熱間塑性加工による
不均一 LPSO 型 Mg 合金の創製と高温クリープ特性改善

弘前大学　大学院理工学研究科
准教授　峯田　才寛
（2022 年度 一般研究開発助成 AF-2022031-B3）

キーワード：LPSO 型 Mg 合金，不均一組織，高温クリープ特性

１．研究の目的と背景

肥大化する消費社会を持続的に支え得る軽量構造用材料として、軽量かつ高比強度な Mg 合金の活用が強く期待されている[1]。とりわけ、自動車や航空機をはじめとする輸送機器の軽量化は、燃費向上や排出ガス削減を通じたグリーンイノベーションに直結するため、その力学的信頼性の向上が急務である。しかしながら、比較的低融点である Mg 合金は、高温環境下において小さな応力でも時間とともにひずみが蓄積するクリープ変形が顕著に発生する[2]。そのため、内燃機関周辺などの高温に曝される過酷な環境下での使用においては、耐クリープ性の飛躍的な向上が大きな課題となっている。

近年、Mg に微量の遷移金属元素（Zn など）と希土類元素（Y など）を添加した長周期積層構造(LPSO: Long-Period Stacking Ordered)相を有する LPSO 型 Mg 合金が開発され、高温強度や耐食性において極めて優れた力学特性を示すことが報告され、大きな注目を集めている。LPSO 型 Mg 合金は通常、α-Mg 相と LPSO 相の 2 相から構成される。硬質な LPSO 相を軟質な Mg マトリックス中に分散させることは強度向上の有力な手段であるが、均一な微細組織を有する従来の合金設計のみによるクリープ特性改善は既に限界を迎えつつある。高度な材料学的知見に基づく、全く新しいアプローチが必要な段階に来ている。

そこで本研究では、材料全体を単一の均一組織にするのではなく、力学特性が明確に異なる複数の領域を意図的に組み合わせた不均一組織を合金中に創製するという新たな材料設計指針に着目した。具体的には、熱間塑性加工とそれに続く熱処理を組み合わせる簡便なプロセスによって、超硬質な LPSO 相領域、硬質な加工 Mg 領域、軟質な再結晶 Mg 領域という 3 領域からなる不均一 LPSO 型 Mg 合金を創製し、その特異な微細組織がもたらす高温クリープ特性の改善効果と、変形・強化メカニズムを解明することを目的とした。

２．実験方法

2.1　試料作製

本研究では、高純度の Mg、Y、Zn 金属を用いて、Y および Zn 濃度の異なる複数の合金インゴット（Mg-1Zn-2Y、Mg-0.2Zn-0.6Y、単位は at.%）を電気炉にて SF_6、N_2、CO_2 の混合保護雰囲気下で溶製した。得られたインゴットに対し、押出比 10、ラム速度 0.9 mm/s の条件にて、大気中で温度 573 K または 723 K での熱間押出加工を実施し、不均一組織を有する押出材（Ex 材）を作製した。さらに、不均一組織の最適化と力学特性の向上を図るため、Mg-2Y-1Zn 押出材をアルゴン封入ガラス管に真空封入し、673 K から 793 K の範囲で 1 時間の熱処理を施した後、冷水焼入れを行った（HT 材）。

2.2　クリープ試験

高温クリープ特性の評価には、単一レバー式クリープ試験機を用い、一定の真応力下で圧縮クリープ試験を実施した。試験片は 4×4×8 mm^3 の直方体形状とし、圧縮荷重方向は押出方向と平行とした。試験温度は主に実環境を想定した 523 K とし、付加真応力は 60 MPa から 200 MPa の広い応力範囲に設定した。また、クリープ変形における活性化エネルギーを算出・評価するため、一部の条件では 473 K から 573 K の範囲で試験を行い、温度依存性を調査した。

2.3　組織観察

微細組織の観察および定量解析には、光学顕微鏡(OM)、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)、電子後方散乱回折(EBSD)、電子線マイクロアナライザ(EPMA)、透過型電子顕微鏡(TEM)、高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)、エネルギー分散型 X 線分光法(EDS)、および X 線回折(XRD)を用いた。試験片はエメリー紙と粒径 0.1μm のアルミナスラリーを用いた機械研磨後、エタノールと硝酸の混合液およびピクリン酸系の専用腐食液を用いたエッチングを施して観察に供した。

