似された結晶粒のアスペクト比に依存する Eshelby テンソルの行列表記である.  $\langle X \rangle$  は多結晶を構成する結晶粒の結晶配向分布  $f(\alpha, \beta, \phi)$  を考慮した行列  $X$  の配向平均である. 多結晶の弾性スティフネス  $C^{pc}$  を得るためには、Self-consistent 計算によって式(2)および式(3)を満足する  $C^{pc}$  を決定する. iSC 近似においては、式(2)において計算された多結晶の弾性スティフネス  $C^{pc}$  とその実験値  $C^{pc(meas)}$  との差を最小化するように、単結晶の弾性スティフネス  $C^{sc}$  を決定する.

#### 4. 研究成果

図 1 に押出加工を施した純 Mg 試料 (EXTR-Mg) の押出方向 (Extrusion direction: ED) に (a)垂直および (b)平行な断面における EBSD パターンから得られた逆極点図マップを示す. 図 1(a)においては、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  および  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  方位が主に観察された. これは、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  および  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  方位が押出方向に配向していることを意味する. これに対応して、図 1(b) に示す押出方向に平行な断面では、 $[0001]$  方位が多く観察された. 両方の断面において、結晶粒の形状はほぼ等方的であり、等軸状の結晶粒が押出加工によって形成されたことがわかる. 一方、AZ31 合金の押出加工材においては、図 1 の押出方向に (c)垂直および (d)平行な断面の EBSD パターンに示すように、結晶粒が押出方向に伸長しており、 $[0001]$  方位は押出方向に対して垂直な方向に配向していることがわかる.

押出加工を施した純 Mg 試料における詳細な結晶粒の形状を EBSD パターンから評価した. 図 1(b) に示す押出方向に平行な断面において、結晶粒の形状を楕円体で近似し、長軸と短軸の比であるアスペクト比および長軸の方位分布を解析した. その結果、アスペクト比の平均値は 1.8 であり、長軸の方位がランダムに配向していることが明らかになった. 一方、AZ31 合金においては、同様の解析により、アスペクト比の平均値が 2.7 であることが明らかとなった.

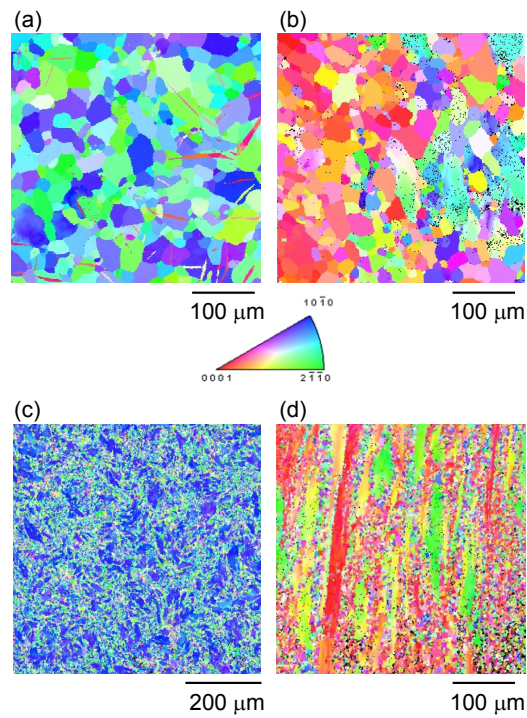


図 1 押出加工を施した純 Mg 試料の押出方向 (Extrusion direction: ED) に (a)垂直および (b)平行な断面の逆極点図マップ. 押出加工を施した AZ31 合金の押出方向に (c)垂直および (d)平行な断面の逆極点図マップ [M. Tane et al., Acta Mater, 122 (2017), 236–251].

