

令和元年6月7日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06783

研究課題名(和文)変形双晶界面塑性に基づくマグネシウム合金の力学特性高度化

研究課題名(英文)Improvement for properties of Mg alloys via deformation twin boundary plasticity

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) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：添加元素が変形双晶界面に偏析した多様な二元系マグネシウム合金を用い、変形双晶活用による特性改質や新規特性発現の可能性について調査、検討を行った。靱性特性やき裂伝播経路は、双晶界面に偏析する溶質元素によって変化し、母相元素と強固に結合する元素添加は、靱性改善に有効であることを解明した。また、内部摩擦特性は、変形双晶の存在や界面偏析に影響を受け、界面偏析エネルギーが小さな元素を双晶界面に偏析させることは、界面構造変化に関連した内部摩擦能劣化の抑制に効果的であることを明確にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

変形双晶の形成は、マグネシウムの塑性変形を補完する重要な機構であるが、母相と変形双晶界面近傍は、き裂進展経路となることが多く、高靱性化の阻害要因として認知されている。しかし、変形双晶界面に偏析する溶質元素と母相元素との結合状態を制御することは、き裂進展に対する抵抗力の向上をはじめ、特性付与に繋がることを究明した。特に、界面偏析エネルギーを特性改質の識別因子として扱えることは、新規合金開発や更なる双晶界面活用法探索の点から極めて有用である。

研究成果の概要(英文)：The possibility for enhancing properties via deformation twin plasticity is examined in this study using several Mg binary alloys, which alloying elements are segregated at twin boundaries. The properties of toughness and crack-propagation behavior are found to be influenced by alloying elements for segregation. The alloying element, which has a characteristic for strong bonding to Mg, is a great effective to improve toughness. Damping properties are also influenced by existence in twin boundary and/or segregation behavior. Segregation of alloying elements having low segregation energy plays a role in prevention of decreased damping properties. Since the interface between matrix and twin boundaries becomes the crack-propagation route, twin boundaries are recognized as the harmful factors for Mg. However, by control of bonding behavior between solute and solvent elements at twin boundaries, such boundaries become the effective microstructures for attaining further good properties.

研究分野：材料工学

キーワード：材料工学 マグネシウム 偏析 変形双晶 溶質元素 インデンテーション 内部摩擦 力学特性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

室温におけるマグネシウムのすべり系は、主として底面すべりのみで、塑性変形を継続するには{10-12}界面からなるc軸引張変形双晶(以下、変形双晶)の形成を必要とする。しかし、破壊靱性試験のように、微小き裂がバルク材に内在する場合、母相と変形双晶界面(近傍)が、き裂の進展経路になりやすく、マグネシウムの変形双晶は、脆さ(=低靱性)の要因となることが指摘されている(Somekawa et al., Philo Mag Let, 89 (2009) p.2)。他方、金属材料の変形機構や挙動に大きな影響を及ぼす「結晶粒界」の役割を理解することは、力学特性の高度化を図るためにも極めて重要である。昨今のマグネシウムの粒界塑性に関する研究より、結晶粒界近傍では、粒界コンパティビリティに起因した非底面転位すべりの活性化(Koike et al., Acta Mater, 51 (2003) p.2055)や、大きな拡散係数に由来した室温粒界すべりの活動(Somekawa et al., Philo Mag Let, 90 (2010) p.883)が報告されている。また、これら粒界塑性の賦活化や結晶粒界の高密度化を意図する結晶粒微細化は、変形双晶の発生/形成を抑制し、靱性や延性などの力学特性向上に有効な組織制御法として実証されている(Somekawa et al., Mater Sci Eng, A527 (2010) p.1761)。翻って、結晶粒界のひとつとして包括される(変形)双晶界面について、他の金属材料と同じく、マグネシウムの双晶界面はエネルギー的に安定であることが認知されている(例えば、Wang et al., Scripta Mater, 63 (2010) p.741)。しかし、変形双晶イコール脆化因子と言われながら、双晶界面に関する研究は、結晶学的方位関係に基づいた双晶タイプの識別や、その発生・成長過程に言及したものが多く、双晶界面自身の変形挙動や変形応答など『双晶の界面塑性』に焦点を充てた調査、報告例は極めて乏しいのが現状である。

