

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24560856

研究課題名(和文) 六方晶マグネシウム基合金の低積層欠陥エネルギー化による高強度化とその学理

研究課題名(英文) Principle of strengthening in hcp magnesium based alloys by the decreasing of the stacking fault energy

研究代表者

鈴木 真由美 (Suzuki, Mayumi)

富山県立大学・工学部・准教授

研究者番号：20292245

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題ではマグネシウム基合金における積層欠陥エネルギーと高温長時間(クリープ)挙動の関連を明らかにし、積層欠陥エネルギーをマグネシウム合金のクリープ強度の重要な強化因子パラメータとして提案することを目的とした。

マグネシウム合金の積層欠陥エネルギーを減少させたMg-Y基希薄固溶体でクリープ試験を行い、その温度と応力依存性と変形組織を調査した結果、積層欠陥エネルギーの低下が特に転位の上昇運動を抑制することで材料が強化されることを明らかにした。また、450K近傍の温度では、異なる種類の転位間の強い相互作用による強化が生じることを示した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to investigate the effects of stacking fault energy on high temperature creep behavior and propose the stacking fault energy as an important strengthening parameters of creep strength of magnesium alloys.

Creep behavior (stress and temperature dependence of creep strength) and deformation microstructure of Mg-Y based dilute solid solution alloys have been investigated and clarified that the dislocation climb is significantly suppressed by the decreasing stacking fault energy in magnesium. On the other hand, strong interaction between dislocations with different Burgers vectors were observed during creep around 450K.

研究分野：材料強度学

キーワード：マグネシウム 積層欠陥エネルギー 転位クリープ 交差すべり 上昇運動 活性化エネルギー 林転位強化

1. 研究開始当初の背景

金属構造材料の強度にとって温度の影響は大きく、融点の50%を超える高温域では降伏応力以下の低応力でも永久ひずみを生じる、いわゆるクリープ現象が生じる。現在の高強度構造材料の多くはこのクリープ現象を防ぐため、分散物、転位、固溶原子等で強化されている。しかし高温下では時間の経過に伴って分散物の粗大化や転位の回復などが容易に生じるため、材料の強度が低下する。

上記の強化法のなかで、唯一時間依存性のない強化が固溶原子による強化(固溶強化)である。マグネシウム合金では固溶原子による強化能は分散粒子に比べ小さいため、固溶強化は材料強化の補助的な位置付けとして考えられてきた。しかしイットリウムは僅かな添加でマグネシウム合金の高温クリープ強度が著しく改善する。この要因として積層欠陥エネルギーの低下による強化が有力であると考えられた。

しかしながら、積層欠陥エネルギーが金属材料のクリープ強度に与える影響についてはごく定性的な理解にとどまっておおり、fcc純金属と一部のfcc固溶体について1970年代に上昇運動律速の転位クリープにおける最小ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_m$ と積層欠陥エネルギー $\gamma_{SF}$ の間で実験的に示された古い経験式<sup>(1)</sup>があるのみであった。

$$\dot{\epsilon}_m \propto \gamma_{SF}^{n'} \quad (1)$$

上記において、 $n'$ は3~3.5の値をとるが、これまでの申請者の研究では、純マグネシウムに比べ1/20以下の積層欠陥エネルギーを持つMg-Y-Zn基合金の650Kにおけるひずみ速度低下能はせいぜい100倍程度であり、低積層欠陥エネルギー型マグネシウム合金において、その強化能を定量評価するための学術的理論・手法は未だ明らかとなっていない。

2. 研究の目的

本研究課題では低積層欠陥エネルギー型マグネシウム基合金における積層欠陥エネルギーと高温長時間強度の関連を実験的に明らかにする。また、積層欠陥エネルギーとクリープ強度に関する構成方程式を提案し、積層欠陥エネルギーをマグネシウム合金のクリープ挙動に及ぼす重要な強化因子パラメータとして、耐熱Mg合金の合金設計に反映させることを目的とし、研究を遂行した。

