

マグネシウム合金の塑性加工におけるキンク変形機構の 解明とその応用

熊本大学 工学部 材料・応用化学科
教授 山崎 倫昭

(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016037)

キーワード：マグネシウム合金，長周期積層構造，キンク変形

1. 研究の目的と背景

1・1 マグネシウム合金の難加工性

省エネルギー社会構築が望まれるなか、輸送機器用の軽量高強度金属材料の開発が急務となっている。マグネシウム (Mg) 合金はその軽量性から有力な次世代の軽量素材候補として挙げられている。また、近年では、Mg 合金の高い生体吸収性を利用した生体吸収性 Mg 合金ステントの開発といった新たな応用分野の開拓も進んでる。しかしながら、いずれの分野においても実用化を進める上で、Mg 合金は、絶対値としての強度が低く、hcp 金属であるがゆえに加工性がきわめて低いといった解決すべき課題を持っている。

1・2 高強度高延性 LPSO 型マグネシウム合金

上述の状況において、長周期積層構造相 (LPSO 相) という極めて特異な結晶構造を強化相とする高強度 Mg 合金が 2000 年代前半に急冷粉末冶金法や鋳造押出加工法により開発され、国内外から大きな注目を集めている^[1-7]。LPSO 相とは、例えば 18R 型 $Mg_{12}ZnY$ 相の場合、hcp-Mg を基本構造としてその底面積層が $ABABCACACABCBCBCAB$ となっており、下線部に示される層が局所的に fcc 構造をとるとともに、その fcc 層を挟んだ 4 層に溶質元素が $L1_2$ 型クラスタを形成しながら濃化した特異相である。hcp 構造の底面に沿って溶質元素がクラスタを形成していることから、非底面 γ の活動が起こり難く、底面 $\langle a \rangle$ のみのみが室温では優先的に活動する。言い換えると、hcp-Mg 金属の結晶塑性異方性を更に強くした相である。この LPSO 相を α -Mg 母相中に効果的に分散させることで繊維状集合組織形成による高強度化が達成されることから、LPSO 型 Mg 合金展伸材は、新しい高強度高耐熱 Mg 合金として注目されている。しかしながら、この LPSO 相の結晶塑性異方性の強さが延性発現の妨げになってしまっており、輸送機器部材としての応用を検討する際の長尺押出部材の加工加工性向上、および生体吸収性ステント部材としての延性向上を図るにあたり、LPSO 相そのものの延性発現に関する基礎的知見を得る必要性がでてきた。

1・3 キンク変形

上述の通り LPSO 相は、その特異な結晶構造に起因して Mg 金属によく見られる双晶変形を起こさず、また、 γ

系も底面 γ に限定されている。その結果、底面 γ の活動によってのみ引き起こされる『キンク変形』がその塑性ひずみ緩和機構として効果的に生じていることが明らかになってきた。図 1 に Mg-Zn-Y 合金中に見られるキンク変形組織を示す^[4, 8]。このキンク変形は異方性の強い塑性加工性を有する材料、例えば hcp 構造を有する金属の単結晶や層状構造をもつセラミクスなどにおいて古くから知られてきた現象であるが、金属材料においては極めて稀な変形機構であるためその詳細はほとんど知られていない。そこで本研究では、強い結晶塑性異方性をもつ素材の延性発現の糸口となり得るキンク変形の機構を解明するとともに、塑性異方性を利用した延性付与技術の確立を目指すことを着想した。

