マグネシウム合金の破壊靱性に関する 問題点とその改善策

染 川 英 俊*

1. はじめに

この度は、図らずも執筆の機会を与えていただき、誠にありがとうございます。数年前に、本誌の「はばたく」に、「使われてこそマグネシウムを目標に」という表題で寄稿させていただきました⁽¹⁾。この目標を少しでも実現するために、ナノからマイクロメートルレベルの階層的な内部組織制御を行い、使用に際して安全で壊れにくいマグネシウム材料の創製に取り組んでいます。本稿では、そのうちの破壊靱性とその改善に関する研究を中心に、紹介させていただきたいと思います。

2. マグネシウム合金の破壊靱性の現状

マグネシウムは実用金属材料の中で最軽量であり、現在、軽量化が求められている携帯用電子機器のボディなどを中心に盛んに適用されている。また、最近の省エネルギー・省資源、さらには京都議定書の発効による二酸化炭素排出量の削減という社会的要請から、鉄道車輛や自動車などの車体軽量化による燃費改善を目的に採用が検討され始めている。一方で、マグネシウム合金の構造部材への適用を考慮した場合、使用に際して素材の安全性や信頼性が要求されることは必須で、なかでも、破壊に対する抵抗力の評価・判断基準とされる破壊靱性は、極めて重要な機械的特性である。図1にASMハンドブックに記載されている一般的な鋳造および展伸マグネシウム合金と商業用アルミニウム合金の比強度(=降伏応力/密度)と破壊靱性値の関係を示す⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。展伸マグネシウム合金は、鋳造合金と比較して、優れた破壊靱性値を示す。鋳造合金の破壊靱性値が低い理由として、鋳造時の欠陥や介在物などの存在が考えられる。一方で、非鉄軽量金属材料の代表格であるアルミニウム合金の報告例と比べた場合、マグネシウム合金の破壊靱性値は半分程度しかなく、破壊靱性の改善は重要な課題であることが分かる。

マグネシウム合金の破壊靱性値が低い要因の一つには、変

図1 鋳造および展伸マグネシウム合金と商業用アルミニウム合金の比強度(=降伏応力/密度)と破壊靱性値の関係⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。

形中に生じる変形双晶が考えられる。マグネシウムの結晶構造は、六方晶であり、室温付近の底面すべり系の臨界せん断応力が、非底面すべり系の1/100倍程度の小さな値をとるため、主すべり系が底面すべりとなる⁽⁵⁾。そのため、塑性変形を継続するには、*c*軸成分のひずみを補足するのに必要な二次すべり系や双晶の活動が必須である。図2に、結晶粒径：約50 μm、破壊靱性値：15~20 MPa・m^{1/2}を有するAZ31 (Mg-3 wt% Al-1 wt% Zn-0.2 wt% Mn)合金の三点曲げ破壊靱性試験後の組織観察例を示す。き裂近傍には、多数のひずみが存在するとともに、結晶粒内に縞状の様相(黒矢印)が確認できる。電子線後方散乱回折(EBSD)を用いた解析結果から、これらの縞模様は、*c*軸に対して引張方向に発現する{10 $\bar{1}$ 2}変形双晶(*c*軸引張双晶とも呼ばれる)である⁽⁶⁾。この変形双晶は、*c*軸を86°回転させ、*c*軸成分のひずみを発現す

* 独立行政法人物質・材料研究機構新構造材料センター研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

Problem and Its Improvement Method for Fracture Toughness in Magnesium Alloys; Hidetoshi Somekawa (Structural Metals Center, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: magnesium, fracture toughness, microstructure, deformation twin, dislocation, texture, precipitate particle

2008年1月11日受理

図2 三点曲げ破壊靱性試験途中で得られる変形組織の例。(図中、黒矢印は変形双晶、白矢印は予き裂、赤矢印はき裂進展をそれぞれ例示)