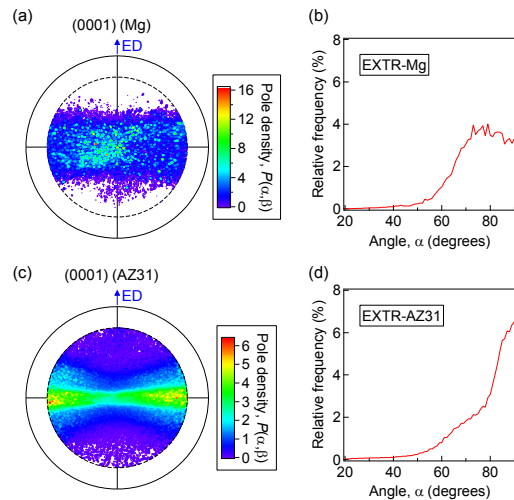


図 2 (a)押出方向 (ED) に平行な断面に対して測定した純 Mg の押出加工材の(0001)極点図. (b) 天頂角  $\alpha$  に対してプロットした純 Mg の押出加工材(EXTR-Mg)の[0001]方位の頻度分布. (c)押出方向に平行な断面に対して測定した AZ31 合金の押出加工材の(0001)極点図. (d) 天頂角  $\alpha$  に対してプロットした AZ31 合金の押出加工材(EXTR-AZ31)の[0001]方位の頻度分布 [M. Tane et al., Acta Mater, 122 (2017), 236–251].

図 2(a)に押出方向に平行な断面に対して測定した純 Mg の押出加工材の(0001)極点図を示す. ここで、押出方向に平行な方向に位置す

るオイラー角の N 極は極点図の上部に位置している. 図 2(a)に示すように[0001]方位は, 押出方向に垂直な面の近くに分布している. 具体的には, 図 2(b)の[0001]方位の頻度分布に示すように, [0001]方位は主に  $\alpha \geq 50^\circ$  の方向に分布している. ここで,  $\alpha$  は天頂角を表わす. AZ31 合金の押出加工材においても, 図 2(c)の(0001)極図に示すように, [0001]方向が押出方向に垂直な面の近傍に分布している. 具体的には, 図 2(d)の[0001]方位の頻度分布に示すように, [0001]方位が純 Mg の押出加工材よりも  $\alpha \geq \sim 50^\circ$  の方向に強く配向している.

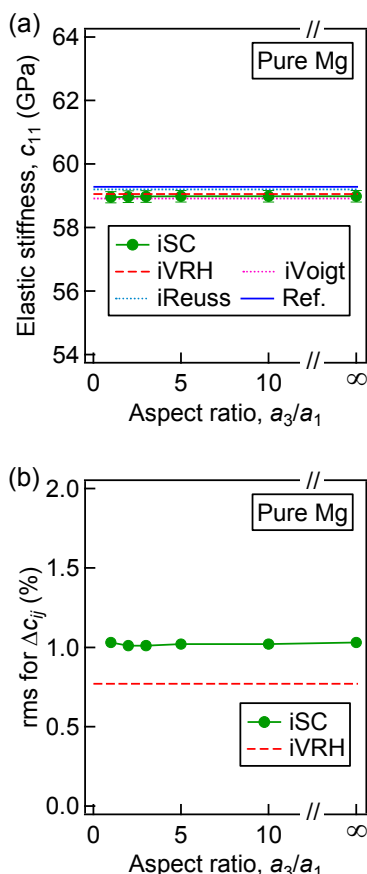


図 3 (a) iSC 近似および iVRH 近似によって得られた単結晶 Mg の弾性スティフネス  $c_{11}$ . iSC 近似では, 多結晶内の Mg 結晶粒の形状を, アスペクト比  $a_3/a_1$  を 1, 2, 3, 5, 10 もしくは  $\infty$  とする回転楕円体に近似した. 比較として, 単結晶 Mg 試料を用いて直接的に測定された弾性スティフネスの文献値(Ref.)と iVoigt 近似および iReuss 近似によって得られた弾性スティフネスを図中に示す. プロットおよびエラーバーはそれぞれ 4 個の測定値から得られた平均値と標準偏差を表す. (b) iSC 近似と文献値の弾性スティフネスの差の rms 値および iVRH 近似と文献値の差の rms 値[M. Tane et al., Acta Mater, 122 (2017), 236–251].