### 2. 研究の目的

本研究では、添加元素が変形双晶界面に偏析した多様な二元系マグネシウム合金を用いて、双晶界面塑性応答に及ぼす偏析元素の影響を調査し、変形双晶活用による力学特性の改質や新規特性発現の可能性について明確にすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究ではMg-0.3at.%および1.0at.%X二元系合金を用いた。添加元素:Xは、マグネシウムに対して固溶する溶質元素を対象とし、Al, Ag, Li, Mn, Sn, Pb, Y, Znを選択した。重力鋳造法にて溶製した各二元系合金は、容体化処理後、温間押出加工法によってバルク化創製した。各試験に応じて決定した結晶粒サイズは、押出加工後、熱処理により調整した。結晶粒サイズを調整した押出加工バルク材に対し、室温圧縮ひずみ付与することで{10-12}変形双晶を導入し、その後、静的熱処理によって添加元素が双晶界面に偏析するバルク材を準備した。以下、静的熱処理の有無によって、双晶導入材、界面偏析材と各々称す。なお、静的熱処理条件は、温度:200 以下、時間:2時間以内とした。

双晶界面塑性応答は、破壊靱性試験、き裂進展挙動観察、内部摩擦試験により調査、評価した。破壊靱性試験では、J積分法に準拠して靱性値を計測し、き裂進展挙動は、三点曲げ押込み前後における様相変化(き裂の伝播経路痕)を観察することで評価した。内部摩擦試験では、バルク材全体の変形応答を取得する巨視的評価:共振法と、双晶界面近傍の局所変形応答を調査する微視的評価:ナノインデンテーション押込み法を用いた。初期および各試験後の内部微細組織、表面および破面観察は、主として透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、レーザー顕微鏡、電子後方散乱回折法(EBSD)を使用した。また、{10-12}双晶に関する物性値(偏析エネルギーや界面エネルギーなど)や、双晶界面上に存在する溶質元素(=偏析元素)の電子結合状態などは、第一原理計算を活用した。

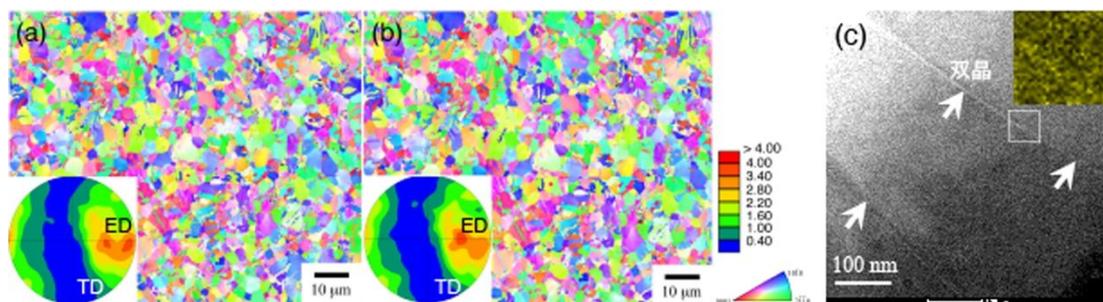


図1: Mg-0.3at.%Y合金に関する微細組織観察例 (a)双晶含有材, (b)界面偏析材の逆極点図, (c)界面偏析材の双晶界面近傍のZコントラスト像 図(c)右上に示すEDS mapping像は、白枠内領域からの計測 These figures are reconstructed in part from Scripta Mater 129 (2017) p.35 with permission from Elsevier.

### 4. 研究成果

#### (1) 微細組織様相

双晶導入材と界面偏析材の典型的な微細組織観察例を図1に示す。図(a)と(b)は、静的熱処

理前後の同一領域を表し、EBSD 観察にて取得した逆極点図である。押出加工に由来し、両バルク材は底面集合組織を有する。また、室温圧縮ひずみ付与により、母相内に多くの{10-12}変形双晶の形成が確認できる。一方、低い熱処理温度(Mg-Y合金の場合 175 )に起因し、結晶粒の粗大化、変形双晶界面の成長や収縮、集合組織変化：底面集合組織の弱化など、静的熱処理にともなう微細組織変化は起こっていない。界面偏析材の双晶界面近傍に関する TEM 観察像：Z コントラスト像を図 1(c)に示す。白矢印で示す双晶界面は、明瞭なコントラストを呈する。また、EDS mapping 像より、イットリウム元素が双晶界面に凝集していることから、本静的熱処理は、溶質元素の界面偏析に有効であることが分かる。なお、添加元素がイットリウム元素以外であっても、本研究で設定した静的熱処理条件下にて、銀、スズ、亜鉛元素をはじめ多様な添加元素が双晶界面に偏析することも確認している。

