

準結晶分散マグネシウム展伸材の超塑性加工プロセスに関する研究

独立行政法人物質・材料研究機構 新構造材料センター

主任研究員 染川英俊

(平成 19 年度奨励研究助成 AF-2007038)

キーワード：マグネシウム合金, 超塑性, 準結晶粒子

1. 研究の目的と背景

地球環境への負荷低減などを背景とした、製品の軽量化へのニーズが高まる中で、軽量で埋蔵量豊富なマグネシウム合金が、これまでも増して脚光を浴びるようになってきている。しかし、その結晶構造に起因した室温付近での塑性変形能の乏しさのため、展伸材の二次加工による製品加工は極めて少ないのが現状である。近年、高温で向上する塑性加工性を活かして、薄板の深絞りなどを用いた比較的単純形状への成形や[1]、難加工性材料に変形能を付与することが可能な超塑性変形を利用した複雑形状への加工が検討され始めている[2]。一方で、巨大伸び現象を示す超塑性挙動は、微細結晶粒材料で発現することで知られている[3]。そのため、高温域にて微細組織の維持、すなわち結晶粒の粗大化を抑制することが重要で、析出粒子分散や酸化物や炭化物、セラミックス粒子やウィスカーなどを粒界ピンニング粒子として利用し組織の安定化を図ることが多い[2]。

近年、準結晶相は、室温の機械的特性を飛躍的に向上させる分散粒子として注目されている。準結晶相の最大の特徴は、一般的な結晶相とは異なり、原子配列が並進秩序性を持たず、準結晶相を金属母相内に存在する場合、母相-準結晶相との結晶格子のマッチングが良く、界面同士が強固に結合することに挙げられる。そのため、塑性変形中の転位運動を容易に阻害するものの、破壊の核や起点になりにくい。マグネシウムにおいても準結晶相の発現が確認され[4,5]、準結晶粒子分散マグネシウム合金展伸材は、優れた強度・延性・靱性を示し、部材への適応が期待されている[6-8]。

一方で、準結晶粒子分散マグネシウム合金の超塑性挙動に関する研究は幾つか報告されている[9-11]。しかし、それらの殆どは、延性向上を目的とした比較的高温域の調査で、低温超塑性や二次成形性の可能性、従来の粒界ピンニング粒子とは異なる界面構造を示す準結晶の超塑性変形応答に及ぼす影響など、不明な点が多いのが現状である。本研究では、準結晶粒子分散マグネシウム合金の超塑性挙動を調査するとともに、その変形機構ならびに二次成形性について検討した。

2. 実験方法

マグネシウム系では、Mg-Zn-RE (RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) にて準結晶相の発現が確認されている[5]。本研究では、準結晶マグネシウム合金において典型的な Mg-Zn-Y 合金を選択し、Mg-2.6at.%Zn-0.4at.%Y 合金を重力鋳造法により溶製した。鋳造材を 673 K、24 時間で熱処理を行った後、結晶粒の微細化と準結晶粒子の分散を目的として、温度：483 K、押出比：18 で押出加工を行った。また、本合金の二次成形性（本研究では、鍛造成形）について検討するため、同鋳造材を熱処理後、温度：643 K、押出比：4 で押出加工を行い、鍛造試験用ピレットを作製した。それぞれの初期微細組織は、光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡 (TEM)、X 線回折を用いて観察した。

超塑性特性を調査するために、483 K 押出材を機械加工により、平行部直径：2.5 mm、平行部長さ：5 mm を有する丸棒試験片を作製し、ひずみ速度： 1×10^{-5} から 10^2 s^{-1} 範囲内、温度：473 および 573 K にて高温引張試験を実施した。一部の高温引張試験後の試料は、走査型電子顕微鏡 (SEM) と TEM を用いて変形組織観察を行った。

二次成形性は、643 K 押出材を機械加工により、直径：20 mm、長さ：110 mm の鍛造試験用丸棒材を作製した後、温度：573 K、成形速度：0.2 mm/s にて、温間閉塞鍛造を実施した。鍛造部材の組織観察は、光学顕微鏡および電子線後方散乱回折法 (SEM/EBSD) を用い、特性は、硬度測定により評価した。