3. 研究の方法

(1) 供試材

マグネシウムに対するイットリウムの固溶量は大きい、クリープ温度が低下するとクリープ中に準安定相が動的に析出する。この準安定相は転位上に動的析出する場合があります、クリープ挙動に与える析出強化の影響が無視できなくなる。そのため、本研究課題では、希薄固溶体であるMg-0.2mol%Y二元

合金およびMg-0.3mol%Y-0.02mol%Znを中心に検討を行った。また、一部の条件については、Mg-1.1mol%Y合金およびMg-0.9%-0.04Zn合金のクリープ実験結果を評価検討に用いた。

(2) 研究手順

供試材に対し溶体化処理を行い、結晶粒径を粒界すべり等、他のクリープ変形機構の影響が小さいことが実験的にわかっている50 $\mu$ m~70 $\mu$ m程度に調整し、一定応力下で圧縮クリープ試験を行った。クリープ試験温度範囲は450~700K、応力は10~150MPaで、クリープ試験の結果得られた最小ひずみ速度の範囲は約10<sup>-3</sup>~10<sup>-9</sup>s<sup>-1</sup>である。上記クリープ条件で最も低温かつ長時間のクリープ試験後に粒内・粒界ともに動的析出は確認できず、本実験結果において析出強化の影響はないものと判断した。最小ひずみ速度の温度依存性および応力依存性からクリープパラメータを求め、変形機構の推定を行った。また、変形前後の組織を透過型電子顕微鏡および走査電子顕微鏡による後方散乱電子回折法を用いて観察した。

4. 研究成果

(1) クリープ強度に及ぼす合金元素の影響

Mg-Y合金に亜鉛を微量添加することで、クリープ強度は大幅に改善するが、その効果はイットリウム添加量が少ない希薄固溶体でより顕著であった。また、Mg-0.2mol%Y二元希薄合金とMg-0.3mol%Y-0.02mol%Zn三元希薄合金の両方で(0001)面(底面)上の積層欠陥がクリープ変形後に認められており、Yの添加によりマグネシウムの積層欠陥エネルギーが低下し、内部に多くの積層欠陥が導入されていること、積層欠陥量は析出が生じない範囲において亜鉛の添加により増加することを明らかにした。

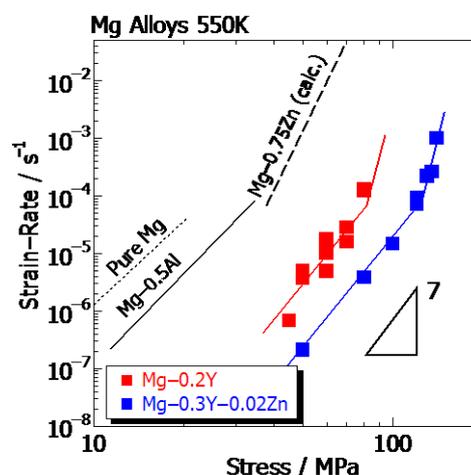


図1 Mg-0.2mol%Y二元希薄固溶体およびMg-0.3mol%Y-0.02mol%Zn三元希薄固溶体における最小ひずみ速度の応力依存性

(2) クリープパラメータ

クリープ試験の結果、本研究で行われた実験範囲において Mg-Y 基合金は転位クリープ機構で変形しており、粒界すべりの影響は認められないことを確認した。一方で、最小(定常)ひずみ速度が約  $10^{-4} \text{s}^{-1}$  を越える領域では、べき乗則崩壊と思われる領域が認められた(図 1)。