#### ・破壊靱性試験とき裂進展挙動

平均結晶粒サイズが 20 $\mu\text{m}$  程度からなる界面偏析材の靱性特性とき裂進展挙動調査に関する結果の一例を図 2(a)に示す。界面偏析材二元系合金の破壊靱性値とき裂進展挙動は、添加元素によって変化する。金属材料の力学特性や変形挙動は、結晶粒サイズや集合組織、添加濃度などに敏感であるが、本研究で使用するバルク材では、これらの値がほぼ一定であることを特徴とする。そのため、双晶界面に偏析する溶質元素の種類が主たる影響因子と考えられる。同図より、靱性特性とき裂進展経路は相関性をなし、き裂が結晶粒界や双晶界面に進展する割合が高いほど、靱性特性は低下する傾向にある。マグネシウムに限らず、粒界および界面破壊が起こりやすい金属材料は脆性(=低靱性)であり、本結果と良い一致を示す。Mg-Mn合金やMg-Ag合金の靱性は、調査二元系合金のなかで優れた値を示すことから、マンガンや銀元素の双晶界面偏析は、き裂進展に対する抑制効果が大いことを示唆している。逆に、鉛やリチウム元素は、それらに対する効果が乏しいことを暗示している。電子結合論の観点から、靱性特性やき裂伝播挙動の違いは、溶質元素と母相元素：マグネシウムとの電子相互作用に関連する(図 2(b))。高靱化に有効な元素であるマンガンや銀は、双晶界面上に存在する電子が共有結合を呈し、母相元素と強固な(引力的な)結合を示す。一方、靱性改善効果の乏しい元素である鉛などは、金属結合を構成し母相元素との結合が強いとは言い難い。変形双晶は、脆化因子として指摘されているが、双晶界面上に存在する溶質元素と母相元素との結合状態を制御することによって、力学特性改質をもたらす可能性があると言える。

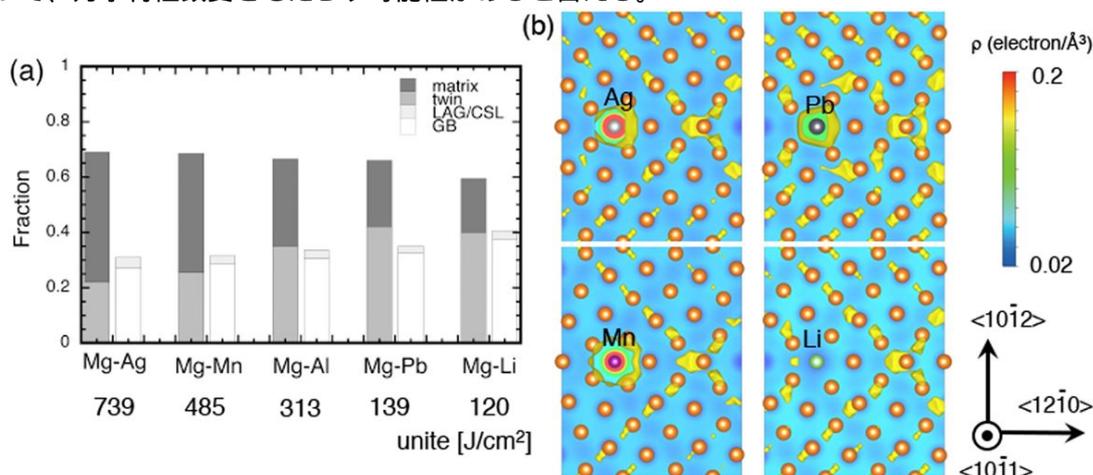


図 2：(a)界面偏析材二元系合金の靱性特性とき裂進展挙動に関する結果，(b)第一原理計算によって取得した双晶界面における母相元素-溶質元素の電子結合状態 図(a)下に記載する数字は、破壊靱性値を示す These figures are reconstructed in part from Scripta Mater 130 (2017) p.114 with permission from Elsevier.