３．研究成果

3.1　熱間塑性加工と熱処理による不均一 LPSO 型 Mg 合金の組織制御

図 1 に、熱間押出材の典型的な微細組織として 723 K および 573 K で熱間押出した Mg-1Zn-2Y 合金および Mg-0.2Zn-0.6Y 合金 Ex 材における光学顕微鏡像を示す。全ての Ex 材において動的再結晶によって形成されたランダムな結晶方位を持つ再結晶 α-Mg 領域(R-α)、強い押出集合組織を維持した加工 α-Mg 領域(W-α)、および繊維状の LPSO 相領域(F-LPSO)の 3 つの異なる領域からなる不均一組織が形成されていることが確認された。図 2 に各領域の

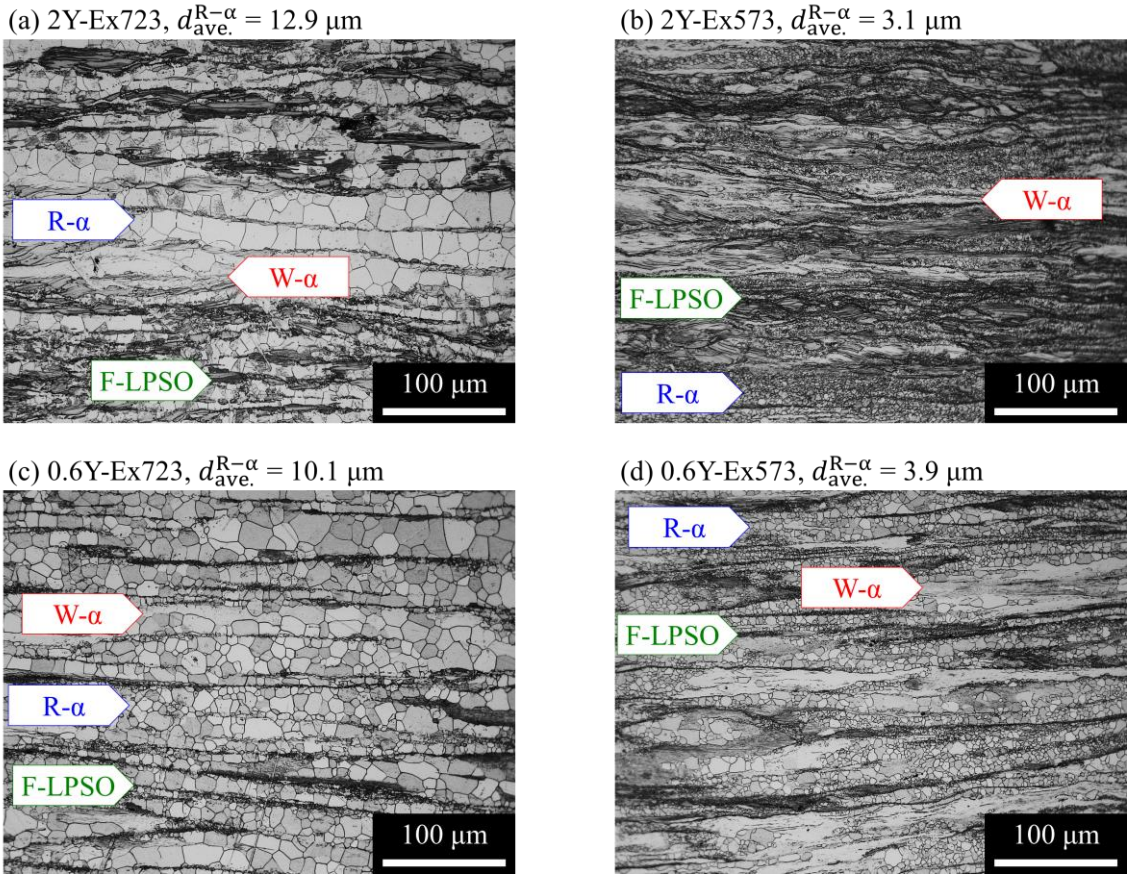


図 1.　各押出成形試料の光学顕微鏡像および R-α 粒子の平均粒径 [3)]