3. 実験結果

3.1. 初期微細組織

図 1(a) 483 K、押出比 18 と (b) 643 K、押出比 4 に各押出材の初期微細組織観察例を示す。図 1(a) から平均結晶粒径は 1~2 μm で、母相内に多数の微細粒子の存在が確認できる。白色矢印で示す粒子の制限視野回折像が五回対称を示すことから、Mg-Zn-Y からなる準結晶相： $\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Y}$ である。Mg-Zn-RE 合金では、Zn/Y の比が 5~7 を示す場合、準結晶相を形成すると報告されている[12]。本合金における Zn/Y の比が 6.5 であることから、従来の報告と一致すると言える。また、黒色矢印で示す粒子は Mg-Zn からなる β 相析出粒子： Mg_4Zn_7 であ

る。500 K のマグネシウムに対する亜鉛の最大固溶量が、約 2.2at.%であるため[13]、 β 相の析出は十分に考えられ、Mg-Zn 二元合金の 483 K 押出材においても図 1(a)と同様に β 相析出粒子の分散が確認されている[14]。

図 1(b)から、643 K 押出材の平均結晶粒径は 8 μm で、等軸からなることが確認できる。図 1(a)と比べて結晶粒が粗大であることは、押出温度が高いためである。また、X 線回折から、483 K 押出材と同様に、準結晶粒子と β 相析出粒子の存在を確認している。

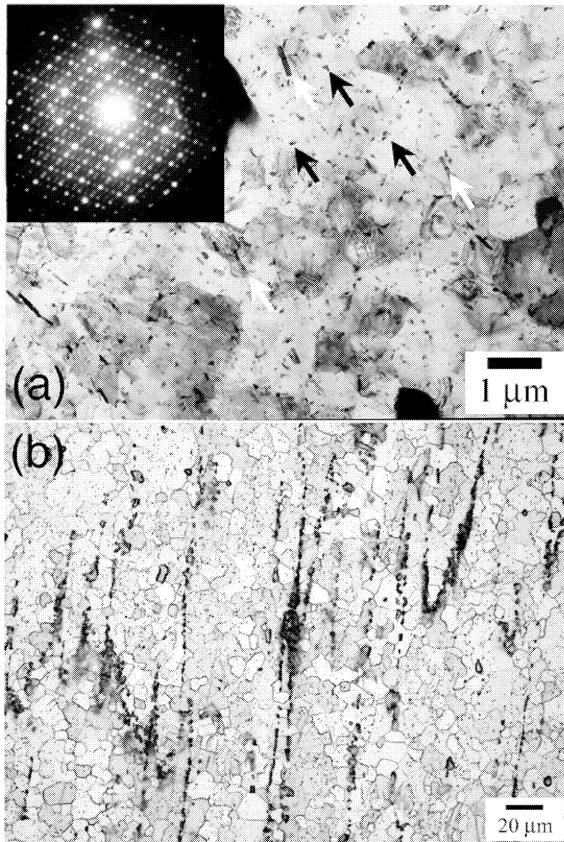


図 1 : TEM および光学顕微鏡による微細組織観察例 (a) 483 K, 押出比 18, (b) 643 K, 押出比 4

3.2. 高温変形挙動

473 K における真応力-真ひずみ曲線を図 2 に示す。流動応力は、ひずみ速度の低下とともに減少し、一方で破断伸びは増加する傾向にあり、それぞれひずみ速度依存性を示す。また、大きな伸びの得られているひずみ速度条件下の流動応力は、ひずみとともに緩やかに増加する。この挙動は、ひずみ誘起粒成長を示す材料で良く観察される現象である[15]。

高温引張試験により得られたひずみ速度と流動応力(a)ならびに破断伸び(b)の関係を図 3 に示す。流動応力は、真ひずみ 0.1 における真応力とした。図 3(a)から、流動応力は温度依存性を示し、温度が高いほど流動応力は低い。473、573 K とともに、ひ

ずみ速度： $1 \times 10^{-5} \sim 10^{-3}$ の範囲内において、ひずみ速度感受性指数 (m 値) が約 0.5 を示し、超塑性挙動の発現が確認できる。一般的に、試料の $0.5T_m$ 以下 (融点： T_m) の温度域で超塑性挙動が発現する場合、低温超塑性と呼ばれている[2]。Mg-Zn-Y 合金の融点が 913 K であることから[9]、本試験温度の 473 K では低温超塑性挙動を示すことが分かる。

