

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289257

研究課題名(和文) 双晶～転位間相互作用の体系化に基づく高加工性マグネシウム合金の創出

研究課題名(英文) Fabrication of magnesium alloys with high workability based on systematic understanding of twin-dislocation interaction

研究代表者

馬淵 守 (MABUCHI, Mamoru)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：00358061

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：マグネシウム(Mg)合金の冷間加工性向上を目的に、添加元素が双晶～転位間相互作用に及ぼす効果を明らかにした。商用Mg合金を室温で多方向に圧縮し、高密度で双晶を導入した試料の組織観察から、双晶の幾何学的な適合性が変形を担うバリエーションの選択性を決めること、{10-11}双晶内で室温でも動的再結晶が起こることを見出した。また、高い冷間加工性を示す元素組成と第一原理計算の結果を照合し、加工性の優劣が底面/柱面の転位すべりのしやすさの比でうまく整理できること、さらに、元素を添加したMgの双晶界面・二重双晶の原子モデルを計算し、界面の偏析元素が転位～双晶の相互作用に大きく影響することがわかった。

研究成果の概要(英文)：Interaction between twin and dislocation in Mg alloys and the effect of element addition have been investigated for the improvement in workability. Commercially available AZ31 extrusions were multidirectionally compressed for twin generation in the material with high density. The microstructural observations suggested that the geometric compatibility between two types of twins is the determinant for the variant selection. Also, the first-principles calculations and experimental results on the Mg-Zn-X alloys with high Erichsen value revealed that the ratio of general stacking fault energy for basal slip to that for prismatic slip determines macroscopic workability of Mg alloys (with minor exception). Atomic models including double twins and screw dislocation indicated that segregation of added elements critically disturbs the interaction between the twin and dislocation.

研究分野：金属学

キーワード：マグネシウム

### 1. 研究開始当初の背景

マグネシウム (Mg) 合金は軽量・高比強度・易リサイクル金属素材として国内外で注目を集めている。長周期積層構造の導入による超高強度化や表面処理による耐食性向上など素材特性も充実し、電化製品筐体など一部実用化されているが、冷間 (室温) 成形性に乏しいことが大型部材化・量産化を阻んでいる。

低成形性の原因として Mg 合金の多くが室温でのすべり系の少ない六方最密充てん (hcp) 構造を有すること、また変形中に生じる双晶が破壊の起点となることが指摘されている。前者は集合組織 (結晶配向) のランダム化による延性改善の研究がさかんである。一方、後者の双晶については、双晶と転位が同時かつ互いに作用するために現象が複雑であり、双晶と転位の両者の挙動、また相互作用が本質的・体系的に理解されているとはいいがたい。

### 2. 研究の目的

上記の背景を受け、本研究では Mg 合金に種々添加される元素が双晶～転位間相互作用に及ぼす効果を実験的・計算科学的手法で理解する。

### 3. 研究の方法

実験的なアプローチとして、まず、(1) 商用 Mg 合金である AZ31 押出材を室温で多方向に圧縮し、高密度で双晶を導入した。この双晶を、光学顕微鏡・走査電子顕微鏡 (SEM)・透過電子顕微鏡 (TEM)、また SEM 内電子線後方散乱回折 (EBSD) 法で詳細に観察した。また、(2) 亜鉛 (Zn) との合金である Mg-Zn 系合金板材に微量の添加元素を加え、冷間加工性を引張試験・エリクセン試験 (室温) により評価した。さらに、(3) 純 Mg に微量のイットリウム (Y) を加えた合金を圧縮試験に供し、圧縮挙動 (応力-ひずみ曲線) を純 Mg のそれと比較した。