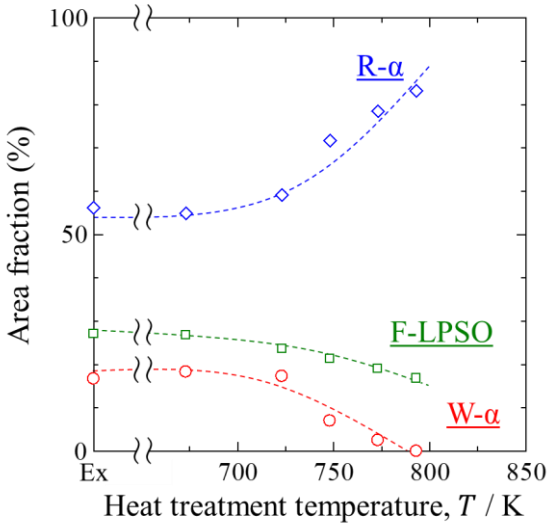


図 2.　R-α、W-α、および F-LPSO 領域の面積分率の熱処理温度依存性 [3)]

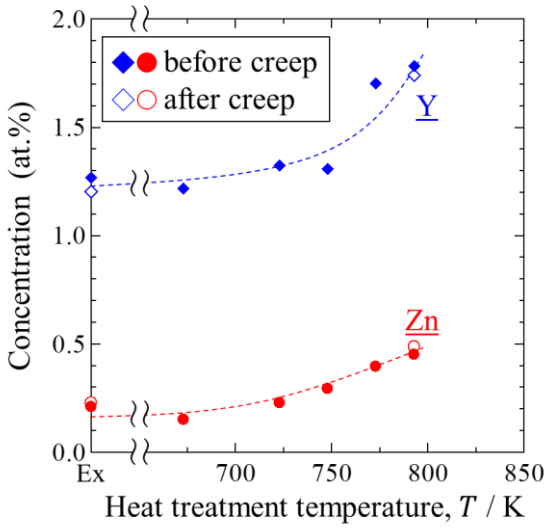


図 3.　R-α 領域における Y および Zn 濃度の熱処理温度依存性 [3)]

面積率の熱処理温度依存性を示す。Ex 材に対して熱処理を施すと、不均一組織を構成する各領域の面積率が変化した。具体的には、熱処理温度の上昇に伴って W-α 領域および F-LPSO 領域の面積率が減少し、対照的に R-α 領域の面積率が増加することが明らかになった。特に 793 K の高温で熱処理した試料においては、W-α 領域はほぼ消失した。さらに、R-α 領域における平均結晶粒径は熱処理温度の上昇に伴って粗大化した。図 3 に EPMA により定量解

析したR-α領域におけるYおよびZn濃度の熱処理温度依存性を示す。EPMAによる定量解析の結果、熱処理温度の上昇に伴いR-α領域内に固溶している溶質原子の濃度は上昇することが示された。

3.2　高温クリープ特性の熱処理温度依存性

作製した不均一組織を持つMg-1Zn-2Y合金Ex材および各HT材に対し、真応力一定の圧縮クリープ試験を行った。典型的な結果として、温度523 K、真応力200 MPaでの圧縮クリープ試験から得られたクリープ速度-ひずみ曲線を図4に示す。押出材の耐クリープ性は熱処理温度に依存し、熱処理温度が高いほど最小クリープ速度が低下し耐クリープ性が向上することが見出された。例として、最も高温である793 Kで熱処理を行ったHT793材においてひずみが0.1に到達するまでの時間は熱処理を施していないEx材と比較して約10倍に達し、優れた耐クリープ性を示した。また、得られた最小クリープ速度の応力依存性を評価した結果、熱処理材は高応力域(200 MPa)においても応力指数nが約5を示し、転位の上昇運動律速によるクリープ変形が支配的であることが確認された。Mg-1Zn-2Y合金押出材および鋳造材において、高応力域において応力指数が約11にまで急増するべき乗則崩壊が生じクリープ抵抗が急激に低下することが知られている。本研究で開発したHT793材ではこのべき乗則崩壊が抑制され、高応力下であっても優れた耐クリープ性を発揮することが実証された。

