

長周期積層構造型 マグネシウム合金のキンク変形

NIMS 徳澄 翼
JX金属 福島 碧
九州大学 山崎重人, 光原昌寿
高専機構 中島英治

【謝辞】

本研究は、公益財団法人軽金属奨学会および科研費・新学術領域研究「ミルフィーユ構造の材料科学(JP18H05481)」の支援により行われた。実験に用いた試料は同領域・総括班(JP18H05475)より提供を受けた。また、本研究の遂行にあたり、東京工業大学の藤居俊之先生、稲邑朋也先生、大阪大学の垂水竜一先生、京都大学のKarel Svadlenka先生、神戸大学の長谷部忠司先生より数々の有益な助言をいただいたことを明記し、謝意を表す。



航空機等の輸送機器は軽量化が求められている

Mg合金の特徴

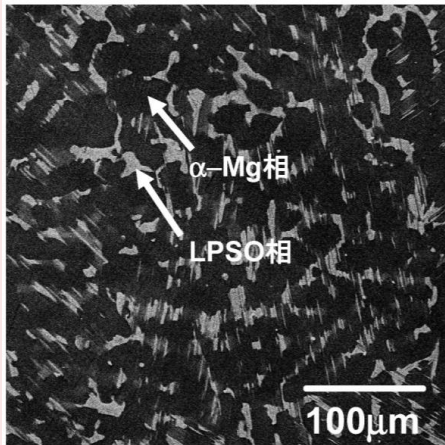
◎実用金属の中で最も密度が小さい

×発火温度が低く消火が困難

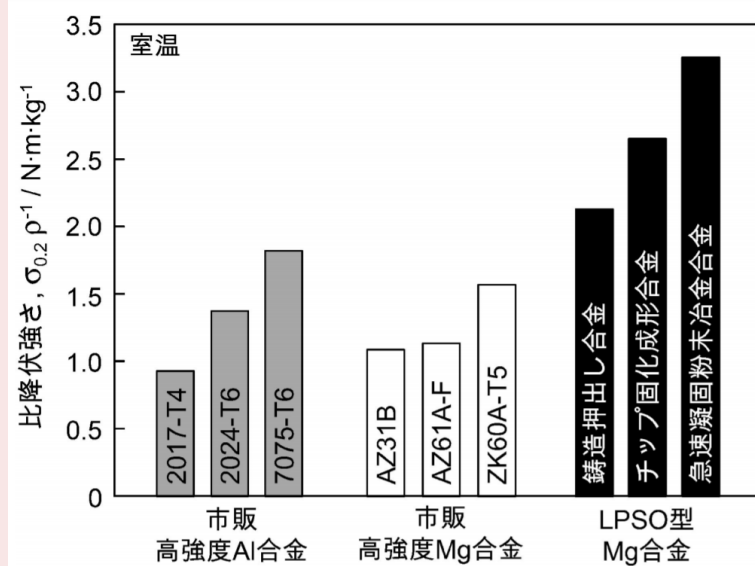
高強度高耐熱Mg合金が開発¹⁾

HCP-Mg相とLPSO相の二相合金

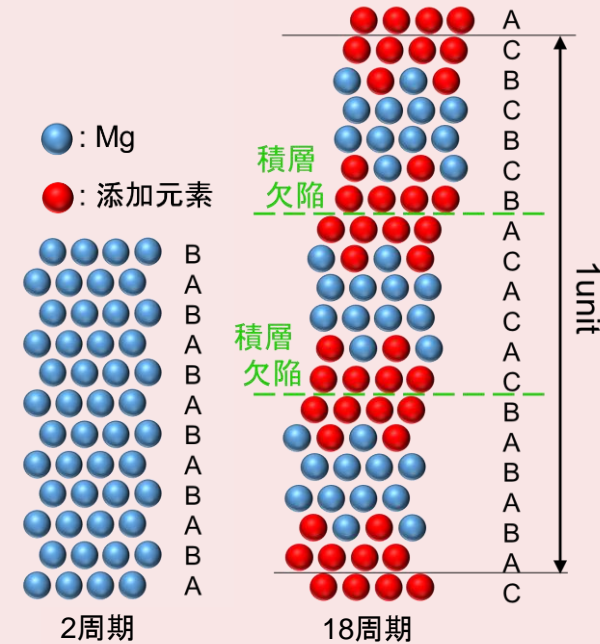
- 610 MPaの降伏強さと5%の伸びを併せ持つ¹⁾
- 周期的な積層構造変調と濃度変調が同期した長周期積層 (Long-Period Stacking Ordered, LPSO)構造を有する²⁾



