

平成22年 6月 14日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760483  
 研究課題名（和文） 単相マグネシウム固溶体合金を用いた微細粒超塑性におけるしきい応力発現機構の解明  
 研究課題名（英文） Origin of threshold stress for superplasticity in fine-grained magnesium solid solutions  
 研究代表者  
 渡辺 博行（WATANABE HIROYUKI）  
 地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員  
 研究者番号：90416339

研究成果の概要（和文）：超塑性は金属材料などで観察される塑性変形の一つであり、低い荷重の下で大きな均一伸びが得られる。超塑性変形においてしばしば確認されるしきい応力の存在は超塑性成形条件を狭めてしまうため、しきい応力の発現機構を理解し制御できるようになることは材料科学的な関心であるのみならず工業的にも重要な課題であった。本研究では、溶質元素がマグネシウム合金の超塑性しきい応力に及ぼす影響を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Superplasticity is the ability of polycrystalline materials to exhibit, in an isotropic manner, very high tensile elongations prior to failure under low flow stresses. It is of engineering and scientific importance to control the threshold stress for superplastic flow. In this study, the effect of solute elements on the appearance of threshold stress in superplastic magnesium alloys were elucidated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

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：超塑性、マグネシウム

## 1. 研究開始当初の背景

革新的素形材加工技術として工業的に超塑性を利用しようとする潮流の中で、近年種々の超塑性材料の開発や超塑性特性の評価方法の標準化（JIS化）などの基盤整備が行われてきた。

一般に微細粒超塑性材料の高温における変形応力（ $\sigma$ ）とひずみ速度（ $\dot{\epsilon}$ ）の関係を

両対数プロットした場合、S字状の曲線が得られる（図1）。曲線傾斜の最も大きな領域は領域IIと呼ばれ、超塑性の発現する領域に相当する。これよりも低いひずみ速度領域は領域Iと呼ばれる。領域Iが存在する原因としてこれまでに考えられているのは、(a) 超塑性変形のしきい応力（ $\sigma_0$ ）に由来した単なる見かけ上の現象、(b) ミクロ組織の不安

定さ（結晶粒成長）の効果、および (c) 別の独立した変形機構の出現の3つである。領域Ⅰは、しきい応力の存在によって合理的に解釈されることが多く、しきい応力の存在は実験的には証明されている。しかしながら、これまでは超塑性しきい応力に対する理解が不十分であったことから、単に応力指数  $n$  ( $\dot{\epsilon} \propto (\sigma - \sigma_0)^n$ ) を2に調整するための因子として扱われることが多かった。

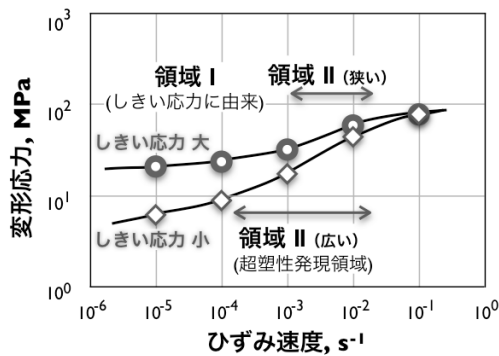


図1 しきい応力の大小に依存して変化する微細粒超塑性材料の高温における変形応力とひずみ速度の関係。

超塑性しきい応力の発現機構としていくつかのモデルが提案されている。例えば、カリフォルニア大の F. A. Mohamed ら (J. Mater. Sci. 18 (1983) 582) は、粒界転位が固着されている粒界に偏析した不純物原子から離脱する過程、ドレクセル大の G. S. Murty ら (Mater. Sci. Eng. 96 (1987) 117) は粒界移動が粒界粒子によってピン止めされること、宇宙研 (当時) の佐藤ら (Mater. Trans. 40 (1999) 754) は粒界移動が粒界に偏析した不純物原子によってピン止めされること、スタンフォード大の O. D. Sherby ら (Mater. Sci. Forum 233-234 (1997) 125) は粒内の溶質原子と格子転位の相互作用にしきい応力が由来することをそれぞれの実験結果に基づいて示唆している。しかし、一般的にはしきい応力の発現は分散粒子の存在と関連していると考えられてきた。しきい応力の存在は、超塑性発現領域、すなわち超塑性成形条件を狭めてしまうため (図1)、しきい応力の発現機構を理解し制御できるようになることは材料科学的な関心であるのみならず工業的にも重要な課題である。

