LPS0 型マグネシウムーリチウム合金の組織・構造制御と

高温塑性変形における Suzuki 効果の検証

秋田大学 大学院理工学研究科 教授 齋藤 嘉一 (2018 年度 一般研究開発助成 AF-2018011-B2)

キーワード: LPS0 型マグネシウム合金, マグネシウム - リチウム, 拡張転位

1. 研究の目的と背景

構造用マグネシウム(Mg)材料の普及や用途拡大を進めるう えで、大きな障害となっているのが Mg 基合金固有の六方晶 構造に由来する低延性,低靭性,難加工性である.これに対 して、Mg の結晶塑性を本質的に転換する方法として古くから 注目されてきたのが,リチウム(Li)を添加して合金化する方法 である. Li を固溶させることで, 密度が低下して一層の軽量化 が進むことに加え, HCP 母相の軸比 c/a が低下して非底面す べりが活性化する. さらに, Li 添加量が 6 mass%以上になると 体心立方晶(BCC)の β-Li 固溶体が現れ, すべり系の増加に 伴って延性が飛躍的に向上する.^{1,2)} Mg-Li 系合金はこれま で, 製造コストや耐食性, 強度の各方面に課題を抱え, 民生・ 産業用途で需要が伸びることはなかったが、近年(株)三徳 3) によって冷間加工が可能で耐食性にも優れた Mg-Li-Al 合金 の量産技術が確立され,携帯用 PC 筐体への本格採用に拍 車がかかるなど、再びその高いポテンシャルに社会の関心が 向けられるようになってきた. ところが依然, かねてからの弱点 である強度不足が改善されるまでに至っておらず,用途はごく 限定的で、Mg-Li 系合金の普及・汎用化を進めるうえでの課 題となっている.

次世代型 Mg 合金として今最も注目されているのが Mg97Zn1Y2合金4)を筆頭とする系で、従来のMg材を圧倒す る優れた強度と延性バランスを示すのが特長である.この合金 の組織は母相の HCP-Mg 固溶体のほかに, 周期的に積層欠 陥が導入された最密充填面に対して溶質元素のYやZnが置 換固溶してできた長周期積層構造相(LPSO相)を加えた二相 共存から成る.5)この発見を機に、当該合金の基礎・応用研 究が一気に活発化し、LPSO 相自体の塑性変形機構をはじめ、 優れた力学特性に及ぼす LPSO 相の役割や具体的影響につ いて盛んに調査が進められているが、未だ不明な点が多い. 最近申請者等が得た成果 ⁶⁾ によれば, Mg97Zn1Y2 に対して Liを複合添加した合金に現れるLPSO相において、溶質偏析 部の局所構造に系統的な変化が現れる証拠が得られ, Li 添 加を利用して LPSO 相の構造制御が可能になることが示唆さ れた. また, Mg-Y-Zn 系の過飽和固溶体を 300℃以上の高温 下で変形すると,溶質偏析を伴った拡張転位の形成,つまり Suzuki 効果が活性化し、変形応力の増強に寄与することも明 らかになった. 7

本研究は, Mg 製構造部材の積年の課題である低延性, 低 靱性, 難加工性の抜本的解決に向け, 新しい合金構成に基 づいた組織・構造制御を利用して, Mg の新機能の創出を追 求するものである.具体的には,今最もホットな高強度 Mg 合 金として注目される Mg-Y-Zn 系の長周期積層(LPSO)構造型 合金の設計指針⁴⁾ に照らし,新たにLiを固溶させた4元系を 基に析出組織・構造を制御することで,従来合金を凌ぐ軽量 性に加え,強靭性と加工性を両立した合金創製を目指した. これを実践するにあたり,TEM,HAADF-STEM,SEM-EBSD などの先端電子顕微鏡技術を駆使し,マクロからナノに及ぶ 組織・構造のマルチスケールの評価を行った.特に,高温下 での塑性変形挙動に注目し,本合金がもつ優れた耐高温変 形特性において,底面<a>すべりで生じる拡張転位に対する 溶質偏析現象,つまり Suzuki 効果の発現を原子識別分解能 の HAADF-STEM 法を駆使して検証を試みた.