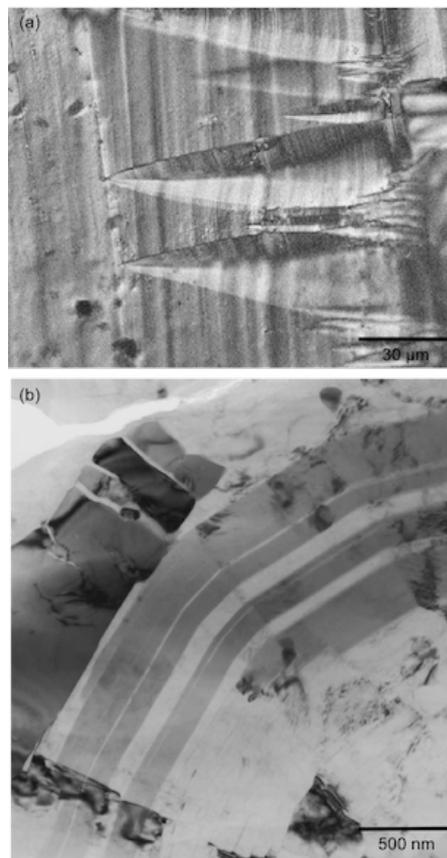


図 1 Mg-Zn-Y 合金中に見られるくさび形キンク (上図^[8]) と回転型キンク (下図^[4])。

2. 実験方法

2・1 一方向凝固 LPSO 単相 Mg 合金の作製

本研究では 18R-LPSO 相の体積分率がほぼ 100%である $Mg_{85}Zn_6Y_9$ (at.%) 合金を母合金とした。純 Mg (99.99 wt.%), 純 Zn (99.9 wt.%), 純 Y (99.99 wt.%) を所定の合金成分になるように秤量したのち、高周波誘導溶解炉を用いて重力 casting により母合金を得た。母合金をブリッジマン炉により再溶解し、炉の引き上げ速度は 0.5 mm/min で再凝固させることで一方向凝固 (DS) 材を得た。

2・2 LPSO 単相単結晶試験片の作製

室温曲げ変形用の薄板状の単結晶試験片を $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 合金 DS 材から切り出した。LPSO 相の $\langle 000, 18 \rangle$ 方向が薄板状の単結晶試験片の厚さ方向に平行となるように切り出し、最終的な試験片の寸法は、厚さ 70 μm , 一辺の長さ 1 mm の板状とした。

2・3 室温曲げ変形によるキンクの導入

作製した板状試験片に室温において曲げ変形を与えた。本研究では板状の試験片を円柱状の治具に押し付けることで曲げ変形を与えた。板状の試験片を直径 0.5 mm のステンレス鋼製ワイヤーの上に固定し、インジウム金属を圧力媒体として静水圧をかけて試験片全体を均一に押し付けた。その際に曲げによる圧縮・引張応力が LPSO 相の $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ に平行になる $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 曲げと、 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ に平行になる $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 曲げの 2 種類を行なった。曲げによる最大ひずみは試験片の厚さと曲げ半径から求めることができ、本研究で用いた条件では最大ひずみは 0.12 であった。図 2 に曲げ試験方向を示す。

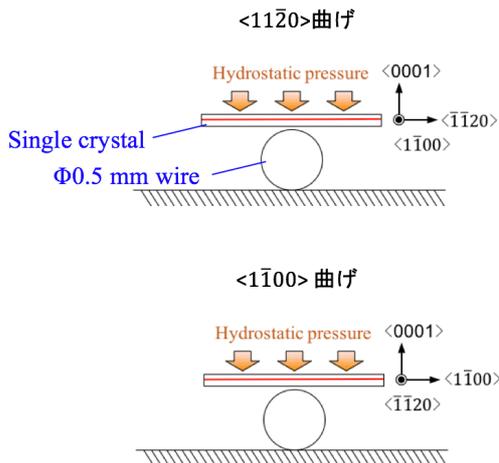


図2 LPSO 単結晶試験片の結晶方位と曲げ方向の関係

2・4 キンク変形組織の観察

走査型電子顕微鏡 (SEM: JEOL JSM-7001F) を用いて、加速電圧 15 kV で変形組織を観察した。観察用試験片の表面は断面試料作製装置 (JEOL IB-19520CP) を用いて Ar イオンビームにより研磨した。変形組織の結晶方位解析は電

子線後方散乱 (EBSD) 法によって行なった。18R-LPSO の空間群は基本 6 層ブロックの積み上げ方の違いにより $C2/m$, $P3_112$, もしくは $P3_212$ となることが明らかにされているが、本研究では溶質元素濃化層における Zn と Y の原子配列を省略し、全て Mg 原子で 18R 構造が形成されているとし、空間群には $R\bar{3}m$ を選択して EBSD 測定を行った。

透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM-2100F) を用いて、加速電圧 200 kV で変形組織と転位を観察した。TEM 観察用試験片は FIB 加工機 (FEI Versa-3D) を用いて作製した。

3. 研究成果

報告者はこれまでにキンク変形の幾何学的特徴を格子回転軸で分類する方法を提唱してきた。 $Mg_{89}Zn_4Y_7$ 合金押出材中に観察されるキンク変形の EBSD 測定を行い、粒内方位回転軸 (IGMA) 解析によりキンク界面での格子回転軸とその変形の素過程がどのような迂り変形によるものであるかの推定を行った。その結果、図 3 および表 1 に示されるような主に 3 種類のキンク、 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 回転軸キンク、 $\langle uv\bar{t}0 \rangle$ 回転軸キンク、 $\langle 0001 \rangle$ 回転軸キンクに分類されることがわかりつつあった。