最近、現象論的アプローチから金属材料における微細粒超塑性変形機構について議論したが、超塑性変形に含まれる素過程を考慮すると、しきい応力を生じさせるのは、粒界すべりの素過程としての粒界転位のすべり運動、あるいは付随調整機構としての格子

転位のすべり運動のいずれかあるいは両方の過程と考えるのが合理的であると結論づけた。さらに、これらの過程においてしきい応力が発現する機構は溶質原子と粒界転位/格子転位の相互作用であるとしたが、憶測の域を出ない。

以上のような状況を鑑みて、しきい応力の発現機構を解明するために、しきい応力と溶質原子の関連性が実証できるような実験的なアプローチが必要であると考えられた。

## 2. 研究の目的

比較的容易に実験結果の解釈ができるであろう单相固溶体合金を用いた実験的アプローチによって、しきい応力の本質を理解するための基礎的知見を得ることを目的とする。具体的には、微細な結晶粒を有する二元系合金を用いて、溶質元素の種類などが超塑性しきい応力の大きさとその温度依存性などに及ぼす影響を系統的かつ定量的に評価することにより、超塑性しきい応力の発現機構と溶質原子との関連性を議論して、超塑性しきい応力発現機構を解明する端緒とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 評価材

比較的低温でも超塑性が発現すればしきい応力の検討が容易になるため、これに合致する合金としてマグネシウムを選択した。評価材として、Mg-Y および Mg-Al 二元系合金を用いた。組織中に析出物が形成されないように希薄合金とした。これら合金で超塑性が発現するように押し出し加工によって組織制御した。

### (2) 組織観察

結晶粒組織の観察は光学顕微鏡、透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査透過電子顕微鏡法 (STEM)、高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡法 (HAADF-STEM) を用いて行った。また STEM 観察時にエネルギー分散型 X 線分光 (STEM-EDS) を用いた組成分析も行った。

### (3) しきい応力の解析

合金の押し出し材に対して高温引張試験を行い、超塑性特性を評価した。得られた結果からしきい応力を算出して温度依存性などの定量的な解析を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 研究の主な成果

#### ① 評価材の組織

各合金押し出し材の組織を光学顕微鏡で確認したところ、いずれも結晶粒は等軸で微細化されていた。結晶粒径  $d$  は約  $2\mu\text{m}$  であった。押し出し材の TEM 組織を図2に示す。いずれの合金にも析出物は観察されず、固溶体であることを確認した。

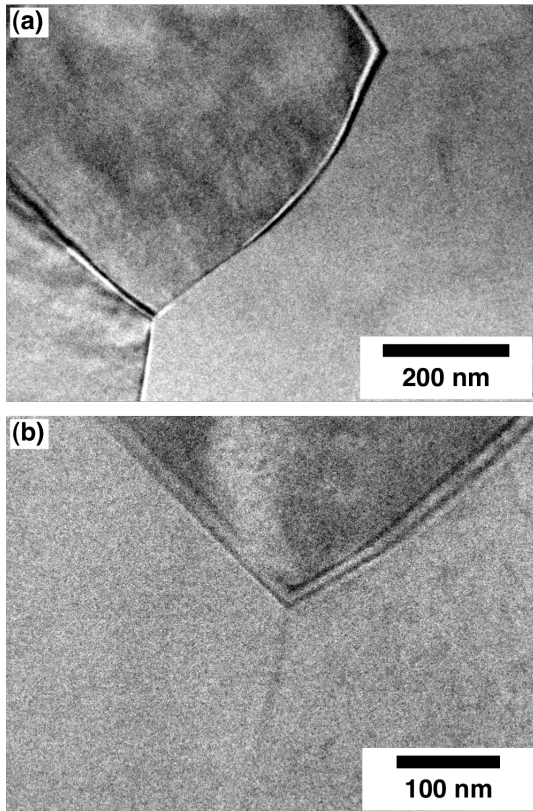


図2 評価材のTEM組織。  
(a) Mg-Al合金、および (b) Mg-Y合金。

Mg-Y合金についてHAADF-STEMによる結晶粒界近傍を中心とした組織観察を行った。結果を図3に示す。この組織を得た材料では超塑性変形直前の組織を模擬するための熱処理を行っている。図の中央水平方向に存在する線が結晶粒界であるが、ここが明るいコントラストになっているのが観察された。この明るいコントラストはより重い元素の存在を反映するので、Mg-Y合金では結晶粒界にYが偏析していると考えられる。