2. 実験方法

2・1 試料の概要

母合金の仕込み組成として 4 元系の Mgs7.9Lit0Y1.4Zn0.7 (at.%)を選定し、当該組成比となるよう秤量した純金属原料 を元に高周波溶解法によってアルゴン雰囲気中で均一溶製 した.また、比較材としてLiを含まないMg97.9Y1.4Zn0.7から成る 3 元系合金を作製し、これも評価対象材とした.これら 2 種類 の母合金 (As-cast 材) に対して、図 1 に示すような加工熱処 理を施した.ここで得られた溶体化処理材に対し、圧延方 向(RD 方向)に最長辺を持つ直方体形状(~3×3×5 mm²) に 切断し、圧縮試験片とした.



図1 Mg-Li-Y-Zn 系合金の加工熱処理プロセス



図 2 Mg-Y-Zn 系(a)ならびに Mg-Li-Y-Zn 系(b)合金の 溶体化処理材の組織を捉えた SEM 像



 図 3 Mg-Y-Zn 系(a)ならびに Mg-Li-Y-Zn 系(b)合金の 溶体化処理材に対する圧縮試験の結果から得られた 応力-ひずみ曲線

上述の溶体化処理材に対して,恒温槽を備えた万能試験機 (Instron5985)を用いて,大気中にて試験温度を室温から最高 400℃までの範囲で一定に保ち,圧縮試験を行った.このとき, 直方体形状の試験片の最長辺方向(RD 方向)に沿ってひずみ 速度 0.001/s の下で荷重を加えながら,最大で8%程度のひず みが試験片に導入されるまで圧縮試験を行った.変形試料の 組織・構造学的評価には走査型電子顕微鏡(SEM; JEOL JSM-7800F),走査型透過電子顕微鏡(TEM/HAADF-STEM; JEOL JEM-2100F)を利用した.

3. 実験結果

3・1 試料の概要

図2は、Mg97.9Y1.4Zno.7((a) Li 無添加)とMg87.9Li10Y1.4Zno.7 ((b) Li 添加系)の2種類のMg合金に対し 520°Cで1時間の 溶体化処理を施した試料のSEM 写真である. Li 添加の有無 にかかわらず、互いによく似た二相組織が形成されていた. 暗 いコントラストの部分がHCP構造のα-Mg 固溶体母相であり、 明るい部分が溶質原子YとZnに富むLPSO相である. なお、 Li 添加合金に固溶するLi に関わる定性・定量的情報につい てはその評価が技術的に困難であり、今回実施した一連の実 験においては調査対象外とした.

図3は当該2種の溶体化処理材から得られた応力-ひず み曲線で、横軸は公称応力で縦軸は公称ひずみを表す.



図 4 Mg-Li-Y-Zn 合金の 200°C圧縮材のα-Mg 母相に生じ た転位組織を捉えた TEM/STEM 像: (a) TEM/SAD 像; (b) BF-STEM 像; (c) HAADF-STEM 像

参考データとして,純 Mg の結果(a)も掲載した.いずれの 試料にも共通する特徴として,試験温度の高まりとともに変形 応力が低下するのは必然であるが,YとZnを複合添加した場 合では,高い水準の変形応力を維持しながら加工硬化が続く 様子が確認できる.また,Li無添加とLi添加合金の結果を比 較すると,10 at.%程度のLiを添加してもLi無添加合金とほぼ 同レベルの強度を維持していることから,YとZnの複合添加 によってLi固溶によって生ずる強度低下を補って余りあるほ ど,大きな固溶強化を生み出していると判断できる.また,Li 添加合金の変形初期段階の曲線の傾きが小さいことは,Li添 加による延性能の向上を示唆するものと考えられる.