図 3(b)から、破断伸びはひずみ速度と温度に依存し、ひずみ速度の低下ならびに温度上昇にともない、破断伸びが向上する。実験範囲内での最大伸び値は、460 %であり、573 K、 $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の条件下得られ、高延性を示すことが明らかである。

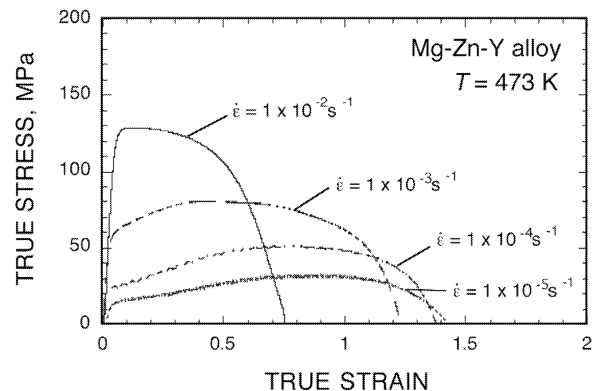


図 2 : 473 K における真応力-真ひずみ曲線

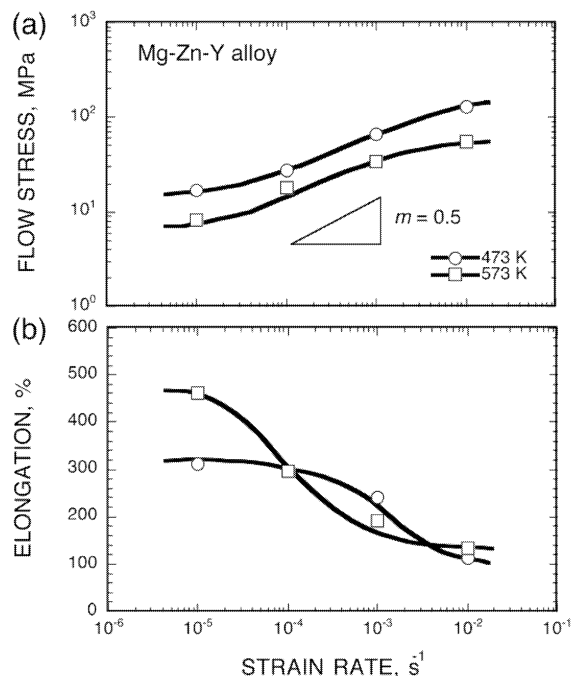


図 3 : Mg-Zn-Y 合金押出材の(a)ひずみ速度と流動応力ならびに(b)ひずみ速度と破断伸びの関係

3.3. 超塑性変形機構

SEM による 473 K、 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の高温引張試験後の表面観察結果を図 4 に示す。表面には明瞭な粒界すべりの痕跡が確認され、それぞれの結晶粒も識別できる。図 2 や 3(b)に示す巨大な延性は、粒

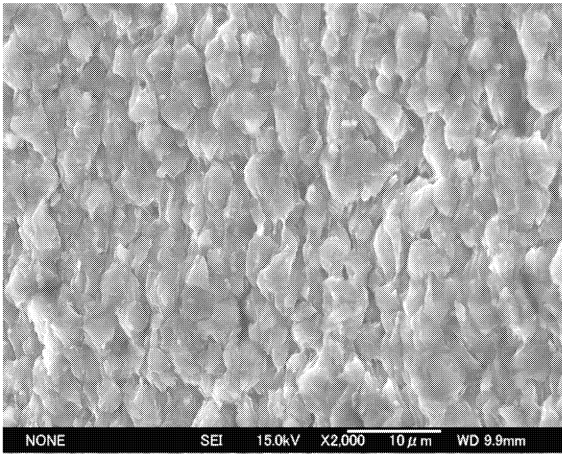


図4：SEMによる473 K、 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の高温引張試験後の表面観察例