Mg-Al合金についてSTEM-EDS分析を行ったところ、結晶粒界でのAl濃度は結晶粒内でのそれと同程度であることが示され、Alの粒界偏析は顕著ではないと考えられた。

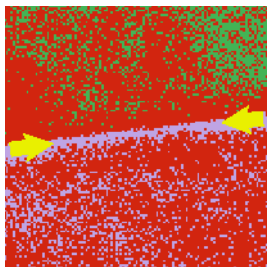


図3 Mg-Y合金結晶粒界近傍のHAADF像。矢印に挟まれた領域は結晶粒界を示す。

## ②しきい応力とその発現機構

各合金の押し出し材について高温で破断までの引張試験を行い、破断伸びが200%以上であることを確認した。この大きな破断伸びから判断して、作製した各合金で超塑性が発現することが分かった。さらに変形応力のひずみ速度依存性について種々の温度で解析した。図4にその結果の一部を示す。Mg-AlおよびMg-Yの両合金ともに低ひずみ速度域でひずみ速度感受性の低下が観察され、しきい応力の存在を示唆した。

そこでまず、従来の方法を用いてしきい応力の算出を行った。一般に高温変形では $\dot{\epsilon} \propto (\sigma - \sigma_0)^n$ であることから考えて、ある温度におけるしきい応力は $\sigma - \dot{\epsilon}^{1/2}$ 関係のy切片で算出される。ここでnの値は超塑性に典型的な2とした。図5にMg-Al合金とMg-Y合金について1温度だけの結果を示す。Mg-Al合金で約12MPa(413K)の、Mg-Y合金で約10MPa(453K)のしきい応力と算出された。

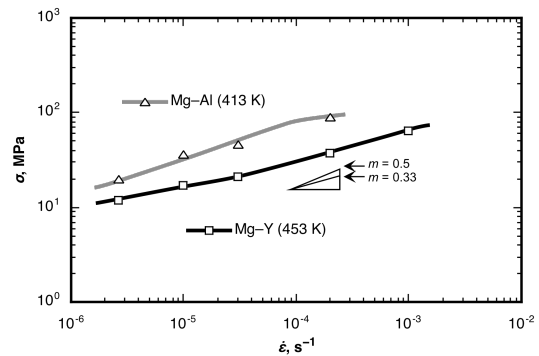


図4 Mg-Al合金とMg-Y合金における変形応力とひずみ速度の関係

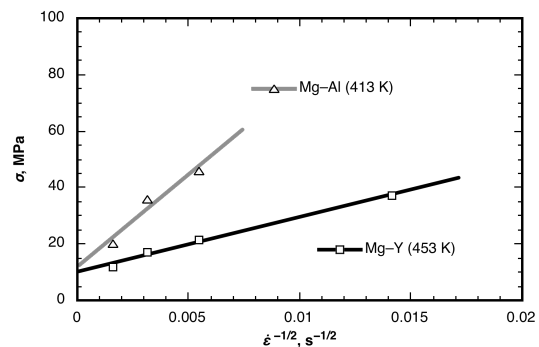


図5 従来法によるしきい応力の算出。y切片がしきい応力の値を示す。

ところで本研究で用いた固溶体合金では第二相による結晶粒成長の抑制がないため、一般的な超塑性合金と比較して超塑性変形

中の結晶粒成長が大きいと予想された。そこで、この結晶粒成長も考慮してしきい応力の算出を行うため、超塑性変形した後の結晶粒径をすべての試験温度・ひずみ速度条件で測定した。変形量は変形応力を決定した真ひずみ 0.1 とした。結果を図 6 に示す。いずれの合金でも超塑性変形中に結晶粒が粗大化していることが明らかであった。この粗大化の程度は変形温度が高いほど、そしてひずみ速度が遅いほど顕著であった。

この超塑性変形中の結晶粒成長も考慮したしきい応力の算出を図 7 の方法で行った。図 5 では 10MPa 以上のしきい応力を示した Mg-Al 合金であっても、結晶粒成長を考慮した後 (図 7) では  $y$  切片はほぼ 0 となり、しきい応力はなくなった。これは 393K でも同じであった。この結果から Mg-Al 合金のしきい応力は結晶粒成長に起因した見かけの現象であることが明らかとなった。一方、Mg-Y 合金では結晶粒成長を考慮してもなおしきい応力は存在した。例えば 453K の場合には約 6MPa であった (図 7)。他の温度でも結晶粒成長を考慮したしきい応力を算出した。この結果、Mg-Y 合金のしきい応力は温度の上昇とともに単調に、しかしながら非線形に減少することが分かった。この非線形性は、しきい応力の温度依存性が弾性率の温度依存性のみで説明できないことを示唆する。