る重要な機構として知られている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。また、同種類の変形双晶は、引張や圧縮試験の変形初期段階に発現することが報告されている⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾。一方で、双晶を生じる変形は、転位のすべり変形と比べて幾何学的に決まった制限があるため、破壊の起点となりやすい。図中赤矢印で示すように、三点曲げによる破壊靱性試験中に発生するき裂は、変形双晶と母相との界面を進展し、これらの界面で破壊に至ることが多い⁽¹²⁾。そのため、マグネシウム合金の破壊靱性改善には、変形双晶の発生を抑制することがポイントと考えられる。次章からは、マグネシウム合金の破壊靱性値と材料組織学的影響因子に注目した研究結果について紹介する。

3. 材料組織学的影響因子の調査

集合組織(サブミクロンオーダーレベル)、結晶粒径(ミクロンオーダーレベル)、析出粒子の形態(ナノオーダーレベル)など、各階層で異なる内部組織を示すマグネシウム合金の破壊靱性値を調査した。ここでは、これらの材料組織学的因子が破壊靱性値に及ぼす影響について紹介するとともに、破壊の起点となりやすい変形双晶の発生有無や転位活動の種類や役割などを主とした変形組織観察の結果について述べる。

(1) 結晶粒径

結晶粒径4および15 μmを有するAZ31合金押出材の破壊靱性値は、約25および22.5 MPa・m^{1/2}を示し⁽¹³⁾、結晶粒微細化は、マグネシウムの破壊靱性改善に効果的であることが分かる。光学顕微鏡によるき裂近傍の組織観察例を図3((a)結晶粒径4 μm材、(b)結晶粒径15 μm材)に示す。組織観察には、三点曲げ破壊靱性試験中、最大荷重に到達した時に試験停止した試料を用いた。図2に示した粗大粒材の

図3 き裂近傍の変形組織観察例。(a) AZ31 押出材(結晶粒径4 μm)、(b)同押出材(結晶粒径15 μm)

変形様相と同様に、き裂近傍に多数の変形双晶が存在する。透過型電子顕微鏡(TEM)観察およびEBSD測定から、両試料に見られる変形双晶の種類は、図2と同じ{10 $\bar{1}$ 2}変形双晶であった⁽¹³⁾。また、試料の変形量がほぼ同じにもかかわらず、き裂近傍に形成される変形双晶の割合は、微細粒材の方が小さい。これらの結果から、破壊靱性は、変形双晶の発生量に影響を受けることが確認できる。

変形組織観察の結果をもとに、結晶粒の微細化にともない変形双晶の割合が減少した理由について述べる。マグネシウム単結晶の場合、底面に垂直か平行な応力を付加した場合を除いて、底面転位の活動が主要な変形機構である⁽⁸⁾。しかし、多結晶材料の場合、転位活動の様相は変化することが最近の研究で分かってきた。すなわち、マグネシウム合金の微細結晶粒材では、底面転位の活動に加え、非底面転位の活動が粒内で活性化されることが見だされている。これは、粒界においてひずみの連続性を保つために発生するコンパティビリティ応力の発生によることが小池らによって報告されている⁽¹⁴⁾。これらの変形機構に関する詳細は、小池らの解説⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾を参照されたい。図3(a)に示した試料のき裂近傍を、TEMにより観察した結果を図4(a)に示す。底面トレースと平行に現れるのが底面上の転位(白矢印)で、それ以外は非底面転位(黒矢印)である。微細粒マグネシウム合金の破壊靱性試験でも、多数の非底面転位が活動し、室温引張試験の転位運動と同じ傾向を示す⁽¹⁴⁾。

結晶粒が微細である場合、試料に対して結晶粒界体積の占める割合が大きい。マグネシウムは、他の金属材料と比較して大きな粒界拡散係数を示すため⁽¹⁶⁾、粒界すべりを起こす可能性があると考えられる。図3(a)と同試料を用い、あらかじめ収束イオンビーム(FIB)を利用して予き裂近傍にけがき線を入れ、破壊靱性試験を行った。破壊靱性試験で最大荷重に到達した三点曲げ試験片のき裂近傍をSEMにより観察した結果を図4(b)に示す。黒矢印で示すように粒界でけがき線の不一致が観察されることから、室温にかかわらず、粒界すべりの発生が観察できる。室温における粒界すべりは、単軸引張りでも既に確認され、その寄与率は約10%であると報告されている⁽¹⁷⁾。