同時に計算科学的アプローチとして、(5) 第一原理計算によって Mg-Zn-X (X = カルシウム (Ca), ストロンチウム (Sr), バリウム (Ba)), Mg-X (X = Ca, Sr, Ba), Mg-Zn, 純 Mg の底面および柱面すべりに対する一般化積層欠陥エネルギー (GSFE) を求め、実験的アプローチ (2) と比較した。また、(6) 分子動力学計算によって、らせん部分転位と {10-12} 双晶ならびに {10-11} 双晶の相互作用を調べた。純 Mg のほか、双晶界面にスカンジウム (Sc), Y, ネオジム (Nd) といった元素を偏析させたモデルも作成し、せん断変形を与えた。Y については実験的アプローチ (3) と比較した。さらに、(7) Mg の変形後期で {10-11}-{10-12} 二重双晶の交点にできる粒界三重点がクラック生成の起点となるため、これについても分子動力学計算で調べた。特にアルミニウム (Al) や Y の界面偏析の影響に注目した。

### 4. 研究成果

(1) AZ31 Mg 押出材の多方向圧縮により導入された双晶

圧縮回数を増やすと双晶密度は顕著に増えた (図 1)。押し出し方向に平行に圧縮した際には {10-11}-{10-12} 二重双晶 (図 2) が高頻度で形成されたが、押し出し方向に垂直に圧縮した際にはほとんど生じなかった。

一方向にのみ圧縮した場合と異なり、多方向に圧縮した際には、{10-11} 双晶の外側で生じた {10-12} 双晶が {10-11} 内の {10-12} 双晶を誘起することで二重双晶が形成されていた。従って、これらの双晶の幾何学的な適合性が変形を担うバリエーションの選択性を決めていることがわかった。加えて、{10-11} 双晶内で室温でも動的再結晶が起こり (図 3)、多方向圧縮材の延性を補強することがわかった。