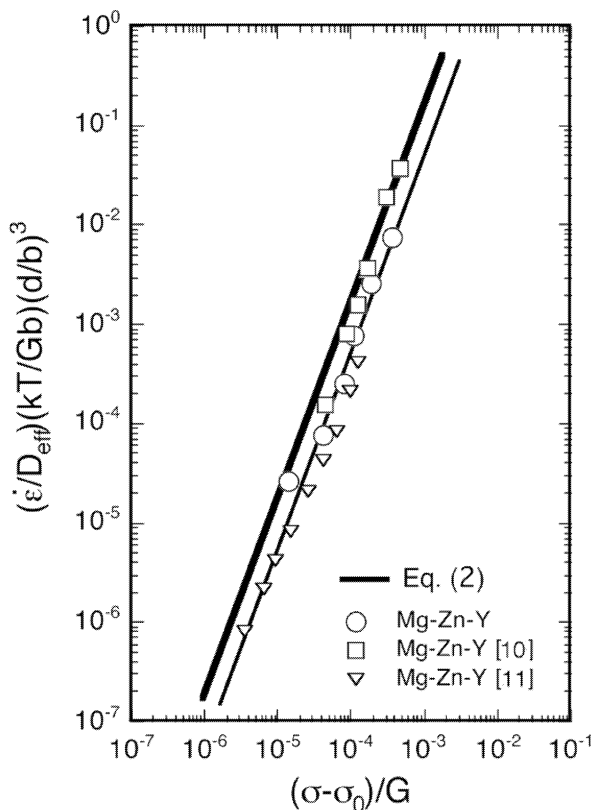


図5：準結晶粒子分散マグネシウム合金の規格化プロット

界すべりに起因すると言える。一般的な高温変形挙動は、次式により表記することができる[15]。

$$\dot{\epsilon} = A \left(\frac{Gb}{kT} \right) \left(\frac{b}{d} \right)^p \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G} \right)^n D \quad (1)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$ ：ひずみ速度、 A ：材料定数、 G ：剛性率、 b ：バーガースベクトル、 k ：ボルツマン定数、 T ：温度、 d ：結晶粒径、 p ：粒径指数、 σ ：流動応力、 σ_0 ：しきい応力、 $n (= 1/m)$ ：応力指数、 D ：拡散係数である。一方、結晶粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の金属材料の粒界すべりを伴う変形機構は、粒界拡散係数： D_{gb} を使用し、下記の式により表記することが

できる[16]。

$$\dot{\epsilon} = 1.9 \times 10^5 \left(\frac{Gb}{kT} \right) \left(\frac{b}{d} \right)^3 \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G} \right)^2 D_{gb} \quad (2)$$

図5に、準結晶粒子分散マグネシウム合金の規格化プロットと式(2)から求まる直線を示す。図5では、超塑性挙動を示すMg-Zn-Y合金の過去の実験報告点も併せてプロットしている[10,11]。しきい応力： σ_0 は、 $\dot{\epsilon}^{1/n}$ ($n = 1, 2, 3, 5$) を流動応力に対して両線形プロットすることで見積もった。また、用いた式(2)のマグネシウムの材料定数は表1に示す[17,19]。図5から、準結晶粒子分散マグネシウム合金の規格化プロットは、式(2)の従来超塑性材料と似た挙動を示す。一方で、多数の超塑性マグネシウム合金の実験結果と良い一致を示す式(2)と比較した場合、遅いキネティクスを有し、母相-粒子界面構造が超塑性変形応答に影響を及ぼすことを示唆している。

図6に、TEMによる473 K、 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の高温引張試験後の変形組織観察例を示す。図中の白矢印は、準結晶粒子を表し、転位と相互作用を示す傾向にある。そのため、本合金の遅いキネティクスは、母相と整合な界面構造を示す準結晶粒子が、粒界すべりの付随調整機構である転位運動を阻害するためと推測される。

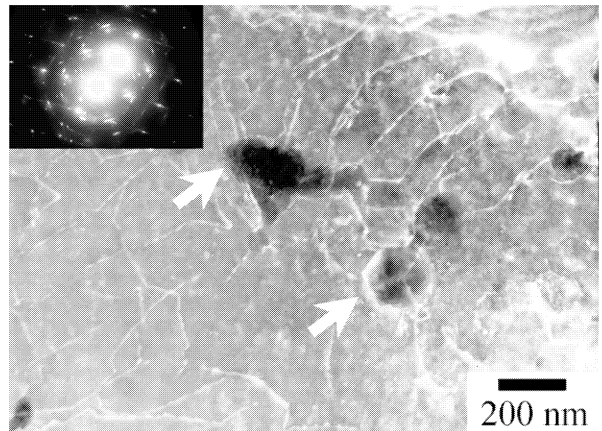


図6：TEMによる473 K、 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の高温引張試験後の変形組織観察例