この領域を除く転位クリープ領域でのクリープのみかけの活性化エネルギーは 500K 近傍で約 200kJ/mol の値を示した(図 2)。

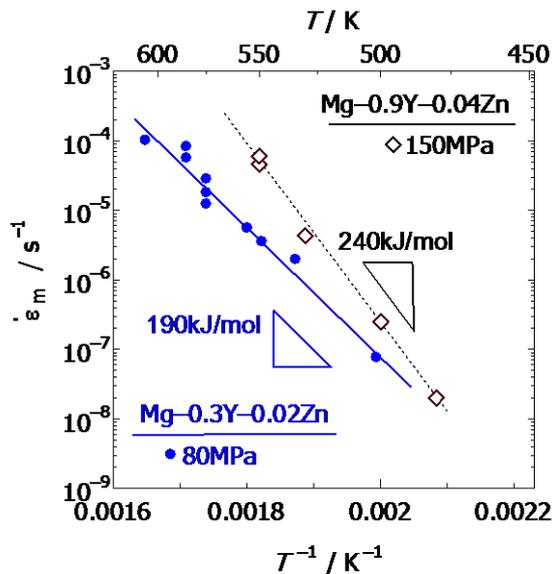


図 2 Mg-0.9mol%Y-0.04mol%Zn および Mg-0.3mol%Y-0.02mol%Zn 三元固溶体における最小ひずみ速度の温度依存性

Mg-0.3mol%Y-0.02mol%Zn 希薄固溶体のクリープ試験では、100MPa において最も広い温度領域で実験を行っており、約 450K 以上の温度においてクリープのみかけの活性化エネルギーが 190kJ/mol と見積られた。この値はマグネシウムの格子自己拡散の活性化エネルギーよりも高く、純マグネシウムや汎用マグネシウム合金、幾つかの hcp 金属において融点の 70%以上(マグネシウムの場合 700K 程度)の高温域で観察される高い活性化エネルギーの値に近いものである。高温下での高い活性化エネルギーは純マグネシウム<sup>2)</sup>で過去に研究・報告されているが、Mg-Y および Mg-Y-Zn 希薄固溶体において、その応力依存性は従来の報告とは異なり、明瞭な応力依存性を示さない。また、比較的高応力下においても高い活性化エネルギーを示すことが明らかとなった。また、みかけの活性化エネルギーはイットリウム量の増加に伴い増加する傾向が認められた(図 2)。その一方、イットリウム量が同程度である場合、クリープのみかけの活性化エネルギーは亜鉛の添加によって僅かに減少する。この理

由はクリープ中に (0001)面上に形成する積層欠陥部分に溶質原子が偏析した結果、母相に固溶しクリープ変形に関与する転位の運動に寄与する溶質原子量が低下するためであると考えられる。

(3) クリープ変形機構に及ぼす活性化エネルギーの影響

マグネシウムの 700K 以上の高温側で認められる高い活性化エネルギーの領域では、転位の交差すべりが変形を律速すると考えられている。透過電子顕微鏡による組織観察結果から、Mg-0.3mol%Y-0.02mol%Zn 合金において 480K 以上の温度では、 $1/3 \langle \bar{2}110 \rangle$  のバーガスベクトルを有する転位 (**a** 転位)が底面上およびそれ以外の面(非底面)上に認められ、**a** 転位の交差すべりが活性化している様相が認められた(図 3)。マグネシウムの転位クリープにおいて、上昇運動による回復と交差すべりによる回復が独立に働くと考えられる。そのため式(1)式が Mg-Y 基合金において実測値と異なる傾向を示した理由は、変形を律速する機構が上昇運動とは異なるためであると考えることが出来る。この仮説が正しければ、活性化エネルギーが高い交差すべり律速のひずみ速度の温度依存性が大きいことから、ある温度以下では、**a** 転位の非底面すべりは抑制され、底面上の **a** 転位の上昇運動に律速されると予想できる。

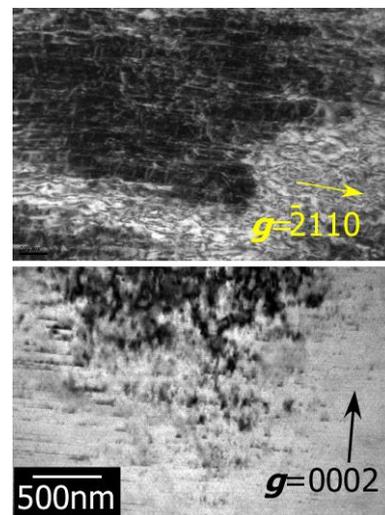


図 3 Mg-0.3mol%Y-0.02mol%Zn 三元希薄固溶体の 490K におけるクリープ変形後の転位下部組織。(負荷応力 100MPa, 最小ひずみ速度近傍)