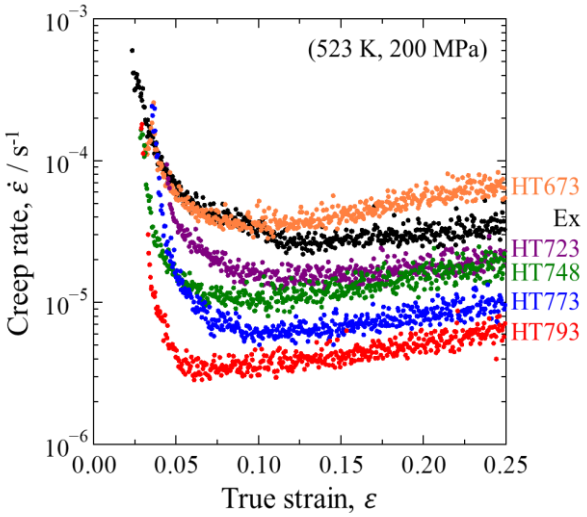


図4.　各種試料のクリープ速度-ひずみ曲線[3)]

優れた耐クリープ性を示すHT793材について、変形前後の微細組織を解析した結果を図5に示す。クリープ変形前は固溶体単相であったR-α領域の結晶粒内に、変形後には底面に沿った微細な板状析出物(Cluster-Arranged Layer：CAL)が多数析出していることが明らかとなった。さらに、クリープ変形後のR-α領域には変形帯であるキンク帯の形成も確認された。熱処理のみを付与した時効処理材（793 Kで1時間保持後、523 Kで2時間保持）では、このCALの析出は観察されなかった。このことから、CALの析出は高温環境下での単純な熱エネルギーによる静的析出ではなく、クリープ変形初期において活動する底面積層欠陥が核生成サイトとして働くことによって引き起こされる動的析出であることが明らかとなった。すなわち、事前の高温熱処理によってR-αマトリックス中の溶質原子濃度が高められたことで変形中に多量のCALが容易に動的析出し、これが転位運動の障害物として機能したことが熱処理による耐クリープ性向上の主要因であると結論される。

3.3　CALの動的析出およびクリープ挙動の濃度依存性

動的析出したCALがクリープ変形挙動に与える影響を明らかにするため、溶質元素濃度が異なる高濃度合金(Mg-1Zn-2Y)および低濃度合金(Mg-0.2Zn-0.6Y)におけるクリープ変形挙動を調査した。図6に573 KにおけるMg-1Zn-2Y合金Ex材およびMg-0.2Zn-0.6Y合金Ex材におけるクリープ挙動を示す。高濃度合金であるMg-1Zn-2Y合金では、遷移クリープから定常クリープへと移行するMg合金として一般的な挙動を示した。対照的に、低濃度合金であるMg-0.2Zn-0.6Y合金では、変形初期にクリープ速度が最小に達した後、定常クリープに移行することなくクリープ速度が徐々に増加し続けるという特異な変形挙動が観察された。これらの変形挙動のメカニズムを解明するために、クリープ変形後の試験片に対してHAADF-STEM/EDS解析を行った結果を図7に示す。どちらの濃度の合金においても、R-α領域内に変形前には存在しなかったCALが動的析出していることが確認された。高濃度であるMg-1Zn-2Y合金ではCALが動的析出した後でも周囲のα-Mg母相中には十分な量の溶質原子が残存していた。一方、低濃度であるMg-0.2Zn-0.6Y合金においてはCALの形成により溶質原子が消費されることで周囲のα-Mg母相中から溶質原子が枯渇することが明らかとなった。一般に、固溶体合金の最小クリープ速度と溶質濃度の間には、べき乗則の関係がある。そのため、低濃度合金では母相における溶質濃度のわずかな変化が固溶強化能の大きな変化を引き起こす。したがって、CAL析出による強化分を上回る固溶強化能の低下が生じたことが、Mg-0.2Zn-0.6Y合金においてクリープ速度の加速の要因であることが明らかになった。