これらの変形組織観察から、非底面転位の活動と粒界すべりの発生が、マグネシウムの室温塑性変形に必須であるc軸成分のひずみを緩和する役割を果たし、破壊靱性に悪影響を及ぼす変形双晶の発生を抑制したと考えられる。そのため、マグネシウム合金の結晶粒微細化は、高強度化のみならず破壊靱性の改善にも有効な手段であると思われる。

図4 結晶粒径4 μm材のき裂近傍の変形組織観察⁽¹³⁾. (a) TEM 観察(黒矢印は非底面転位, 白矢印は底面転位を例示), (b) SEM 観察(黒矢印は粒界すべりを例示)

(2) 集合組織

展伸マグネシウム合金は、塑性加工時にせん断荷重が作用する方向へ底面が配向しやすい材料である点に注意しなければならない。すなわち、圧延材では底面が圧延面にほぼ平行に、押出材では底面が押出方向に平行になる傾向がある。一方で、底面集合組織を有する材料では、加工方向に平行な引張応力に対してシュミット因子がゼロに近い値となり、降伏応力が上昇し、集合組織強化が起こること知られている。シュミット因子が0.5に近い程、理想せん断すべりを起こすため⁽¹⁸⁾、集合組織を制御することは、機械的特性を改善させる大きな可能性を秘めている。

Equal-Channel-Angular Extrusion (または Pressing) : ECAE (ECAP) 法は、金型中で交差する同じ径の二つの溝孔を通して材料を押出し、曲がり角で材料にせん断変形を与える手法である⁽¹⁹⁾。図5にAZ31合金の押出材と曲がり角90°の金型で作製したECAE材のシュルツ反射法による底面の極点図を示す。押出材は、底面が押出方向に対し平行に分布するのにに対し、ECAE材は、底面の分布が最大せん断すべり方向(45度方向)に存在し、押出材とは異なった集合組織を示す。結晶粒の大きさがほぼ同じ(4~5 μm)であるが、集合組織の異なるAZ31合金の押出材とECAE材を用い、破壊靱性値を調査した。その結果、ECAE材の破壊靱性値は、押出材よりも約1割大きな値を示し、破壊靱性値は集合組織に影響を受けることが分かった⁽²⁰⁾。また、ECAE材の破壊靱性試験後の変形組織観察から、結晶粒微細化に起因した非底面 a 転位の活動は言うまでもなく、非底面 $a+c$ または c 転位の活動により、変形双晶発生の割合が極めて少ないことが分かった⁽²¹⁾。AZ31合金のECAE材のEBSD解析から得られた底面すべりのシュミット因子は、0.34~0.4であった⁽⁸⁾。すなわち、底面すべり方向と最大せん断すべり方向を揃えることは、底面転位の活動の活性化と c 成分を有する非底面転位の活動を可能とし、その結果、変形双晶の発生を抑制すると考えられる。また、向井らは、ECAE材の室温引張試験を行い、その破断伸びが従来材の2倍以上であることを示した点は、本実験結果の良い裏付けとなる結果である⁽²²⁾。以上のことから、マグネシウムの底面方位の配向を

図5 シュルツ反射法による底面極点図⁽²⁰⁾. (a) 押出材, (b) ECAE材

制御することは、延性や破壊靱性の機械的特性の改善に重要な役割を果たすことを示唆している。

(3) 析出粒子の形態

金属材料の高強度化は、転位の活動に対する抵抗を増大させることにより実現されることから、非整合粒子の分散はよく用いられる強化手法である。しかし、析出粒子を分散強化材として用いた場合、析出粒子の大きさ、形態、体積率など種々の因子が機械的特性に影響を及ぼす。ここで、析出粒子の形態には、球状、針状や板状などが存在する。マグネシウムの室温の転位運動は底面転位が支配的であるため、底面に対してどのような形態を示す析出粒子の分散が有効であるかを知することは重要である。