図7：温間閉塞鍛造後の外観写真

3.4. 二次成形性

図 7 に温間閉塞鍛造後の外観写真を示す。機構のロゴや歯形状を示すギア先端部に至るまで、割れや欠陥などがなく、素材が均一に充填していることが分かる。また、ギア先端部(a)ならびに鍛造中心部(b)の微細組織観察例を図 8 に示す。ギア先端と鍛造中心部の平均結晶粒径は、約 $7\ \mu\text{m}$ 、約 $6.5\ \mu\text{m}$ であり、同部位の硬さは、 $61.4\ \text{Hv}$ 、 $65.2\ \text{Hv}$ である。また観察部位に関係なく同様の傾向を示し、本鍛造成形材は均一な微細組織および硬度分布を呈することが推察できる。

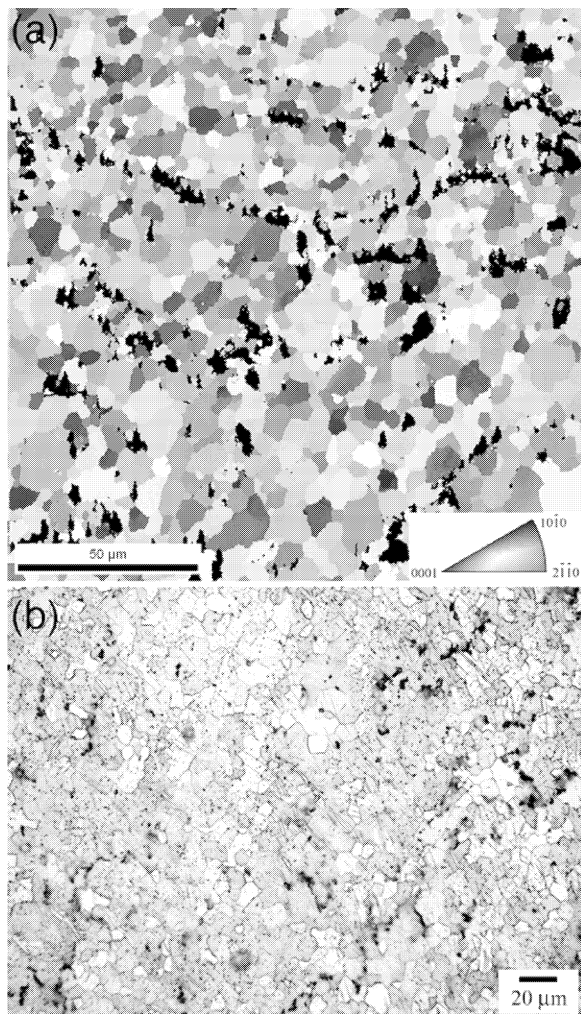


図 8 : SEM/EBSD と光学顕微鏡による閉塞鍛造材の微細組織観察例 (a) 中心部, (b) ギア近傍部

ここで本成形条件について検討する。高温変形機構は素材の結晶粒径や試験温度・速度など変形条件により異なる[3]。一般的に、マグネシウム合金において、超塑性挙動で観察される粒界すべり ($n = 2$) 以外に、溶質原子の引きずり運動 ($n = 3$) や転位クリープ ($n = 5$) がよく観察されることで知られている[17,18]。これらの高温変形機構は、式(1)で示す応力指数や拡散係数などと密接な関係があり、表 2 にまとめられる[16-18]。ここで、表 1