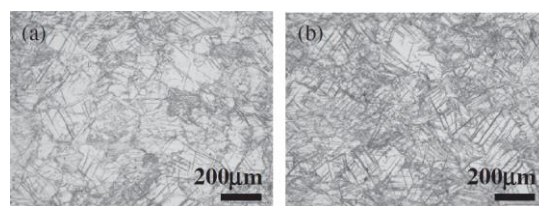


図 1 (a) 2 回および (b) 7 回の多方向圧縮を受けた AZ31 Mg 押出材の光学顕微鏡写真

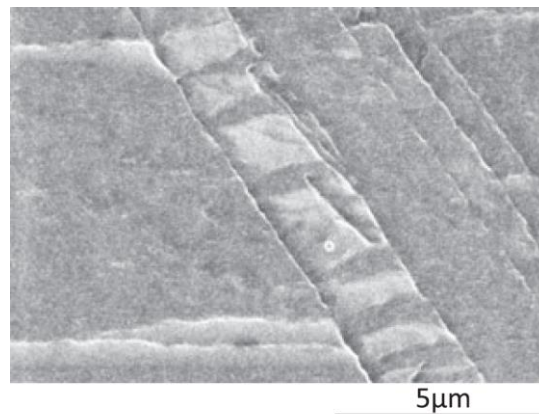


図 2 19 回多方向圧縮を受けた AZ31 Mg 押出材の SEM 写真

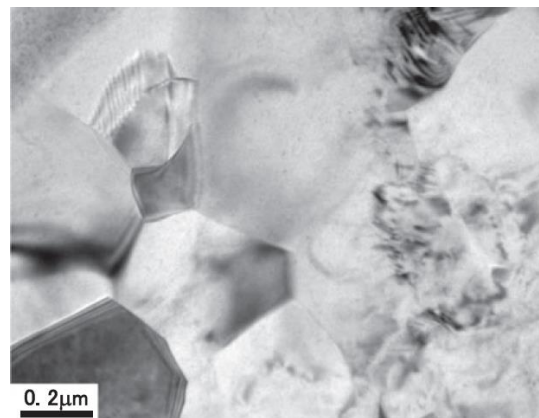


図 3 多方向圧縮を受けた AZ31 Mg 押出材の室温動的再結晶を示す TEM 写真

(2) Mg-Zn-X 合金の成形性と GSFE の関係

添加元素を加えていない Mg-Zn 合金に比べ、Mg-Zn-X 合金では引張試験時の流動応力が低くなり、かつ、室温エリクセン試験で得られるエリクセン値が高くなった (図 4)。第一原理計算の結果、GSFE は Ca, Sr および Ba の添加によって、底面すべり・柱面すべりのいずれでも小さくなった (図 5)。Ca と Sr の添加については、底面すべりの GSFE と柱面すべりの GSFE の比が純 Mg や Mg-Zn 合金に比べて大きくなり、非底面すべりが活性化する可能性が示唆された。ただし Ba の添加による成形性向上については第一原理計算の結果だけでは説明できず、非熱活性化過程の寄与があることが示唆された。

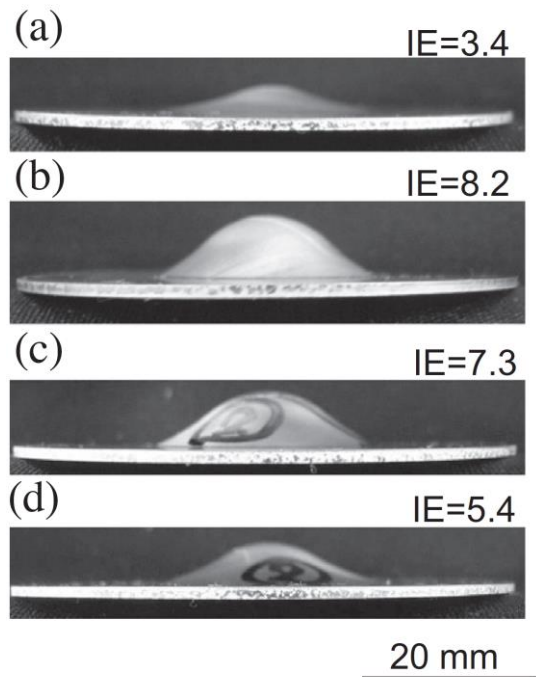


図 4 (a) Mg-Zn, (b) Mg-Zn-Ca, (c) Mg-Zn-Sr, (d) Mg-Zn-Ba 合金板材のエリクセン試験結果

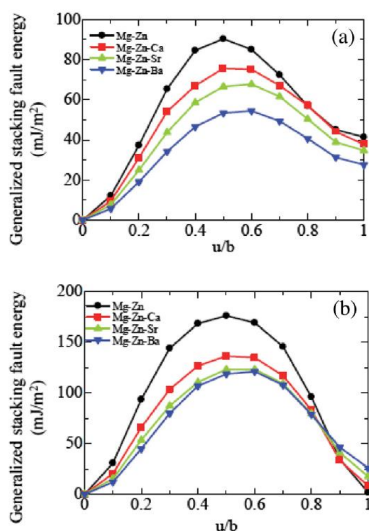


図 5 第一原理計算で算出された (a) 底面および (b) 柱面すべりの GSFE

(3) 添加元素が Mg 合金の双晶に与える影響

Sc, Y, Nd を双晶に偏析させた Mg 合金を分子動力学計算上で変形させると、全ての原子モデルでらせん部分転位は{10-12}双晶界面を貫通した。貫通に必要なせん断ひずみは、添加元素を含むモデルのほうが純マグネシウムのモデルよりも大きく、Y を添加した試料で最大となった。また、{10-11}双晶については、双晶に偏析した Sc が双晶界面からの転位放出を促す一方で、Y および Nd は転位を双晶界面に固定・吸収すること、また、これらを総合すると、転位と{10-11}双晶界面の相互作用は5種類に大別されることが明らかとなった。