ZK60(Mg-6 wt%Zn-0.5 wt%Zr)合金を使用し、押出加工と熱処理を組合せ、結晶粒径と集合組織ならびに析出粒子の体積率がほぼ同じであるが、析出粒子の形態は異なる試料を作製し、破壊靱性値を調査した⁽²³⁾。その結果、球状析出粒子材の破壊靱性値は、針状析出粒子材よりも優れた値を示した。破壊靱性試験後、TEMによるき裂近傍の組織観察例を図6((a)球状析出粒子材, (b)針状析出粒子材)に示す。析出粒子の形態に関係なく転位運動を阻害するが、球状析出粒子の近傍では転位網の形成が確認できる。そのため、破壊靱性値の違いは、転位の固着量に起因すると考えられる。転位運動の阻害による強化は、オロワン機構を用いることによって説明が可能である。Nieは、底面に存在する種々の析出粒子形態を考慮したオロワン機構の式を提案している⁽²⁴⁾。

$$\text{球状析出粒子: } \Delta\tau = \frac{Gb}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \left(\frac{0.779}{V_f} - 0.785 \right) d \ln \frac{0.785d}{b} \quad (1)$$

$$\text{針状析出粒子: } \Delta\tau = \frac{Gb}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \left(\frac{0.953}{V_f} - 1 \right) d \ln \frac{d}{b} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta\tau$ はオロワン強化によるせん断応力増分、 G は剛性率、 b はバーガースベクトル、 ν はポアソン比、 V_f は粒子体積率、 d は析出粒子径である。式(1)-(2)ならびに材料因子を用い、破壊靱性値の増加率と析出粒子径との関係を図7に示す。オロワン機構の式(1)-(2)から求めた球状析出粒子の破壊靱性値の増加率は、針状析出粒子より大きな値を示し、実際の破壊靱性試験の結果と一致することが確認できる。また図7から、粒子径が微細であるほど、破壊靱性の

図6 き裂近傍のTEM変形組織観察⁽²³⁾。(a)球状析出粒子材、(b)針状析出粒子材

図7 オロワン機構：式(1)–(2)を用いた破壊靱性値の増加率と析出粒子径の関係⁽²³⁾。

改善に効果があることが分かる。これは、析出粒子の体積率を一定とした場合、粒子間隔は狭くなり、より多くの転位運動を阻害することが可能となるためである。一方、粗大な粒子も、転位活動を阻害するものの、粒子割れなどを生じディンプル形成の核となりやすいことも知られている⁽²⁵⁾。以上の結果から、球状で微細な析出粒子の分散は、マグネシウム合金の破壊靱性改善に効果的であると考えられる。

4. 最 後 に

マグネシウム合金の破壊靱性値に影響を及ぼすと考えられる様々な材料組織学的因子を調査するとともに、その変形組織解析を行い、破壊靱性改善のための手がかりを模索した。これらの結果をもとに、ZK60合金を200℃前後で押出加工を施し、結晶粒径：約3μmでナノオーダーの球状析出粒子分散を示す試料を創製した。結晶粒微細化と微細球状粒子分散の複合効果に起因し、同試料の破壊靱性値は、従来展伸マグネシウム合金の50%以上高い値を示したことは非常に興味深い⁽²⁶⁾。その一方で、展伸マグネシウム合金の場合、試料採取方向により破壊靱性値が異なり、大きな異方性を示すなどの問題もある⁽²⁷⁾。その他、実用化に向けて、低疲労寿命や耐食性の悪さなど、まだまだ克服すべき点が多いのも現状である。これらの問題点を少しでも克服し、多くのマグネシウムが広く使われることを切望しながら今後も研究に勤しみたいと思う。