の材料定数と表 2 を使用し、各変形機構における流動応力とひずみ速度の関係を図 9(a)示す。各々の変形機構は互いに独立しているため、変形(ひずみ)速度を一定とした場合、最も低い流動応力を示す挙動が支配的な変形機構である。例えば、試験温度： $573\ \text{K}$ 、結晶粒径： $10\ \mu\text{m}$ のマグネシウム合金における変形機構は、図 9(a)の斜線で表すように低ひずみ速度領域では、粒界すべりを示し、高ひずみ速度領域では、転位クリープが支配的な変形機構である。溶質原子の引きずり運動は、粗大粒材や高温試験条件下で観察されることが多く[2,18,20]、図 9(a)の変形機構条件下では支配的な変形機構となりにくいと言える。また図 9(a)から、超塑性挙動の発現する最大ひずみ速度(矢印で表記)を予測することが可能である。

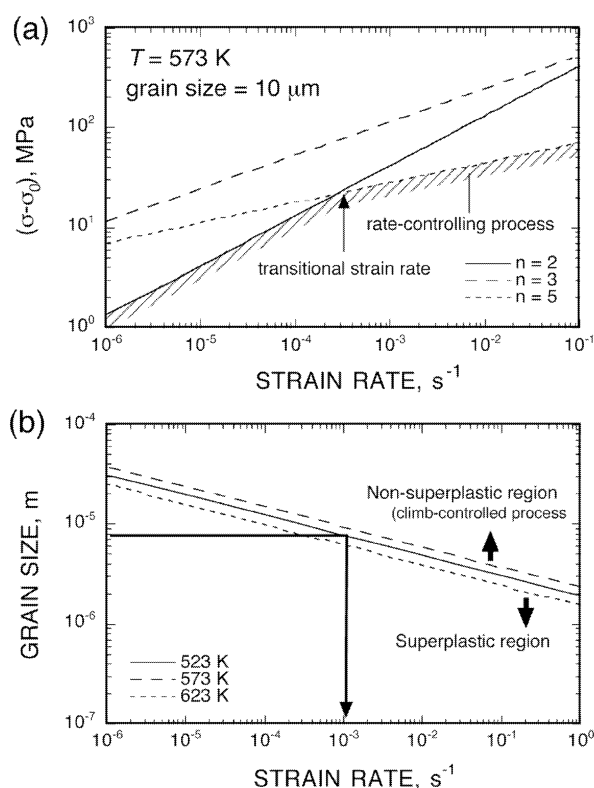


図 9 : (a) 温度： $573\ \text{K}$ 、結晶粒径： $10\ \mu\text{m}$ のマグネシウム合金の変形機構予測マップ, (b) 超塑性挙動の発現する最大ひずみ速度と結晶粒径の関係

図 9(b)に結晶粒径と最大ひずみ速度の関係を示す。図中、ひずみ速度を一定とした場合、結晶粒径が微細である領域が超塑性挙動を示す。最大ひずみ速度は、結晶粒径および温度に依存し、試験温度の高温化と結晶粒の微細化は、最大ひずみ速度の高速化につながる事が分かる。一方、 $643\ \text{K}$ 押出材の初期結晶粒径が約 $8\ \mu\text{m}$ であることから(図 1(b))、 $573\ \text{K}$ における最大ひずみ速度は $1.2 \times 10^3\ \text{s}^{-1}$ と見積もることができる。二次成形加工の成形速度が $0.2\ \text{mm/s}$ であるため、初期ひずみ速度が約 $1 \times 10^3\ \text{s}^{-1}$ と求まり、本実験で行った閉塞鍛造は、超塑

性挙動を利用した成形であると考えられる。以上のことから、式(1)(2)で表す構成方程式をもとに作製した変形機構予測図から、超塑性マグネシウム合金の二次成形加工に必要な結晶粒径や加工温度・速度条件を見積もることが可能である。

表 1 : マグネシウムの材料定数[17,19]

G [MPa]	$1.66 \times 10^4 [1 - 0.49 \{(T-300)/923\}]$
b [m]	3.21×10^{-10}
D_{gb} [m^2/s]	$\{5 \times 10^{-12}/2b\} \exp(-92000/RT)$
D_L [m^2/s]	$1.0 \times 10^{-4} \exp(-135000/RT)$
D_s [m^2/s]	$1.2 \times 10^{-3} \exp(-143000/RT)$

D_s : マグネシウム中のアルミニウム溶質拡散係数,
 D_L : 格子拡散係数

表 2 : マグネシウムの高温変形機構[16-18]