#### ・内部摩擦試験

図 1 で示した Mg-Y 合金に対し、共振法によって取得した内部摩擦試験結果を図 3(a)に示す。比較のために、圧縮ひずみ付与前(変形双晶が存在しない)の押出加工バルク材の内部摩擦特性も並記している。変形双晶が含有する双晶導入材と界面偏析材の損失係数は、押出材と比べて大きな値を示す。金属材料の損失係数は、結晶粒サイズや析出物などに影響を受ける。しかし、三種類の Mg-Y 合金は、変形双晶の有無以外、類似した微視的様相を示すことから、変形双晶の導入は、内部摩擦特性の向上に有効であることを明示している。他方、双晶導入材と界面偏析材の損失係数は、ひずみ振幅の増大とともに違いが生じる。両 Mg-Y 合金の微細組織は巨視的には同一であるが、原子レベルでは双晶界面の構造が異なる(=界面偏析の有無)。変形双晶界面が内在する場合、双晶界面は、弾性域レベルの微小ひずみ付与であっても、成長・収縮の可逆移動を起こし、内部エネルギーの放出・蓄積に寄与する。しかし、イットリウム元素の界面偏析に起因した双晶界面安定化によって、微小ひずみ付与にともなう双晶界面の可逆移動が抑制され、内部摩擦特性が劣化すると考えられる。

ナノインデンテーション試験を用いて評価した双晶界面近傍の局所変形応答に関する一事例

を図 3(b)に示す。測定点は、双晶界面から数 $\mu\text{m}$  程度離れた底面とし、局所応答は、内部摩擦特性のひとつである  $\tan\delta$  の値を使用している。共振法の結果と同様、静的熱処理により内部摩擦特性が変化する。その変化度は添加元素に依存する傾向にあり、Mg-Y 合金は大きな違いを呈するが、Mg-Sn 合金ではその差異が小さい。熱力学的な観点から、溶質元素の結晶粒界および双晶界面への偏析は、エネルギーの安定化をもたらす。第一原理計算から取得した{10-12}双晶界面に対する偏析エネルギーは、Y: -0.30, Zn: -0.22, Sn: -0.06eV であり、静的熱処理にともなう  $\tan\delta$  値の変化度 (= 差異: 図内黒矢印に相当) と良い相関性をなす。すなわち、双晶界面の安定化は、双晶界面の可逆移動を抑制する効果があるため、界面偏析エネルギーが大きい元素であるほど、静的熱処理にともなう  $\tan\delta$  値の差異が大きい。変形双晶の導入は、内部摩擦能向上に大きく寄与するが、その効果を維持するためには、双晶界面偏析エネルギーの小さな元素添加が有効であると言える。

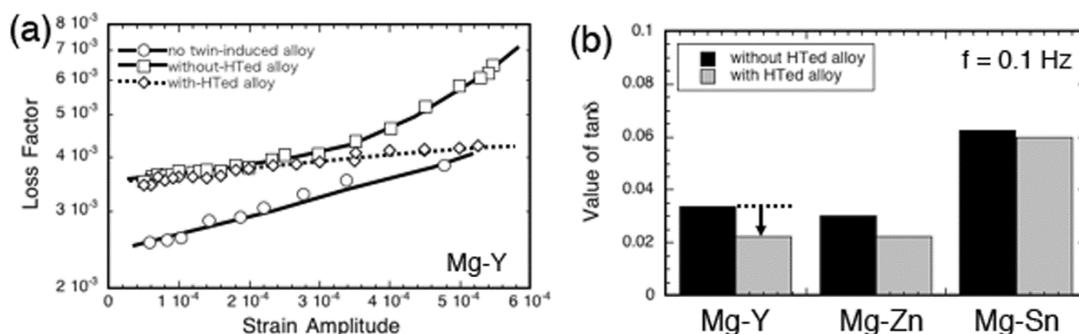


図 3 : 二元系合金を用いて評価した内部摩擦試験結果の一例 (a)共振法, (b)ナノインデンテーション試験法 Figure (a) is reconstructed in part from Scripta Mater 129 (2017) p.35 with permission from Elsevier.

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

梁川英俊, レビュー: マグネシウムの靱性・延性に及ぼす添加元素の影響, *日本金属学会誌*, 83, (2019), 65-75. (査読有, 解説)  
doi/10.2320/jinstmet.J2018067

H. Somekawa, D. A. Basha, A. Singh, Change in dominant deformation mechanism of Mg alloy via grain boundary control, *Materials Science and Engineering A*, 746, (2019), pp.162-166. (査読有)  
doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.018

H. Somekawa, D. A. Basha, A. Singh, Room temperature grain boundary sliding behavior of fine-grained Mg-Mn alloys, *Materials Science and Engineering A*, 730, (2018), pp.355-362. (査読有)  
doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.015

H. Somekawa, A. Singh, Superior room temperature ductility of magnesium dilute binary alloy via grain boundary sliding, *Scripta Materialia*, 150, (2018), pp.26-30. (査読有)  
doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.02.034

T. Tsuru, H. Somekawa, D. C. Chrzan, Interfacial segregation and fracture in Mg-based binary alloys; Experimental and first-principles perspective, *Acta Materialia*, 151, (2018), pp.78-86. (査読有)  
doi.org/10.1016/j.actamat.2018.03.061.