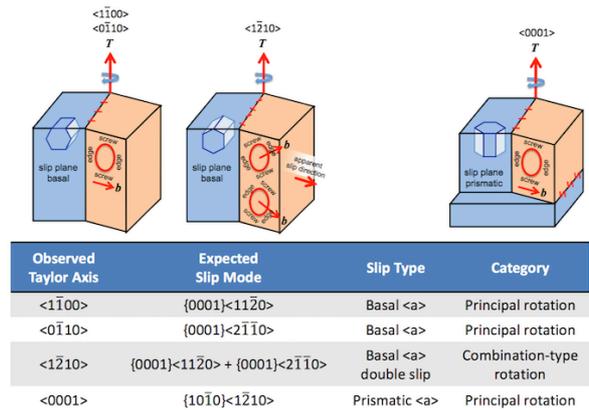


図3 Mg-Zn-Y 系 LPSO 相中に形成されるキンクの模式図と IGMA 解析から予測される各キンク変形における迂り系^[9]。

また、これら 3 種類のキンクは IGMA 解析からそれぞれ、底面 $\langle a \rangle$ 迂り、底面 $\langle a \rangle$ 多重迂り、柱面 $\langle a \rangle$ 迂りが素過程となっていることが推測されていた^[9]。しかしながら、これまでに実際にキンク界面における転位観察は行われておらず、実際の素過程は不明のままであった。

そこで本研究では、 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 合金 LPSO 単相単結晶の室温曲げ変形材の SEM-EBSD 観察及び TEM 観察することで形成されるキンクの格子回転軸の同定を行うとともに、 $g \cdot b$ 解析による転位種の同定も行うことで、キンク変形の素過程を調査した。

$Mg_{85}Zn_6Y_9$ 合金 LPSO 単相単結晶の $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 室温曲げ変形試験の結果、 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 回転型、 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 回転型、および $\langle uv\bar{t}0 \rangle$ 回転型のキンク界面が形成されることが明らかになった。そこで、底面 $\langle a \rangle$ 転位の単一迂りにより形成され

ることが指摘されている $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 回転型のキンク界面を対象として、格子回転軸に平行な方向から転位観察を行うことで、低角度のキンク界面の構造と界面近傍の転位分布を調査した^[10]。

図 4(a)は室温において $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 方向へ曲げ変形を与えた板状単結晶の断面の二次電子像である。曲げによる圧縮・引張応力は $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 方向にかかる。曲げ変形の後に断面を平滑に研磨して観察を行ったため、観察面にキンク界面のコントラストは見られないが、最も強く圧縮応力がかかる試験片の内側の側面には、白色の矢印で示す位置にキンク変形による隆起が多数観察された。同じ領域をSEM-EBSDを用いて観察して得られたIQ (Image Quality)マップを図4(b)に示す。IQ値が低く暗くなった線状のコントラストがキンク界面に対応する。楔状や楔が2つ合わさったようなくちばし状のキンク変形帯が最も強く圧縮応力がかかる試験片の内側側から圧縮・引張応力中立面へ向かって形成されていたが、その形成は圧縮応力場に限られる傾向を示した。この領域の結晶方位解析から得られたIPF (Inverse Pole Figure)マップを図4(c)に示す。

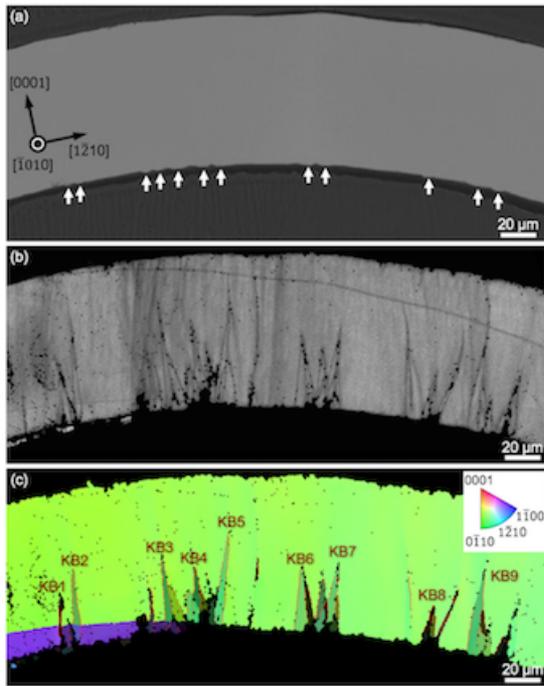


図 4 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 方向へ曲げ変形を与えた板状 LPSO 単結晶の断面の二次電子像と IQ マップ, IPF マップ。