LPSO型Mg合金のSEM写真³⁾

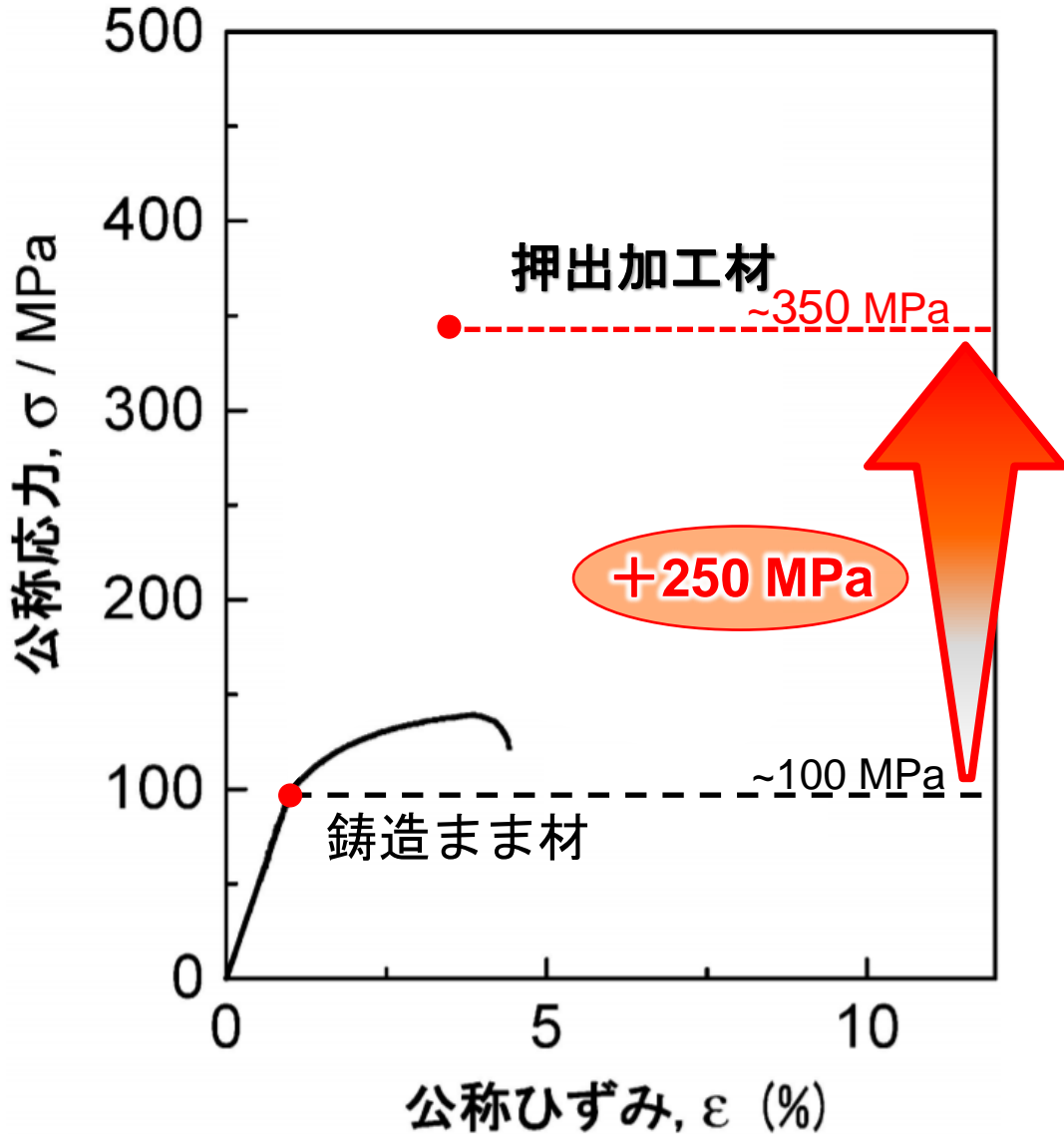


LPSO型Mg合金の比降伏強さの比較³⁾



HCP-Mg相(左)とLPSO相(右)の構造モデル

1) Y. Kawamura et al.: Mater. Trans., 42(2001), 1172. 2) E. Abe et al.: Phil. Mag. Lett., 91(2011), 690. 