最後になりますが、本研究を遂行するにあたり、ご指導・ご鞭撻を頂戴いただきました物質・材料研究機構 新構造材料センター 向井敏司グループリーダー、津崎兼彰センター長、(旧)エコマテリアル研究センター 原田幸明センター長、また、TEMならびにEBSDを用いた組織解析において多数のご助言をいただきましたシンアロック博士、出村雅彦博士に謝意を表します。また、お世話になった皆様に感謝申し上げます。

文 献

- (1) 染川英俊：まてりあ, **44**(2005), 1007.
- (2) ASM Specialty Handbook, Magnesium and magnesium alloys, Materials Park, OH, ASM International, (1999).
- (3) ASM Specialty Handbook, Aluminum and aluminum alloys, Materials Park, OH, ASM International, (1993).
- (4) ASM Metals Handbook, no. 2, Properties and selection: Non-ferrous alloys and Special-Purpose Materials, Materials Park, OH, ASM International, (1990).
- (5) H. Yoshinaga and R. Horiuchi: Mater. Trans., JIM, **4**(1963), 134-141.
- (6) 吉永日出男：金属物理, **10**(1964), 91-100.
- (7) R. E. Reed-Hill and W. D. Robertson: Acta Metall., **5**(1957), 717-727.
- (8) H. Yoshinaga and R. Horiuchi: Mater. Trans., JIM, **4**(1963), 1-8.
- (9) M. R. Barnnet, Z. Keshavarz, A. G. Beer and D. Atwell: Acta Mater., **52**(2004), 5093-5103.
- (10) J. Koike: Metall. Mater. Trans., **36A**(2005), 1689-1696.
- (11) R. E. Reed-Hill and W. D. Robertson: Acta Metall., **5**(1957), 728-737.
- (12) H. Somekawa, A. Singh and T. Mukai: submitted.
- (13) H. Somekawa, H. S. Kim, A. Singh and T. Mukai: J. Mater. Res., **22**(2007), 2598-2607.
- (14) J. Koike, T. Kobayashi, T. Mukai, H. Watanabe, M. Suzuki, K. Maruyama and K. Higashi: Acta Mater., **51**(2003), 2055-2065.
- (15) 小池淳一, 宮村剛夫：軽金属, **54**(2004), 460-464.
- (16) H. J. Frost and M. F. Ashby: Deformation-mechanism Map, Pergamon Press, Oxford, (1982) p.44.
- (17) J. Koike, R. Ohya, T. Kobayashi, M. Suzuki and K. Maruyama: Mater. Trans., **44**(2003), 445-451.
- (18) 幸田成康：金属物理学序論, コロナ社, (1973).
- (19) R. Z. Valiev and T. G. Langdon: Prog. Mater. Sci., **51**(2006), 881-981.
- (20) H. Somekawa and T. Mukai: Scripta Mater., **54**(2006), 633-638.
- (21) H. Somekawa, A. Singh and T. Mukai: Philo. Mag. Lett., **86**(2006), 195-204.
- (22) T. Mukai, M. Yamanoi, H. Watanabe and K. Higashi: Scripta Mater., **45**(2001), 89-94.
- (23) H. Somekawa, A. Singh and T. Mukai: J. Mater. Res., **22**(2007), 965-973.
- (24) J. F. Nie: Scripta Mater., **48**(2003), 1009-1015.
- (25) G. T. Hahn and A. R. Rosenfield: Metall. Trans., **6A**(1975), 653-668.
- (26) H. Somekawa, A. Singh and T. Mukai: Mater. Trans., **48**(2007), 1422-1426.
- (27) H. Somekawa and T. Mukai: Scripta Mater., **53**(2005), 541-545.

染川英俊

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2003年4月 日本学術振興会特別研究員
 2004年3月 大阪府立大学大学院工学研究科博士後
 期課程修了
 2004年4月 現職
 専門分野：材料プロセス 高温変形 破壊
 マグネシウムなどの非鉄軽金属材料の機械的特性調
 査やその微細組織観察などの研究に従事しています。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★