IPF マップ中に赤色で示した 10° から 50° の粒内方位差を持つ領域が形成されたキンク界面と一致したことから、キンク界面で格子回転が生じていることがわかった。図 4(c)中に示された KB1 から KB9 の 9 つのキンク界面の粒内方位差軸 (intragranular misorientation axis: IGMA) 分布図を図 5 に示す。 $[1\bar{2}10]$ 方向へ曲げ変形を与える場合、曲げによるせん断は $[1\bar{2}10]$ に平行にかかり、 $\langle a \rangle$ の 3 つの

バリエントのうち、 $b = \frac{1}{3} \langle 1\bar{2}10 \rangle$ のバーガースペクトルをもつ底面転位のみが活動すると予測されていたが、 $[1\bar{2}10]$ 曲げ変形後の試験片断面には、KB9 のように $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ で回転するキンク界面や、KB2 のように $\langle 0\bar{1}10 \rangle / \langle 1\bar{1}00 \rangle$ と $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ の中間の軸で回転するキンク界面が形成されていた。またこれらの異なる回転軸を有するキンク界面は、曲げ試験片の内側の側面に沿って隣り合って形成されていた。上記のように様々な回転軸を有するキンク界面が形成されていたが、室温で形成されたキンク界面の格子回転軸はいずれも $\langle uvw0 \rangle$ となる基本ステレオ三角形の円弧上に回転軸を有すること、すなわち底面 $\langle a \rangle$ 転位の活動による格子回転であることがわかった。

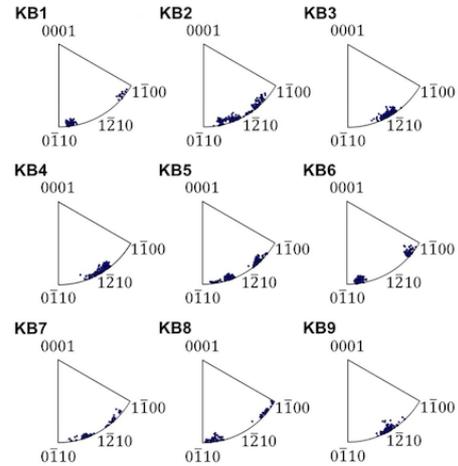


図 5 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 曲げ変形材中に形成されたキンク界面の格子回転軸分布。

続いて $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 回転型および $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 回転型キンク界面のTEM観察結果および $g \cdot b$ 解析結果を示す。図6は $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 回転型キンク界面近傍の $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 電子線入射TEM像である。

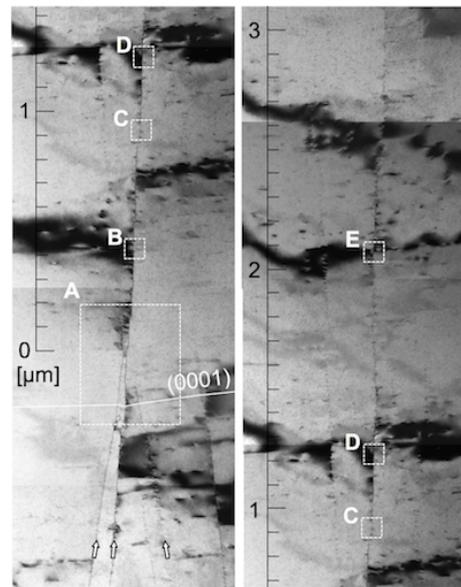


図 6 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 回転型キンク界面近傍の $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 電子線入射TEM像。

図中に示す領域 B, C, D, E について $g \cdot b$ 解析を行った結果を図 7 に示す。キंक界面には $\langle a \rangle$ 成分からなるドット状のコントラストが観察され、 $\langle c \rangle$ 成分は観察されなかったことから、これらキंक界面は底面 $\langle a \rangle$ 転位列、すなわち GN (geometrically necessary) 転位列^[11]であることが示唆された。