- (a) 全ての転位 ( $1/3 \langle \bar{2}110 \rangle$  [0001],  $1/3 \langle \bar{2}113 \rangle$ )が観察される条件(暗視野)。
- (b) [0001]および  $1/3 \langle \bar{2}113 \rangle$  転位が観察される条件

(同一視野での観察のため、(a)のみで見えている白い線状のコントラストは  $1/3 \langle \bar{2}110 \rangle$  転位のものであると同定できる)

450K においては **a** 転位の多くは底面上に存在し、交差すべりの著しい活性化は認められなかった。そのため、450K における転位クリープの律速過程は上昇運動律速であり、組織観察結果からはおよそ 450~480K の温度領域で変形機構の遷移が生じていると考えることができる。更に透過型電子顕微鏡による拡張転位の観察結果から求めた Mg-Y 基希薄固溶体の積層欠陥エネルギーを式(1)に代入することで見積られる純マグネシウムからの上昇運動律速によるひずみ速度の低下量と、純マグネシウムで報告されているクリープ実験結果<sup>③</sup>と 480K 以上における Mg-0.3mol%Y-0.02mol%Zn 合金の実験値を用いて上記合金における純マグネシウムからのひずみ速度の低下量が同程度となる温度を見積ると、組織変化が生じた温度域と近い温度範囲であった。このことから、上昇運動律速の転位クリープ速度におよぼす積層欠陥エネルギーの寄与は Mg-Y 基固溶体合金においても式(1)で表すことが出来ることがわかった。更に、イットリウム添加によってマグネシウム合金内 **a** 転位の上昇運動が著しく抑制されることで材料が強化されること、しかしながら 480~700K の温度範囲では、**a** 転位の交差すべりが転位クリープの律速機構であることが明らかとなった。

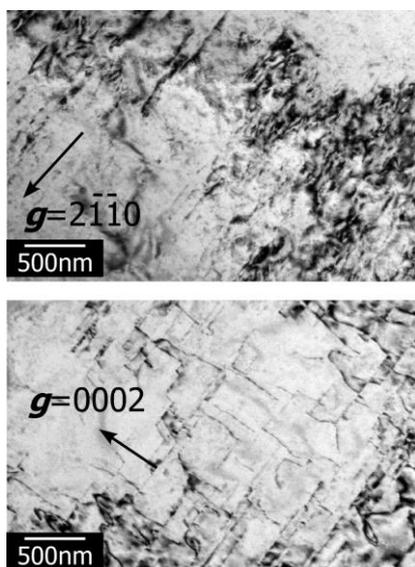


図4 Mg-0.3mol%Y-0.02mol%Zn 三元希薄固溶体の450K 100MPaにおけるクリープ変形後の転位下部組織。

(a) 2種類 の転位 ( $1/3\langle\bar{2}110\rangle$ ,  $1/3\langle\bar{2}113\rangle$ )が観察される条件。

(b) [0001]および $1/3\langle\bar{2}113\rangle$ 転位が観察される条件

(同一視野での観察のため、(a)で消え、(c)で見えている見えている線状のコントラストは[0001]転位のものであると同定できる。また、(a)のみで見えている線状のコントラストは $1/3\langle\bar{2}110\rangle$ 転位である)

また、交差すべり律速のクリープ領域では、その活性化エネルギーの応力依存性は認められなかった一方、合金添加量の影響を強く受ける。これは底面に静的に形成される面状の積層欠陥に溶質原子の偏析が生じると、母相に固溶し底面上の拡張転位と相互作用する溶質原子量が低下するためであると考えられる。

一方で、ひずみ速度の温度依存性(クリープのみかけの活性化エネルギー)からは、変形機構の明瞭な遷移挙動は認められなかった。この理由は温度の低下に伴い、通常マグネシウムの塑性変形では活動しづらいとされている $\langle 0001 \rangle$ のバーガースベクトルを有する転位(**c**転位)が粒内に導入され、林転位による強化が加算されたためである(図4)。クリープ試験開始直前の転位密度は非常に低く、**c**転位はクリープ変形の初期に導入され、**a**転位の底面すべりは底面に対し角度を持った面(非底面)上に導入された**c**転位と強い相互作用を示す。このような**c**転位の寄与は研究開始当初予想されていなかった挙動であり、実用温度領域近傍では、積層欠陥エネルギー低下による強化に加え、林転位が関与する加工硬化が加わることで、更なる強化が期待できることが明らかとなった。