3) 河村能人: あたりあ, 54(2015), 44.

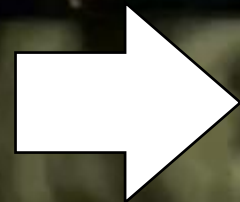


**塑性変形による
降伏強度の向上**

LPSO型Mg₉₇Zn₁Y₂ 鑄造合金の応力ひずみ曲線³⁾

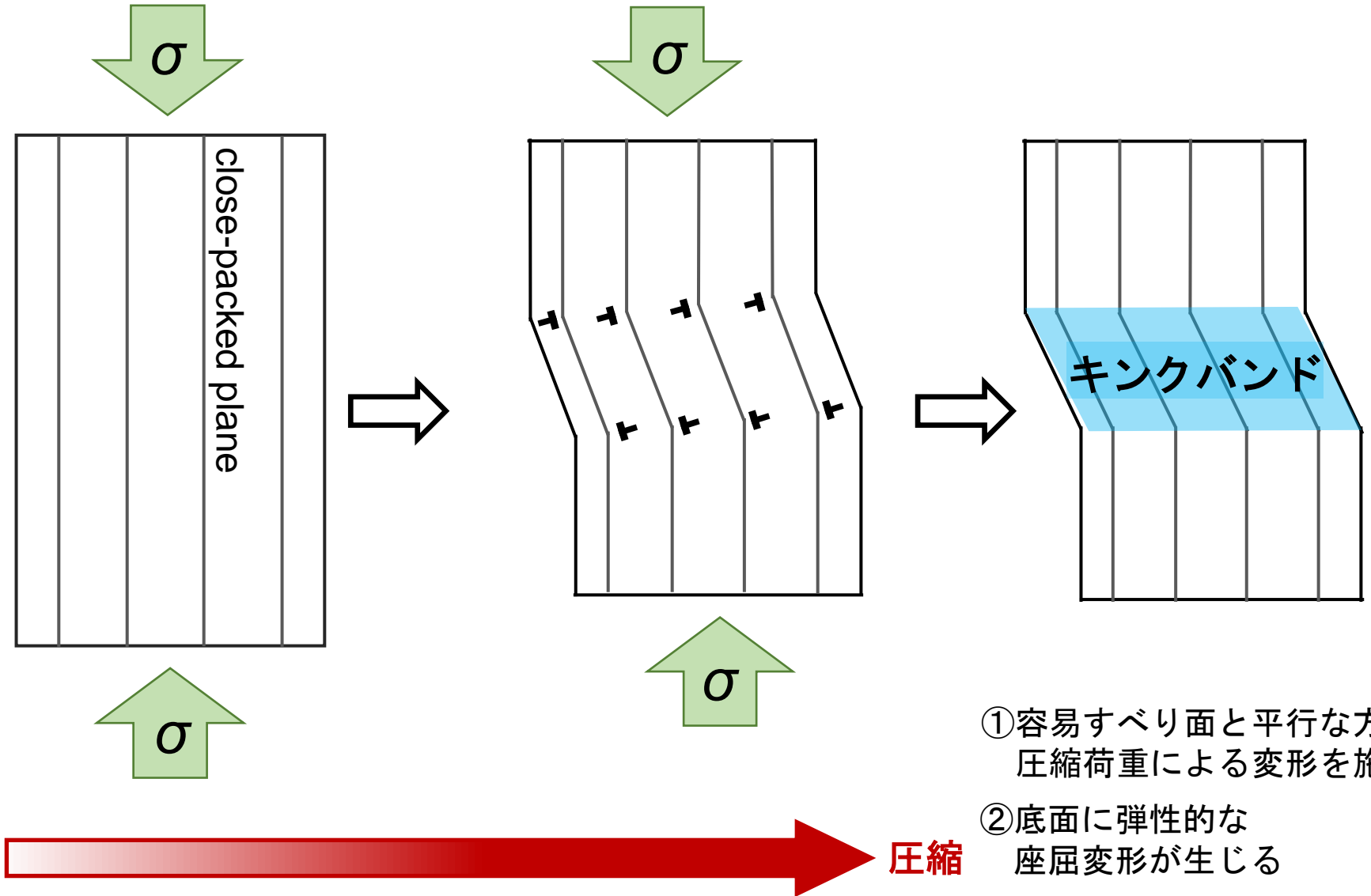
3) 河村能人: までりあ, 54(2015), 44.