H. Somekawa, T. Tsuru, Effect of twin boundary on crack propagation behavior in magnesium binary alloys; Experimental and calculation studies, *Scripta Materialia*, 130, (2017), pp.114-118. (査読有)  
doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.11.022

H. Somekawa, H. Watanabe, D. A. Basha, A. Singh, T. Inoue, Effect of twin boundary segregation on damping properties in magnesium alloy, *Scripta Materialia*, 129, (2017), pp.35-38. (査読有)  
doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.019

H. Somekawa, T. Tsuru, A. Singh, S. Miura, C. A. Schuh, Effect of crystal orientation on incipient plasticity during nanoindentation of magnesium, *Acta Materialia*, 139, (2017), pp.21-29. (査読有)  
doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.052.

D. A. Basha, H. Somekawa, A. Singh, Crack propagation along grain boundaries and twins in Mg and Mg-0.3at.%Y alloy during in-situ straining in transmission electron microscope, *Scripta Materialia*, 142, (2017), pp.50-54. (査読有)  
doi.org/10.1016/j.scrptamat.2017.08.023.

H. Somekawa, T. Tsuru, Effect of alloying elements on grain boundary sliding in magnesium alloys; Experimental and numerical studies, *Materials Science and Engineering A*, 708, (2017), pp.267-273. (査読有)  
doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.095.

染川英俊, 破壊に対して優れたエネルギー吸収能を持つマグネシウム合金の開発, *機能材料*, 37, (2017), pp.1-7.  
雑誌 HP : [https://www.cmcbooks.co.jp/user\\_data/fm\\_nendobetsu.php](https://www.cmcbooks.co.jp/user_data/fm_nendobetsu.php)

染川英俊, マグネシウム合金の衝撃吸収性向上と自動車構造材への応用の可能性, *Materials Stage*, 17, (2017), pp.43-49.  
雑誌 HP : [http://www.gijutu.co.jp/doc/magazine\\_material%20stage.htm](http://www.gijutu.co.jp/doc/magazine_material%20stage.htm)

〔学会発表〕(計8件)

染川英俊, 高性能軽金属材料の創製に関する研究, 日本機械学会: スポーツ工学・ヒューマンダイナミクス 2018, (2018), 2018/11/21-23, (京都テルサ, 京都市).

染川英俊, 戸高義一, 安藤大輔, 湯浅元仁, 粒界構造制御によるマグネシウム合金の特性改質, 日本金属学会秋期大会, (2018), 2018/9/19-21, (東北大学, 仙台市).

染川英俊, 高性能軽金属材料の創製に関する研究, 日本金属学会春期大会, (2018), 2018/3/19-21, (千葉工業大学, 習志野市). 基調講演

染川英俊, ヘテロ構造による高性能マグネシウム合金の創製, 軽量化革新フォーラム 2018, (2018), 2018/1/17-19, (東京ビックサイト, 港区). 招待講演

染川英俊, Alok Singh, 井上忠信, 蛇腹変形可能なマグネシウム合金, 日本金属学会秋期大会, (2017), 2017/9/6-9, (北海道大学, 札幌市).

染川英俊, 蛇腹変形可能なマグネシウム合金の開発, 技術講演会「マグネシウム合金・材料開発の最新動向」, (2017), 2017/8/23, (江戸東京博物館, 江戸川区). 招待講演

染川英俊, 都留智仁, 井上忠信, 津崎兼彰, 変形双晶含有 Mg 合金の靱性・き裂進展挙動に及ぼす溶質元素の影響, 日本金属学会秋期大会, (2016), 2016/9/21-23, (大阪大学, 吹田市).

染川英俊, C. A. Schuh, インデンテーション挙動に及ぼす変形双晶の影響, 2016 年日本機械学会年次大会, 2016/9/11-14, (九州大学, 福岡市).

〔その他〕

ホームページ等

[http://samurai.nims.go.jp/SOMKEAWA\\_Hidetoshi-j.html](http://samurai.nims.go.jp/SOMKEAWA_Hidetoshi-j.html)

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。