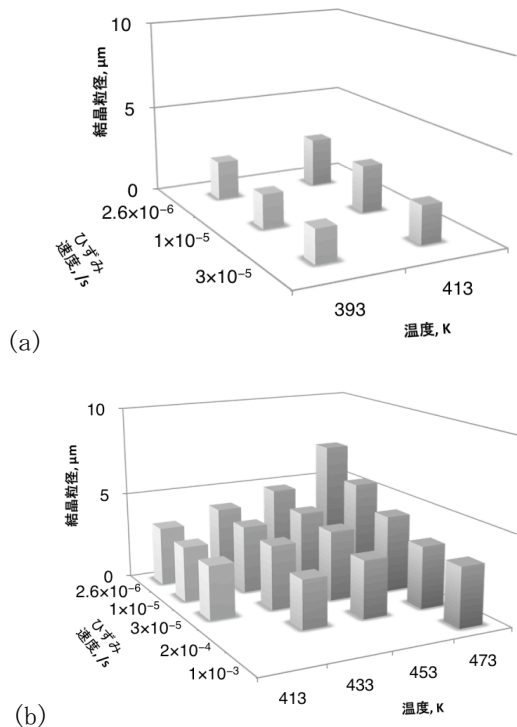


図 6 超塑性変形後の結晶粒径。  
(a) Mg-Al 合金、および (b) Mg-Y 合金。

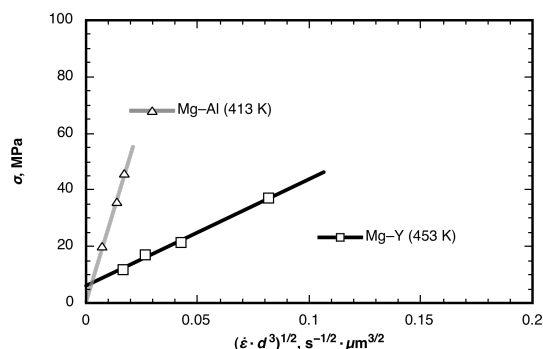


図 7 変形中の結晶粒成長を考慮したしきい応力の算出。

しきい応力の温度依存性は現象論的には  $\exp(U/RT)$  の形式で記述される。ここで  $U$  はエネルギー項である。この  $U$  値を Mg-Y 合金で算出したところ粒界転位と溶質原子の結合エネルギーと解釈できる程度の値が得られた。図 3 で得られた Y の強い粒界偏析の結果も考慮すると、粒界転位と粒界偏析した Y の相互作用が Mg-Y 合金におけるしきい応力の発現に関連していると結論づけられる。

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

超塑性しきい応力が固溶体合金において世界的にも初めて確認できた。この事実は従来の“粒子の存在がしきい応力の発現に関与する”という考えを一変させる結果であり、この点が注目される。さらに HAADF-STEM 像などで得られたナノ組織とマクロ的に観察されたしきい応力を関連づけて解析できることが分かり、この手法は今後の当該研究分野のモデルになると考えられる。

(3) 今後の展望

本研究で得られた成果は超塑性マグネシウム合金の構成添加元素の最適化に有用な情報を含んでいる。このため、優れた特性を示す超塑性マグネシウム合金の開発に活用する。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① A. Owash, H. Watanabe, T. Uesugi, Y. Takigawa and K. Higashi, Threshold Stress for Superplastic Flow in Fine-Grained Dilute Magnesium Alloys, Proceedings of a Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII, 査読なし (2009) 461-466.

〔学会発表〕（計2件）

①渡辺博行、マグネシウム合金の超塑性変形におけるしきい応力のパラメータ依存性、先進材料の高温強度と組織研究会先進材料の高温強度と組織研究会「平成21年度夏の学校」／超塑性研究会第139回研究会、2009年8月8日、まなびや有馬（兵庫県）

②渡辺博行、Threshold stress for superplastic flow in fine-grained magnesium alloys、10th International Conference on

Superplasticity in Advanced Materials、2009年7月1日、米国ワシントン州シアトル

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡辺 博行 (WATANABE HIROYUKI)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：90416339