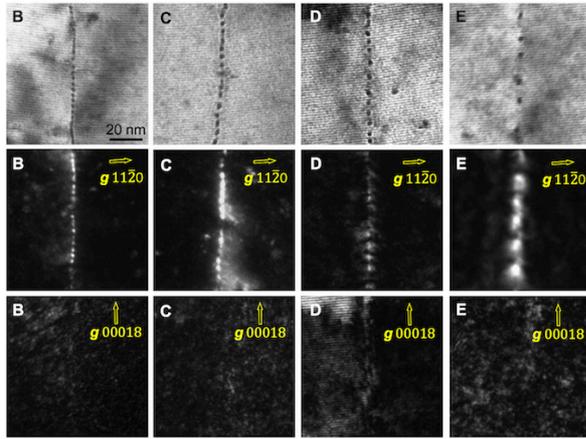


図 7 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 回転型キंक界面の明視野像および暗視野像。電子線入射方向は $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 。

次に $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 回転型キंक界面近傍の $\langle 0001 \rangle$ 電子線入射 TEM 観察および $g \cdot b$ 解析の結果を示す。

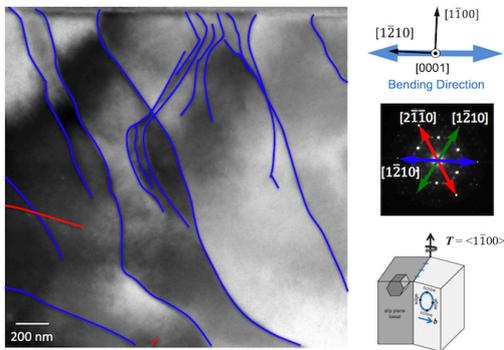


図 8 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 回転型キंक界面の TEM 像と $g \cdot b$ 解析結果。電子線入射方向は $\langle 0001 \rangle$ 。

$g \cdot b$ 解析により $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 回転型キंक界面近傍では、一種類のバーガスベクトルを有する転位（この場合、 $b = \langle 1\bar{2}10 \rangle$ ）が主に観察された。これは $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 電子線入射 TEM 観察結果と良く一致しており、 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 回転型キंकは一種類の底面 $\langle a \rangle$ 転位から形成されることが明らかとなった。

次に、 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 回転型キंक界面の $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 電子線入射の観察結果を図 9 示す。キंक界面には $\langle a \rangle$ 成分からなる短な線状のコントラストが周期的に配列している様子が観察され、 $\langle c \rangle$ 成分は観察されなかった。この転位列もまた、底面 $\langle a \rangle$ 転位からなる GN 転位列であることが考えられる。

図 10 には $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 回転型キंक界面近傍の $\langle 0001 \rangle$ 電子線入射の観察結果を示す。 $g \cdot b$ 解析により $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 回転型キ

ンク界面近傍では、複数種類のバーガスベクトルを有する転位が観察され、 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 回転型キंक界面近傍の転位種の分布と大きく異なることが明らかとなった。これは、 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 回転型キंकが底面 $\langle a \rangle$ 転位の多重りから形成されているという SEM-EBSD における IGMA 解析結果に基づく仮説を支持する結果である。

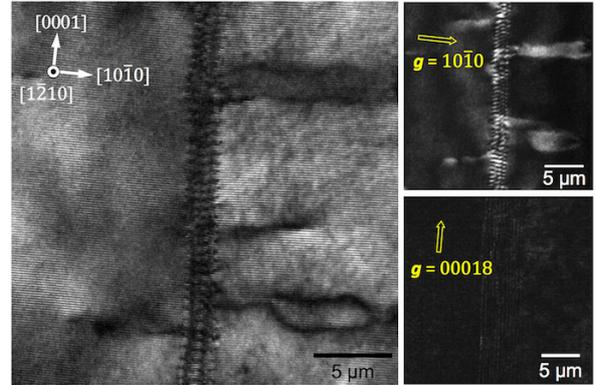


図 9 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 回転型キंक界面の明視野像および暗視野像。電子線入射方向は $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 。

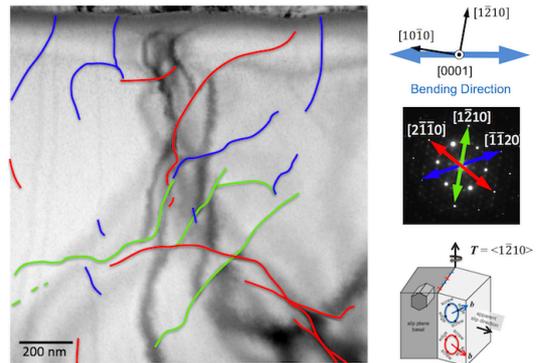


図 10 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 回転型キंक界面の TEM 像と $g \cdot b$ 解析結果。電子線入射方向は $\langle 0001 \rangle$ 。