以上にもとづいて Mg に微量の Y を添加した試料の圧縮試験を行った。加工硬化率は純 Mg のそれより大きくなり (図 6)、転位が{10-12}双晶界面を貫通するために必要なせん断ひずみが Y を添加した試料で最大となった計算結果と符合している。

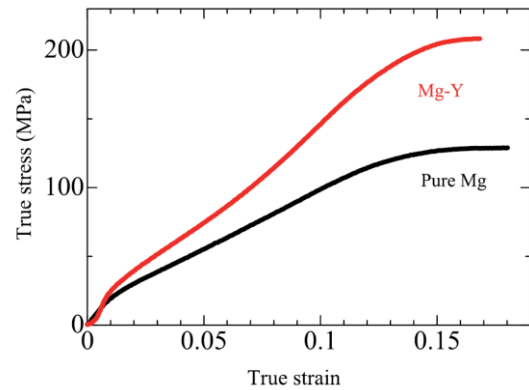


図 6 純 Mg および Mg-Y 合金の圧縮試験結果 (真応力-真ひずみ曲線)

(4) Y および Al が偏析した二重双晶の転位との相互作用

{10-11}双晶、{10-12}双晶、粒界三重点、{30-34}粒界で構成される二重双晶モデルに局所的なせん断ひずみを与え、らせん転位を形成させた。その後安定化計算を行うと、二つの部分転位に拡張した。安定化計算後、セル全体にせん断ひずみを加え、転位を二重双晶と衝突させた。

Y 偏析二重双晶モデルにひずみ 0.9% を負荷した場合の相互作用を図 7 に示す。先頭転位は{10-11}双晶界面に到着し、界面に吸収された。この挙動は、純 Mg の場合と同様だった。

Y 偏析二重双晶モデルにひずみ 1.5% を負荷した場合の相互作用を図 8 に示す。後続部分転位が{10-11}双晶界面に到着すると、先頭転位と同様に双晶界面に吸収された。しかし、後続転位の吸収に追い出されるように、吸収された先頭転位は双晶領域に追い出された。その結果、後続部分転位のみが双晶転位となった。純 Mg 二重双晶の場合、吸収された先頭、後続転位いずれも双晶転位となるが、純



Mg 二重双晶と Y 偏析二重双晶では転位吸収挙動に違いが見られた。

さらにひずみを加えると、双晶転位は Y 偏析箇所を通過し三重点まで到達したが、到達後、三重点から離れ双晶領域に向かって移動した。上のように、Y 偏析二重双晶では先頭転位は双晶転位とならず、また双晶転位となった後続転位も三重点で堆積しなかった。

このように、Y が偏析することにより三重点での双晶転位の堆積が抑制された。

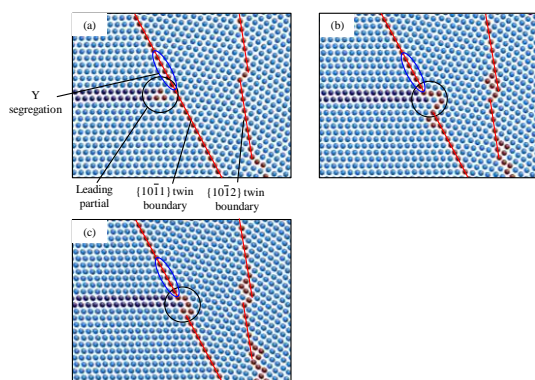


図7 0.9%のひずみを加えた Y 偏析二重双晶モデルにおける、先頭転位と{10-11}双晶界面との相互作用 (時刻は (a) 2.0, (b) 3.5 および (c) 5.0 ps)