#### <引用文献>

- (1) F. A. Mohamed et al: Acta Met., **22**(1974), 779
- (2) S. S. Vagarali et al: Acta Met., **29**(1981),1969
- (3) C. S. Roberts : Trans. AIME, **197**(1953/43), 1121

#### 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 2 件)

- ① M. Suzuki and F. Kondo, “Creep Deformation Mechanism and Dislocation Substructures in Low Stacking Fault Energy Type Mg-Y-Zn Dilute Solid Solution Alloys”, *The Ninth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9)*, 査読有, 掲載確定済み
- ② M. Suzuki Y. Murata and K. Yoshimi, “High temperature creep behavior and effects of stacking fault energy in Mg-Y and Mg-Y-Zn dilute solid solution alloys”, *Mater. Sci. Forum*, 査読有, vol.783-786 (2014), pp.783-786, doi: 10.4028/www.scientific.net/MFS.783786.491

[学会発表] (計 28 件)

- ① M. Suzuki and F. Kondo 【invite】 : Creep deformation mechanism in Mg-Y and Mg-Y-Zn dilute solid solution alloys, International Conference on Processing and Manufacturing of advanced materials: Processing, Fabrication, Properties, Applications (Thermec'2016), May 26-Jun. 03, 2016, Graz, Austria
- ③ 鈴木真由美, 近藤史樹: Mg-0.3Y-0.02Zn 希薄固溶体のクリープ挙動と転位下部組織, 日本金属学会 2016 年春期大会, 2016 年 3 月 23 日~25 日, 東京理科大学 葛飾キャンパス (東京都, 葛飾区)
- ④ 鈴木真由美, 近藤史樹: Mg-Zn-Y 希薄固溶体の高温圧縮クリープにおける変形モード, 日本金属学会 2014 年秋期大会, 2014 年 9 月 24 日~26 日, 名古屋大学 東山キャンパス (愛知県 名古屋市)
- ⑤ M. Suzuki, F. Kondo and K. Yoshimi: "Creep deformation mechanism and deformation substructures in Mg-Y and Mg-Y-Zn dilute solid solution alloys", 13<sup>th</sup> International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures (CREEP2015), May 31-Jun. 04, 2015, Toulouse, France
- ⑥ 鈴木真由美, 近藤史樹: Mg-Zn-Y 希薄固溶体のクリープ機構と転位下部組織, 軽金属学会第 126 回春期大会, 2014 年 5 月 17 日~18 日, 広島大学 東広島キャンパス (広島県, 東広島市)
- ⑦ M. Suzuki, Y. Murata, and K. Yoshimi 【invite】 : Effects of stacking fault energy on high temperature creep behavior in Mg-Y and Mg-Y-Zn dilute solid solution alloys, International Conference on Processing and Manufacturing of advanced materials: Processing, Fabrication, Properties, Applications (Thermec'2013), Dec. 02-06, 2013, Las Vegas, USA
- ⑧ M. Suzuki, K. Yoshimi and K. Maruyama 【invite】 : Dislocation substructures and high temperature creep strength in binary Mg-Y and ternary Mg-Y-Zn alloys, 12<sup>th</sup> International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures (CREEP2012), May 27-31, 2012, Kyoto, Japan

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 真由美 (SUZUKI, Mayumi)  
富山県立大学・工学部・准教授  
研究者番号 : 20292245

### (2) 連携研究者

吉見 享祐 (YOSHIMI, Kyosuke)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 80230803

### (3) 研究協力者

村田 泰之 (MURATA, Yasuyuki)  
富山県立大学・学部生 (2012 年度)

近藤 史樹 (KONDO, Fumiki)  
富山県立大学・学部生 (2013 年度)  
富山県立大学・大学院生 (2014-2015 年度)