iSC 近似および iVRH 近似によって得られた単結晶 Mg の弾性スティフネス  $c_{11}$  を図 3(a) に示す. iSC 近似および iVRH 近似による計算

の際には, 図 2(b)に示す[0001]方位の頻度分布を用いた. 比較として, 単結晶 Mg 試料を用いて直接的に測定された弾性スティフネスの文献値(Ref.)と iVoigt 近似および iReuss 近似によって得られた弾性スティフネスを図 3(a)中に示す. iSC 近似によって得られた  $c_{11}$  は, アスペクト比  $a_3/a_1$  にほとんど依存せず, 全てのアスペクト比において文献値と非常に良く一致する. このことは, 他の弾性スティフネスの成分においても同様であり, アスペクト比の考慮は iSC 近似によって得られる純 Mg の単結晶弾性率にほとんど影響を与えないことが明らかとなった. また, iVRH 近似に着目すると, 図 3(a)に示す  $c_{11}$  の場合と同様に, 全ての弾性スティフネスの成分において iVRH 近似と文献値との差も非常に小さい.

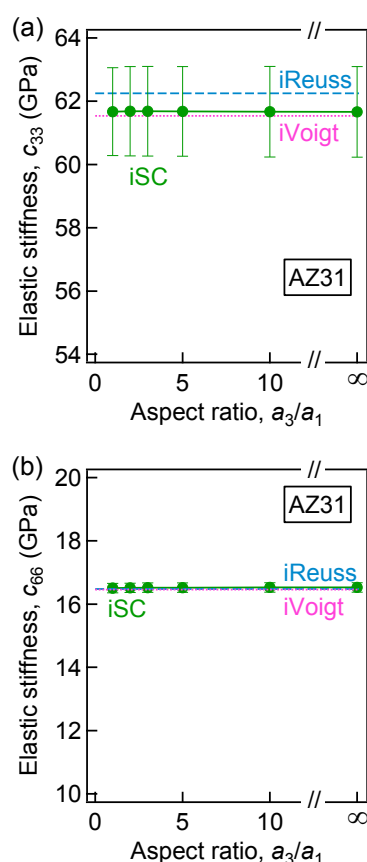


図 4 iSC 近似によって得られた AZ31 合金単結晶の弾性スティフネス(a)  $c_{33}$  および(b)  $c_{66}$ . iSC 近似では, 多結晶内の結晶粒の形状を, アスペクト比  $a_3/a_1$  を 1, 2, 3, 5, 10 もしくは  $\infty$  とする回転楕円体に近似した. 比較として, iVoigt 近似および iReuss 近似によって得られた弾性スティフネスを図中に示す. プロットおよびエラーバーはそれぞれ 6 個の測定値から得られた平均値と標準偏差を表す[M. Tane et al., Acta Mater, 122 (2017), 236–251].

iSC 近似および iVRH 近似によって得られた単結晶 Mg の弾性スティフネスと文献値との差の二乗平均平方根 (rms) 値を図 3(b)に

示す。iSC 近似における rms 値は、アスペクト比にほとんど依存せず、iVRH 近似の rms 値とほぼ同様である。両近似法の rms 値は 1% 程度であり、高い精度で単結晶弾性率を決定可能であることがわかる。このように、単結晶 Mg の場合においては、iSC 近似と iVRH 近似の間に単結晶弾性率の決定精度に大きな差はない。