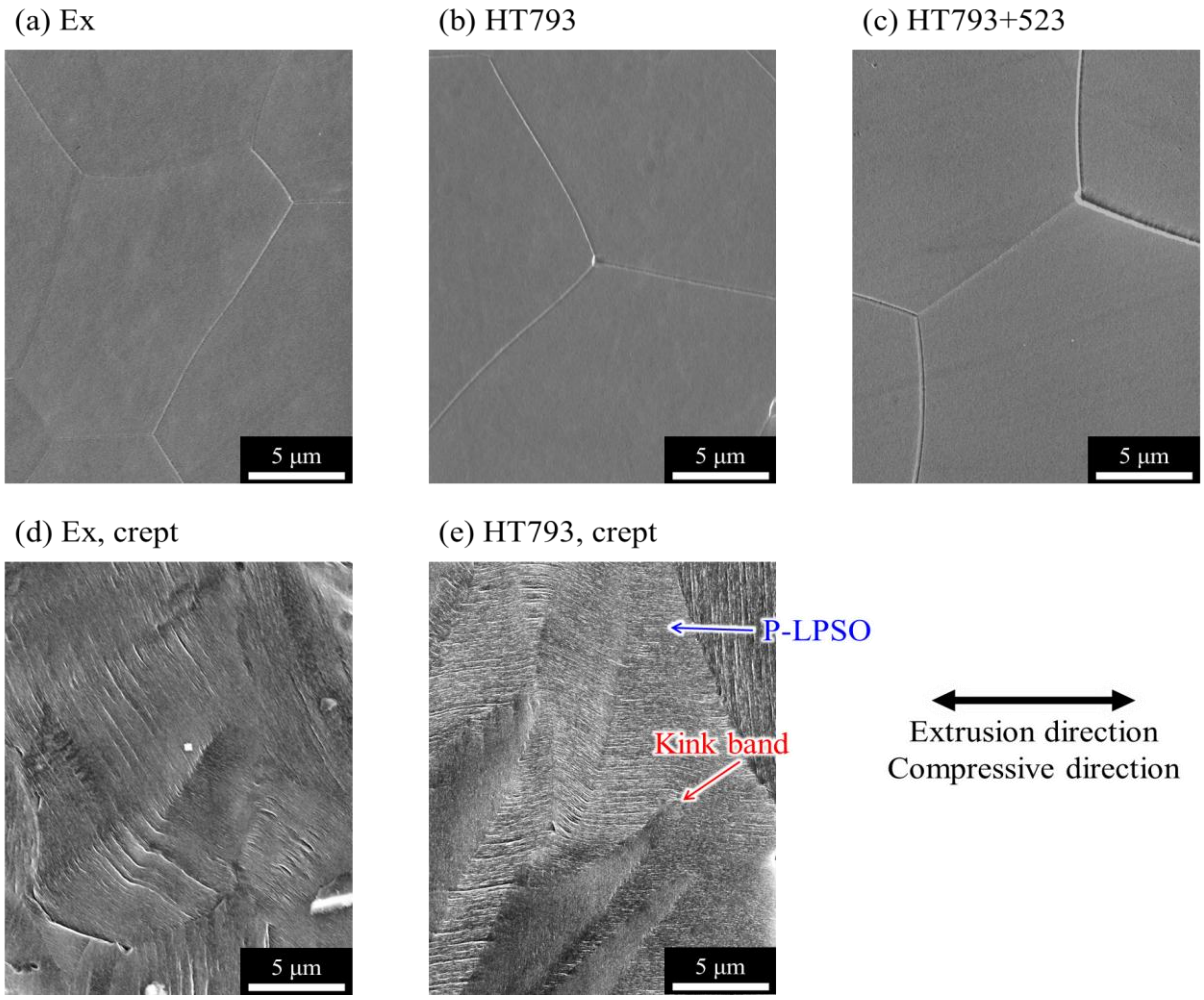


図 5.　(a) Ex、(b) HT793、(c) HT793+523、(d) クリープ発生した Ex、および(e) クリープ発生した HT793 試料の R-α 領域の FE-SEM 画像 [3)]