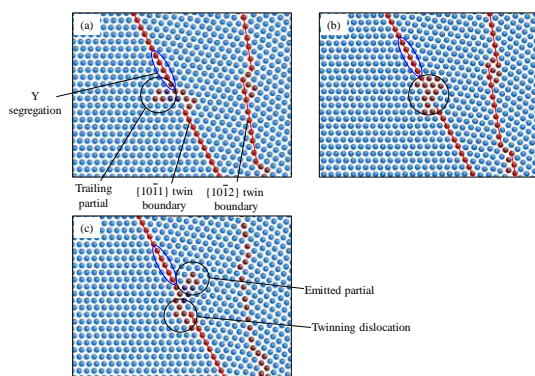


図8 1.5%のひずみを加えた Y 偏析二重双晶モデルにおける、先頭転位と{10-11}双晶界面との相互作用 (時刻は (a) 3.0, (b) 3.7 および (c) 4.2 ps)

Al 偏析二重双晶では、先頭転位は{10-11}双晶界面に到達するとすぐに吸収され双晶転位となり、後続転位が界面に到達する前に界面上を移動した。その後、後続転位が界面に到達し吸収された。図9は後続転位の挙動を示したスナップショットである。後続転位は界面に吸収されたのち双晶転位となり、界面上を移動した。しかし、界面上を移動していた双晶転位は Al 偏析箇所では止まってしまった。さらにひずみを負荷してもこの双晶転位はこれ以上進むことができず、三重点に到達できなかった。純 Mg 二重双晶では、先頭、

後続の転位ともに双晶転位となり、最終的に三重点に到達したが、Al 偏析二重双晶では先頭転位の双晶転位しか到達できず、三重点での転位堆積が抑制された。

このように、Y および Al の偏析によって、三重点への双晶転位堆積が抑制されることがわかった。2 つの元素で詳細な気候は異なるものの、これが Y および Al 添加による Mg の延性向上の一因と考えられる。

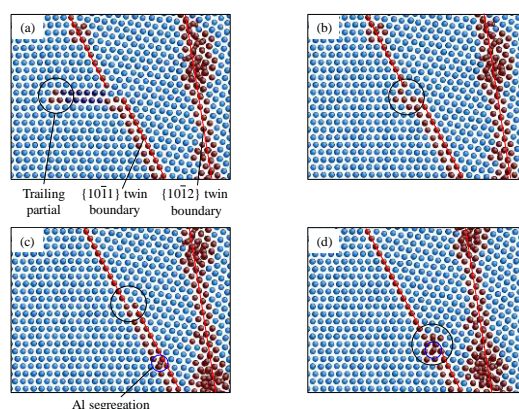


図9 3.0%のひずみを加えた Al 偏析二重双晶モデルにおける、後続転位と{10-11}双晶界面との相互作用 (時刻は (a) 1.0, (b) 2.0, (c) 2.5 および (d) 4.5 ps)

### (5) その他

上記のほか、Al の添加が双晶の発生に及ぼす影響の分子動力学計算 (図10) や、高延性 Mg-Zn-Ca 合金板材の双晶等微細組織の TEM による詳細観察なども行った。

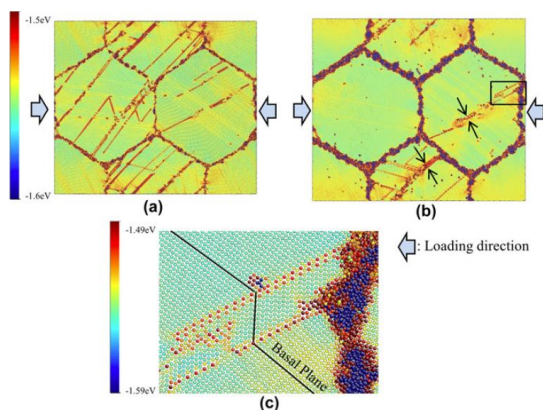


図10 分子動力学計算による(a) Mg-0.1原子% (b,c) Mg-1.0 原子%モデルの 10%圧縮後の原子配置 (c) は (b) の長方形で記した部分の拡大図