以上の結果から、LPSO 型 Mg 合金に形成されるキंक界面はその回転角度が小さい場合には底面 $\langle a \rangle$ 転位の GN 転位列として表現できることが明らかとなった。SEM-EBSD の結果からは、 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 回転軸キंक、 $\langle uvw0 \rangle$ 回転軸キंक、 $\langle 0001 \rangle$ 回転軸キंकの 3 種類の存在が示唆されたが、前二者についてはそのキंक界面の特徴を底面 $\langle a \rangle$ 転位の NG 化であるということができるとであろう。今後は $\langle 0001 \rangle$ 回転軸キंकの界面における転位種および転位配置の解明が期待される。

4. 結び

金属材料では極めて特異な変形であるキंक変形の機構を解明することを目的として Mg-Zn-Y 合金中に見られる $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 回転型および $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 回転型キंक界面の透過電子顕微鏡観察を行うことにより、その界面が底面 $\langle a \rangle$ 転位の GN 転位列であることを明らかにした。キंक変形に

よる格子回転は、双晶変形における回転角度の限定された格子回転とは異なり、任意の角度で回転が可能であるが、本研究はその理由を説明するものである。

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団一般研究開発助成(塑性加工分野, AF-2016037)の支援を頂き実施されたことをここに記し、関係諸氏に厚く御礼申し上げます。DS 材作製をご担当頂き、そして塑性変形挙動解明に関する有益なご助言をいただきました大阪大学の萩原幸司准教授に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, T. Masumoto, Rapidly solidified powder metallurgy $Mg_{97}Zn_1Y_2$ alloys with excellent tensile yield strength above 600 MPa, *Mater. Trans.* 42 (2001) 1172-1176.
- 2) E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, Long-period ordered structure in a high-strength nanocrystalline Mg-1 at% Zn-2 at% Y alloy studied by atomic resolution Z-contrast STEM, *Acta Mater.* 50 (2002) 3845-3857.
- 3) M. Yamasaki, T. Anan, S. Yoshimoto, Y. Kawamura, Mechanical properties of warm-extruded Mg-Zn-Gd alloy with coherent 14H long period stacking ordered structure precipitate, *Scr. Mater* 53 (2005) 799-803.
- 4) S. Yoshimoto, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Microstructure and mechanical properties of extruded Mg-Zn-Y alloys with 14H long-period ordered structure, *Mater. Trans.* 47 (2006) 959-965.
- 5) Y. Kawamura, M. Yamasaki, Formation and mechanical properties of $Mg_{97}Zn_1RE_2$ alloys with long period stacking ordered structure, *Mater. Trans.* 48 (2007) 2986-2992.
- 6) K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H.Y. Yasuda, Y. Umakoshi, Effect of long-period stacking ordered phase on mechanical properties of $Mg_{97}Zn_1Y_2$ extruded alloy, *Acta Mater.* 58 (2010) 6282-6293.
- 7) M. Yamasaki, K. Hashimoto, K. Hagihara, Y. Kawamura, Effect of multimodal microstructure evolution on mechanical properties of Mg-Zn-Y extruded alloy, *Acta Mater.* 59 (2011) 3646-3658.
- 8) K. Hagihara, N. Yokotani, Y. Umakoshi, Plastic deformation behavior of Mg₁₂YZn with 18R long-period stacking ordered structure, *Intermetallics* 18 (2010) 267-276.
- 9) M. Yamasaki, K. Hagihara, S. Inoue, J.P. Hadorn, K. Kawamura, Crystallographic classification of kink bands in an extruded Mg-Zn-Y alloy using intragranular misorientation axis analysis, *Acta Mater.* 61 (2013) 2065-2076.
- 10) T. Matsumoto, M. Yamasaki, K. Hagihara, Y. Kawamura, Configuration of dislocations in low-angle kink boundaries formed in a single crystalline long-period stacking ordered Mg-Zn-Y alloy, *Acta Mater.* 151 (2018) 112-124.
- 11) J.M. Burgers, Geometrical considerations concerning the structural irregularities to be assumed in a crystal, *Proc. Phys. Soc.* 52 (1) (1940) 23-33.