純 Mg 単結晶の弾性スティフネスの決定において、iSC 近似と iVRH 近似との差が小さいことに対して、多結晶 Mg の弾性不均質性に着目して考察する。図 3(a) に示すように、iVoigt 近似と iReuss 近似によって計算される  $c_{11}$  の値の差は、極めて小さい。これは、他の  $c_{ij}$  成分においても同様である。このような結果は、単結晶の弾性異方性に起因した多結晶 Mg 内の弾性不均質性が極めて小さいことを意味している。この弾性的な均質性により、結晶粒間の弾性相互作用が小さい。このため、iSC 近似において、結晶粒のアスペクト比は単結晶弾性率の決定に影響を与えない。このように、単結晶の弾性異方性が弱く、多結晶の弾性不均質性が小さい多結晶においては、iSC 近似よりも計算が簡便な iVRH 近似を用いても、非常に高い精度で単結晶弾性率を決定することが可能である。

図 4(a) に iSC 近似によって得られた AZ31 合金単結晶の弾性スティフネス  $c_{33}$  のアスペクト比依存性を示す。iSC 近似では、多結晶内の結晶粒の形状を、アスペクト比  $a_3/a_1$  を 1, 2, 3, 5, 10 もしくは  $\infty$  とする回転楕円体に近似した。また、比較として、iVoigt 近似および iReuss 近似によって得られた弾性スティフネスを図中に示す。iSC 近似による計算の際には、図 2(d) に示す [0001] 方位の頻度分布を用いた。図 4(a) に示すように AZ31 合金単結晶の  $c_{33}$  成分 (iSC) は、結晶粒のアスペクト比  $a_3/a_1$  にほとんど依存しない。iVoigt 近似と iReuss 近似の差はかなり小さく、これは AZ31 合金単結晶の弾性異方性が弱いことを意味する。同様に、図 4(b) に示すように、 $c_{66}$  成分においてもアスペクト比  $a_3/a_1$  は iSC 近似による計算値に影響を与えず、iVoigt 近似と iReuss 近似の差は非常に小さい。これは他の弾性スティフネス成分においても同様であり、これらの結果も AZ31 合金単結晶の弾性異方性が弱いことを意味する。

AZ31 合金単結晶の弾性異方性を明らかにするために、ヤング率の結晶方位依存性を iSC 近似によって得られた  $c_{ij}$  成分の座標変換によって計算した。図 5 に [0001] と  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  の間の AZ31 合金単結晶のヤング率を示す。 $\theta$  は [0001] からの角度であり、実線およびエラーバーは、それぞれ 6 個の試料の平均値および標準偏差値を示す。比較のために、純 Mg 単結晶のヤング率の結晶方位依存性を示す。AZ31 合金と純 Mg 単結晶とを比較すると、AZ31 合金のヤング率は  $\theta = 52^\circ$  付近で極小値を示し、その方位依存性は純 Mg の方位依存性とほぼ同様である。また、せん断弾性率の

結晶方位依存性においても、AZ31 合金と純 Mg 単結晶でほぼ同様であることが明らかとなった。これらの結果は、AZ31 Mg 合金単結晶の弾性特性に及ぼす Al および Zn の添加の効果が非常に小さいことを意味している。

$Al_{12}Mg_{17}$  化合物相の単結晶の弾性特性に関しては、 $Al_{12}Mg_{17}$  化合物相は純 Al よりも高い弾性異方性を示し、単結晶の弾性スティフネスから計算した等方体多結晶のヤング率は、純 Mg と純 Al のヤング率の中間的な値となることが明らかになった。

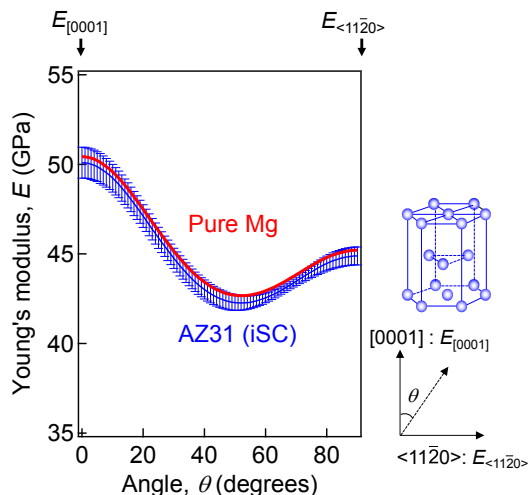


図 5 結晶粒のアスペクト比  $a_3/a_1$  を 2.7 とした場合の iSC 近似により計算した AZ31 単結晶の [0001] と  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  の間のヤング率の結晶方位依存性。 $\theta$  は [0001] からの角度である。比較として純 Mg 単結晶のヤング率 (文献値) の結晶方位依存性を示す [M. Tane et al., *Acta Mater*, 122 (2017), 236–251].