高温圧縮試験片に対して, TEM/STEM を利用して変形組 織の評価を実施した結果,200℃以下の試験温度下で導入さ れた転位組織は、溶質偏析を伴わない通常のショックレー型 の拡張転位であることが分かった.図4は、Li添加合金の 200℃圧縮材のα-Mg 母相に生じた典型的な転位組織を異な る結像モードで, [2110]方位から撮影した写真で, (a)が TEM 像, (b)が BF-STEM 像, (c)が HAADF-STEM 像である. この TEM 像や BF-STEM 像において, c 軸方向に対して垂直に伸 びる線状コントラストは底面<a>すべりの分解によって生じた拡 張転位である. これらを HAADF-STEM で観察すると, わずか に弱い回折起因のコントラストの発生は識別されるが, Z コント ラストは明瞭には認めらず,溶質偏析は伴っていないと判断さ れた.これに対して、図5は300℃圧縮材から得られた撮影結 果である.200℃圧縮材の例と比べて拡張転位の密度は増加 し、ほとんど全ての拡張転位に沿ってZコントラストがはっきりと 識別できるようになった. その後の詳細な調査によれば, 試験 温度を 250℃以上に高めると、溶質偏析を伴った



図 5 Mg-Li-Y-Zn 合金の 300°C圧縮材のα-Mg 母相に生じ た転位組織を捉えた TEM/STEM 像

拡張転位, つまり Suzuki 効果が活性化することが明らかとなった. さらに, 特筆すべき特徴として, HCP-Mg 相の底面に沿った方向に加え, そこから逸れて湾曲した転位組織の発達が目立った.

図6は、上述のSuzuki 偏析部に対して、EDSによるマッピング分析結果である。当該部においてZnとYの濃化を示すコントラストの発生を確認することができ、拡張転位部に対して確かにZnとYが同時に偏析している事実を裏付ける証拠となった。さらに当該偏析部に対して、EDS分析の検出対象となる元素としてMgとYとZnの3元素を指定して定量解析を行ったところ、当該母合金の仕込み組成においてY/Znの原子分率比が2であったのに対し、Suzuki偏析で生じた偏析物の原子分率比は大幅に変化して0.5以下になることがわかった(Mg-1.35at.%Y-2.94at.%Zn).以上の結果によれば、Liを添加したMg-Y-Zn系合金においてもLi無添加合金と同様の高温塑性挙動、つまり、Suzuki効果が活性化し、高温強度に影響を及ぼす可能性があることが明らかとなった。

次に Li 添加の有無による変形組織の違いを見極めるため, 両合金の転位下部組織に対して詳細な STEM 観察を実施し た結果を図 7 に示す. 図(a), (b)が Li 無添加合金の 300°CE 縮材から得られた STEM 像で, (c), (d)が Li 添加合金の結果 である. これら 2 組の写真を注意深く見比べると, それぞれの 転位下部組織が有する特徴として, 次の 2 点において違いが 認められた. 第一点目は, 拡張転位の直進性である. つまり, Li 無添加合金にみられる転位の大半がα-Mg母相の底面内 で生成した拡張転位とみられ, しかも拡張幅が 100 nm を超え る長いものが珍しくない. これに対して, Li 添加合金に形成さ れた転位組織は比較的短いものが多いことに加え, 底面から 外れて湾曲するものの存在が目立つことがわかった. これらを



図 6 Mg-Li-Y-Zn 合金の 300°C圧縮材の溶質偏析部に対す る EDS 分析

さらに拡大して見ると、実際にはそこに湾曲した転位が存在す るわけではなくて、非常に短い拡張転位が底面から外れた方 向に数珠状に連なって存在する様子が明らかとなった。このよ うに短い拡張転位が縦列した配置を取ることで、これに隣接す る左右の結晶領域の c 軸にずれが生じ、c 軸方向に生じたひ ずみを緩和するのに有効に機能し、ひいては延性の向上に つながったと解釈された。