	A	n	p	D
粒界すべり	1.8×10^6	2	2	D_L
	1.9×10^5	2	3	D_{gb}
溶質原子の引きずり運動	3.0×10^{-2}	3	0	D_s
転位クリープ	1.2×10^6	5	0	D_L

4. 結言

準結晶分散 Mg-Zn-Y 合金押出材を使用し、超塑性挙動およびその二次成形性について調査した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 473 および 573 K において、超塑性挙動、特に低温超塑性挙動の発現が確認できた。また、実験範囲内での最大伸び値は、460 % であり、573 K、 $1 \times 10^{-5} s^{-1}$ の条件下得られた。
- 2) 母相-粒子界面構造の違いが、超塑性の変形応答に影響を及ぼし、準結晶粒子と転位の相互作用を示すことが分かった。
- 3) 準結晶粒子分散マグネシウム合金は、二次成形性に優れ、その成形材は、割れや欠陥などがなく、均一なマイクロ組織および特性を呈することが分かった。
- 4) マグネシウム合金の各高温変形機構を表現する構成方程式から温度・速度に関する二次成形加工条件を予測することができた。また、本研究で使用した二次成形加工条件は、超塑性挙動を示す条件内であることが確認できた。

謝辞

本研究は、財団法人天田金属加工機械技術振興財団に奨励研究助成として採択されたものであり、

同財団からの研究助成に対し厚く謝意を表す。また、本研究を遂行するにあたり多大なるご協力をいただきました物質・材料研究機構の向井敏司グループリーダー、大澤嘉昭主席研究員、シンアロック主席研究員、小松玲子氏に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- [1] H. Somekawa, M. Kohzu, S. Tanabe, K. Higashi: *Mater. Sci. Forum* **350-351** (2000) 177.
- [2] 渡辺博行, 細川裕之, 向井敏司, 相澤龍彦: まてりあ **39** (2000) 347.
- [3] O. D. Sherby, J. Wadsworth, *Prog. Mater. Sci.* **33** (1989) 169.
- [4] Z. Luo, S. Zhang, Y. Tang, D. Zhao, *Scripta Mater.* **28** (1993) 1513.
- [5] A. P. Tsai, A. Niikura, A. Inoue, T. Masumoto, Y. Nishida, K. Tsuda, M. Tanaka, *Philos. Mag. Lett.* **70** (1994) 169.
- [6] H. Somekawa, A. Singh, T. Mukai, *Scripta Mater* **57** (2007) 1091.
- [7] A. Singh, H. Somekawa, T. Mukai, *Scripta Mater* **57** (2007) 935.
- [8] 染川英俊, A. Singh, 向井敏司: 金属 **78** (2008) 359.
- [9] D. H. Bae, S. H. Kim, D. H. Kim, W. T. Kim, *Acta Mater.* **50** (2002) 2343.
- [10] M. Y. Zheng, S. W. Xu, K. Wu, S. Kamado, Y. Kojima, *Mater. Lett.* **61** (2007) 4406.
- [11] Y. Kim, D. H. Bae, *Mater. Trans.* **45** (2004) 3298.
- [12] J. Y. Lee, D. H. Kim, H. K. Lim, D.H. Kim, *Mater. Lett.* **59** (2005) 3801.
- [13] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagram*, 2nd ed. ASM International, Materials Park, OH, (1990) 2571.
- [14] H. Somekawa, A. Singh, T. Mukai, *Scripta Mater.* **60** (2009) 411.
- [15] R. S. Mishra, T. R. Bieler, A. K. Mukherjee, *Acta Metall. Mater.* **43** (1995) 877.
- [16] H. Watanabe, T. Mukai, M. Kohzu, S. Tanabe, K. Higashi, *Acta Mater.* **47** (1999) 3753.
- [17] H. J. Frost, M. F. Ashby, *Deformation mechanism map*, Pergamon Press, (1982) 44.
- [18] H. Watanabe, H. Tsutsui, T. Mukai, M. Kohzu, S. Tanabe, K. Higashi, *Inter. J. Plast.* **17** (2001) 387.
- [19] S. S. Vagarali, T. G. Langdon, *Acta Metall. Mater.* **30** (1982) 1157.
- [20] H. Somekawa, K. Hirai, H. Watanabe, Y. Takigawa, K. Higashi, *Mater. Sci. Eng.* **A407** (2005) 53.