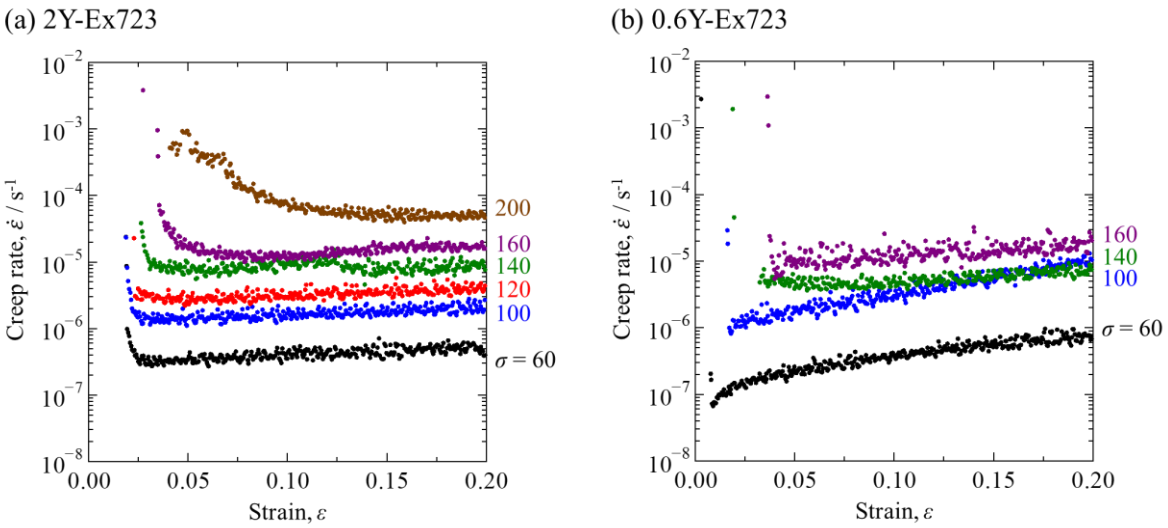


図 6.　(a)Mg-1Zn-2Y 合金および(b)Mg-0.2Zn-0.6Y 合金における 573 K でのクリープ速度-ひずみ曲線 [4)]