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① M. Tane, H. Kimizuka, K. Hagihara, S. Suzuki, T. Mayama, T. Sekino, Y. Nagai, Effects of stacking sequence and short-range ordering of solute atoms on elastic properties of Mg-Zn-Y alloys with long-period stacking ordered structures, *Acta Materialia*, Vol. 96 (2015), 170–188, 査読有。  
DOI:10.1016/j.actamat.2015.06.005
- ② M. Tane, K. Yamori, T. Sekino, T. Mayama, Impact of grain shape on the micromechanics-based extraction of single-crystalline elastic constants from polycrystalline samples with crystallographic texture, *Acta Materialia*, Vol. 122 (2017), 236–251, 査読有。  
DOI:10.1016/j.actamat.2016.09.040
- ③ M. Tane, S. Suzuki, M. Yamasaki, Y. Kawamura, K. Hagihara, H. Kimizuka, Insignificant elastic-modulus mismatch and stress partitioning in two-phase Mg-Zn-Y alloys comprised of  $\alpha$ -Mg and long-period stacking ordered phases, *Materials Science*

**& Engineering A**, Vol. 710 (2018), 227-239, 査読有.

DOI:10.1016/j.msea.2017.10.069

- ④ 多根正和, 結晶配向性を有する多結晶体の弾性率から単結晶弾性率を決定する方法の構築, まてりあ, Vol. 56, (2017), 541-545, 査読有.

[学会発表] (計 6 件)

- ① 眞山剛, 多根正和, 結晶配向が制御された純マグネシウム casting 材の異方性変形挙動解析, 平成 27 年度塑性加工春季講演会, 慶應義塾大学矢上キャンパス, 2015 年.
- ② 多根正和, 眞山剛, AZ31 マグネシウム合金の押出加工材の弾性特性, 日本金属学会 2016 年春期講演大会, 東京理科大学葛飾キャンパス, 2016 年.
- ③ 多根正和, 弾性特性の解析手法の構築とそれを基軸とした生体および構造用金属材料の弾性特性の解明, 日本金属学会 2016 年秋期講演大会, 大阪大学豊中キャンパス, 2016 年.
- ④ M. Tane, T. Mayama, Elastic properties of AZ31 Mg alloy single crystal: Determination by inverse self-consistent approximation, The 20<sup>th</sup> SANKEN International Symposium, Knowledge Capital Congress Convention Center, Osaka, Japan
- ⑤ 多根正和, マイクロメカニクスに基づく解析手法の構築を基軸とした生体および構造用金属材料の弾性特性の解明, 本多記念研究奨励賞受賞講演, 学士会館(東京都千代田区), 2017 年.
- ⑥ M. Tane, S. Suzuki, M. Yamasaki, Y. Kawamura, K. Hagihara, H. Kimizuka, Elastic properties of two-phase Mg-Zn-Y alloys comprised of  $\alpha$ -Mg and long-period stacking ordered phases, 21st SANKEN International Symposium, The Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR), Osaka University, ICHIO Hall, Osaka University, Suita (Japan), 2018 年.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]

[http://five-star.tagen.tohoku.ac.jp/results/pdf/170407\\_dr.tane.pdf](http://five-star.tagen.tohoku.ac.jp/results/pdf/170407_dr.tane.pdf)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

多根 正和 (TANE MASAKAZU)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究者番号 : 80379099

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

眞山 剛 (MAYAMA TSUYOSHI)  
熊本大学大学院・自然科学研究科・准教授  
研究者番号 : 40333629

(4) 研究協力者

該当なし