### 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6件)

① Naoki Miyazawa, Shunya Suzuki, Mamoru

Mabuchi, Yasumasa Chino, An atomic study of Y segregation at a {10-11}-{10-12} double twin in Mg, AIP Advances, 査読有, 7, 035308(1)-(11)  
DOI: 10.1063/1.4978534

② Takashi Yoshida, Motohiro Yuasa, Mamoru Mabuchi, Yasumasa Chino, Effect of segregated elements on the interactions between twin boundaries and screw dislocations in Mg, Journal of Applied Physics, 査読有, 118, 034304(1)-(12)  
DOI: 10.1063/1.4926947

③ Hiroshi Nakano, Motohiro Yuasa, Mamoru Mabuchi, Yasumasa Chino, {10-12} twins in the rolled Mg-Zn-Ca alloy with high formability, Journal of Materials Research, 査読有, 29, 3024-3031  
DOI: 10.1557/jmr.2014.358

④ Hyukjoon Kwon, Hiroshi Nakano, Mamoru Mabuchi and Yasumasa Chino, Twinning behavior of AZ31 Mg alloy alternately compressed in two orthogonal directions, Philosophical Magazine, 査読有, 94, 3960-3977  
DOI:10.1080/14786435.2014.973920

⑤ Motohiro Yuasa, Yasumasa Chino, Mamoru Mabuchi, Mechanical and chemical effects of solute elements on generalized stacking fault energy of Mg, Journal of Materials Research, 査読有, 29, 2576-2586  
DOI:10.1557/jmr.2014.270

⑥ Motohiro Yuasa, Naoki Miyazawa, Makoto Hayashi, Mamoru Mabuchi, Yasumasa Chino, Effects of group II elements on the cold stretch formability of Mg-Zn alloys, Acta Materialia, 査読有, 83, 294-303  
DOI:10.1016/j.actamat.2014.10.005

〔学会発表〕(計6件)

① 鈴木俊也、宮澤直己、袴田昌高、馬淵守、千野靖正、日本機械学会 M&M2016 材料力学カンファレンス、2016年10月9日、神戸大学六甲台第二キャンパス(兵庫県神戸市)

② 鈴木俊也、宮澤直己、袴田昌高、馬淵守、Mg-Y合金における双晶転位に及ぼす偏析のMC/MDシミュレーション、日本塑性加工学会平成28年度塑性加工春季講演会、2016年5月22日、京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス(京都府京都市)

③ Motohiro Yuasa, Naoki Miyazawa, Mamoru Mabuchi, Yasumasa Chino, Stretch formability of Mg-Zn-X alloys (X = Ca, Sr and Ba): experimental and first-principles studies, International Symposium on Plasticity 2016, January 5th, 2016, Sheraton Kona Resort and Spa (Hawaii, US)

④ 宮澤直己、袴田昌高、馬淵守、マグネシウムの双晶生成に及ぼす添加元素の影響の分子動力学計算、軽金属学会2015年冬期若手研究者・院生による研究発表会、2015年12月26日、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス(大阪府堺市)

⑤ 宮澤直己、湯浅元仁、袴田昌高、千野靖正、馬淵守、マグネシウムの粒界エネルギーに及ぼす偏析元素の影響の第一原理計算、日本金属学会2015年秋期講演大会、2015年9月18日、九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市)

⑥ 宮澤直己、湯浅元仁、袴田昌高、馬淵守、千野靖正、マグネシウムの粒界エネルギーと自由体積の関係：第一原理解析、日本機械金属学会 M&M2014 材料力学カンファレンス、2014年7月20日、福島大学金谷川キャンパス(福島県福島市)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

馬淵 守 (MABUCHI, Mamoru)  
京都大学・大学院エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：00358061

### (2)研究分担者

中野 裕美 (NAKANO, Hiroshi)  
豊橋技術科学大学・学内共同利用施設等・教授

研究者番号：00319500

千野 靖正 (CHINO, Yasumasa)  
産業技術総合研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：50357498