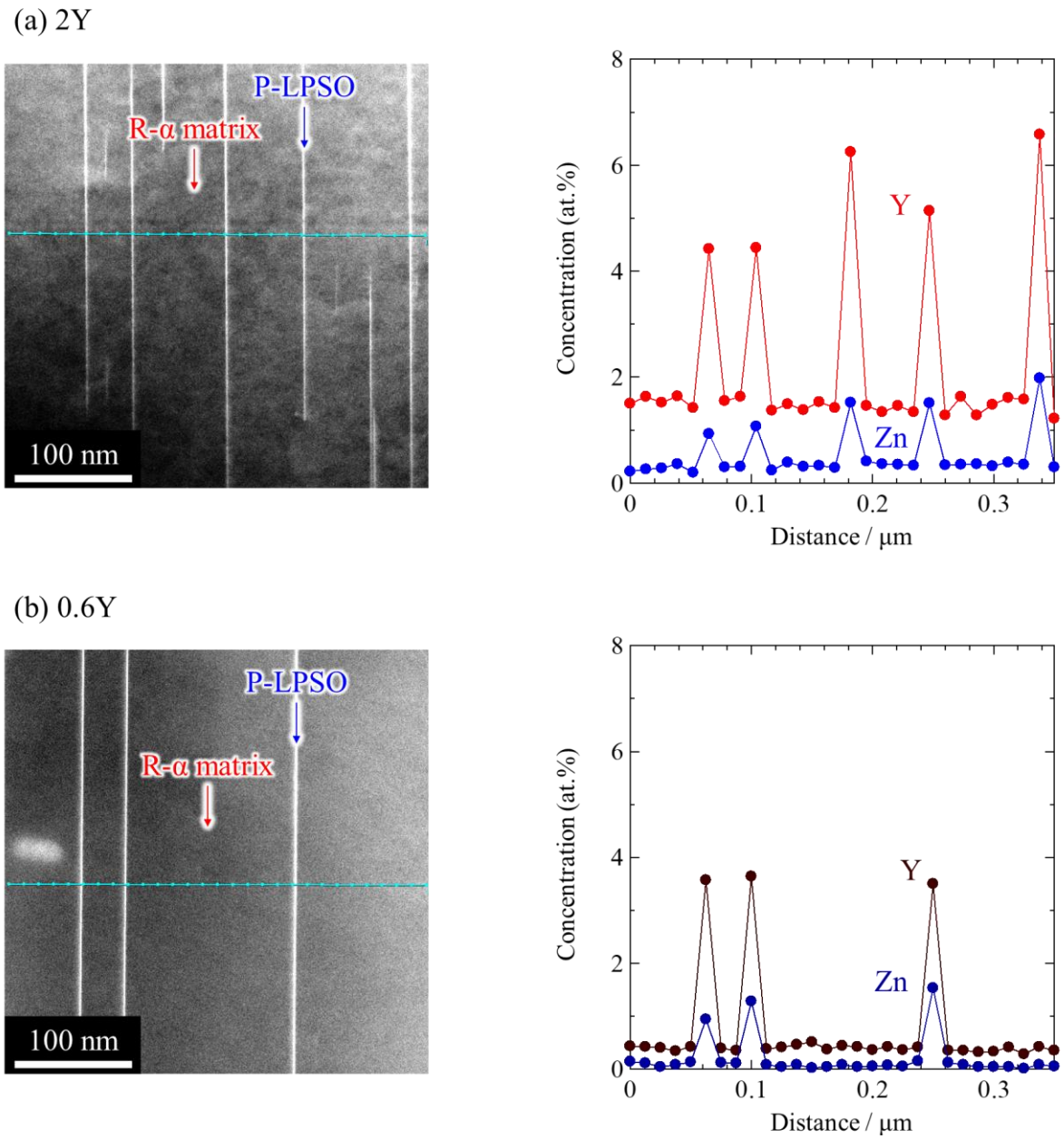


図 7.　60 MPa でのクリープ変形後の Mg-1Zn-2Y 合金および Mg-0.2Zn-0.6Y 合金の HAADF-STEM 画像において、水色のマーカーに沿って得られた定量 EDS 分析結果 [4)]

４．結言

本研究では、熱間塑性加工およびそれに続く熱処理プロセスを用いて LPSO 型 Mg 合金内に力学特性の異なる複数の領域からなる不均一組織を意図的に創製し、その高温クリープ特性と変形メカニズムを評価した。得られた主な知見は以下の通りである。

(1) 熱処理温度の上昇に伴い、不均一組織を構成する R-α 領域の面積率が増加し、W-α 領域および F-LPSO 領域のそれは共に減少した。それに伴い、熱処理温度が上昇するほど R-α 領域内における Y および Zn の溶質濃度が高まることが明らかになった。

(2) 793 K で熱処理を施した HT793 は高応力下においても、べき乗則崩壊を抑制された。また、HT793 は押出材と比較して飛躍的な高温特性の改善が確認された。優れた耐クリープ性の主要因は、熱処理によって溶質原子濃度が高められた R-α 領域において、クリープ変形初期の底面積層欠陥を核として微細な板状析出物(CAL)が動的析出し、これが転位運動の障害物として機能したことによるものである。

(3) CAL の動的析出がクリープ挙動に与える影響は合金の溶質濃度に強く依存する。高濃度合金では CAL 析出後もマトリックスの固溶強化が維持されるのに対し、低濃度合金では析出に伴う溶質枯渇が固溶強化能の低下を招き、クリープの加速を引き起こすことが判明した。

謝　辞

本研究成果は、公益財団法人天田財団一般研究開発助成を受けて行ったものであることを付記して謝意を表します。

参考文献

1) T. Mineta, D. Maruyama, M. Nishimoto, Mater. Today Commun., 52 (2026) 115226

2) T. Mineta, F. Saijo, H. Saijo, Journal of Magnesium and Alloys, 17 (2026) 102020

3) T. Mineta, D. Takahashi, W. Bando, H. Sato, K. Hagihara, M. Yamasaki, Mater. Today Commun., 39 (2024) 108912

4) T. Mineta, W. Bando, S. Nishimoto, N. Tsunekawa, D. Takahashi, H. Sato, K. Hagihara, M. Yamasaki, J. Mater. Res. Technol., 36 (2025) 8492-8502