Li 無添加ならびに Li 添加合金の高温変形で生じた転位の 性格を評価するため、積層欠陥を含む局所領域に対して高 分解能 TEM 観察を行った.図8はLi 無添加合金の300℃圧 縮材に生じた典型的な積層欠陥を捉えた高分解能 TEM 像で ある. 黄色い垂直記号で挟まれた場所に拡張幅 20 nm 前後 の積層欠陥が存在するとみられ、左右それぞれの端部に対し て完全結晶を想定した閉回路を適用して原子位置の変位べ クトル, つまりバーガースベクトルb を評価した結果, それぞれ の領域に正と負の向きのショックレー型の部分転位が存在す ることがわかった.この例が示すように、Li 無添加合金に生成 した拡張転位の多くが、底面<a>すべりの分解によって生じた ショックレー型の部分転位と判断された.同様な特徴をもつ拡 張転位が、Li 添加合金の圧縮材においても多数観察された. 一方, 図9はLi添加合金の300℃圧縮材に生じた典型的な 拡張転位を捉えた高分解能 TEM 像である. 黄色い矢印が示 す場所に積層欠陥が存在し、それぞれの端部を取り囲む領 域に対して完全結晶を想定した閉回路を適用してバーガース ベクトルを評価した結果,互いに逆向きの a+c 成分の原子変 位を伴った部分転位が存在することが明らかになった. このよ うにして、この領域には錘面<a+c>転位の分解によって生じた 部分転位が形成されていることが分かった.この観察結果が 例示するように、Li 添加合金の変形においては錘面すべりが



図 7 Mg-Y-Zn 系と Mg-Li-Y-Zn 系合金の 300°C圧縮材に 生じた転位組織を捉えた STEM 像

活性化することを示す結果と考えられた.こうして, Mg-Y-Zn 系合金に対する Li 添加の影響として,活性なすべり系の変化, つまり錘面すべりの活性化を促す可能性が示唆された.この ことも延性の向上に有効に機能したと考えられた.

4. 結 論

本研究では、Mg-Y-Zn 系合金の変形特性に対するLi 添加の影響を調査するため、Mg979Y14Zn0.7 合金と Mg879Li10Y14Zn0.7 合金の2種類の過飽和固溶体合金に注目し、中高温域での圧縮変形挙動を評価した結果、以下の知見を得た.

- 1. 一般に、MgにLiを添加して固溶体化すると大きな強度低 下が起こるが、さらにYとZnを適量複合添加すると強い固 溶強化が発現し、強度と延性を同時に向上させるための 組織制御が可能になる.
- Mg_{87.9}Li₁₀Y_{1.4}Zn_{0.7} 合金の過飽和固溶体相に対して, 250°C~300°Cの試験温度で,かつひずみ速度0.001/sの 条件下で高温変形を施すとSuzuki 効果が活性化し,その 結果生じた拡張転位の多くが Y と Zn によって固着され, これが高水準の変形応力の発現をもたらす.
- 3. Mg97.9Y1.4Zn0.7 合金に対して Li を 10 at.%程度固溶させる と系全体の積層欠陥エネルギーが上昇する.このとき,高 温(~300℃)で圧縮変形を行うと,数 10 nm の拡張幅を有 し Y と Zn の同時偏析を伴った拡張転位が多数発生し,さ らにこれらが縦列配置する傾向が強まり,効果的なひずみ エネルギーの開放と延性向上をもたらすよう,機能したと みられる.



図 8 Mg-Y-Zn 系合金の 300°C圧縮材に生じた転位を捉 えた高分解能 TEM 像



図 9 Mg-Li-Y-Zn 系合金の 300℃圧縮材に生じた転位を 捉えた高分解能 TEM 像

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団 2018 年度一般研究開発 助成の下で行われたものであり、ここに謝意を表す.

参考文献

- T. G. Byrer, E. L. White and P. D. Frost: *The development* of magnesium-lithium alloys for structural applications, NASA Contractor Report, (Battelle Memorial Institute, Columbus, OH, 1963).
- 2) R. A. Munroe, Metal Progress (1966) 89-92.
- 三徳 HP, https://www.santoku-corp.co.jp/company/license /magnesium.html
- Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Matsumoto, Mater. Trans. 42 (2001) 1172-1176.
- E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi and A. Inoue, Acta Mater., 50 (2002) 3845-3857.
- K. Saito, S. Kuzuya, M. Nishijima, K. Sato and K. Hiraga, Mater. Trans., 59, No.8 (2018) 1259-1266.
- K. Saito, Y. Uchiyama, K. Sato, M. Kimura, H. Ishida and K. Hiraga, Mater. Trans. 61, No.4 (2020) 647-656.