キンク変形



圧縮変形

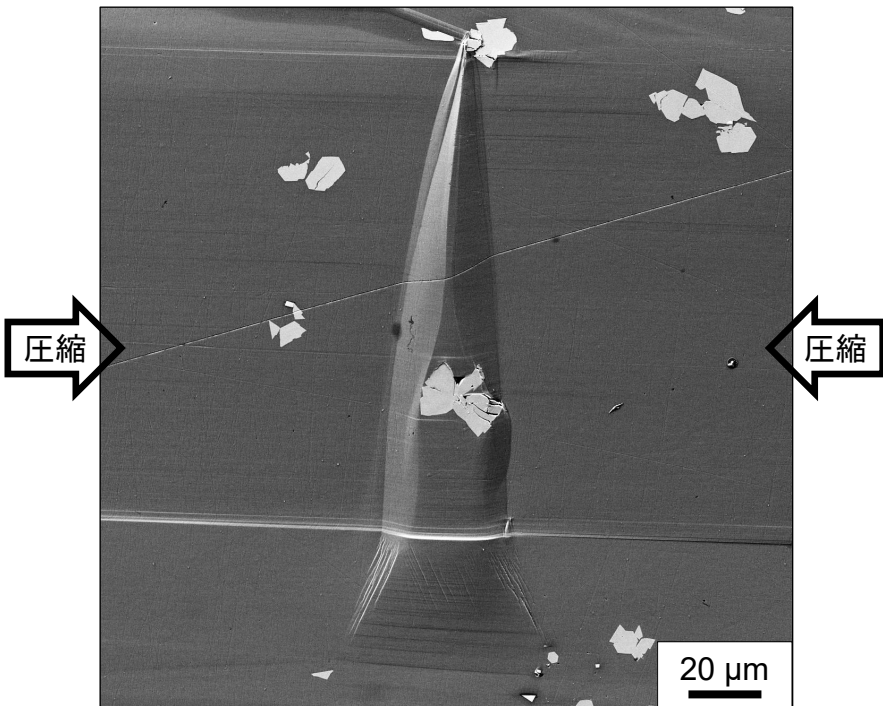




- ①容易すべり面と平行な方向に
圧縮荷重による変形を施す
- ②底面に弾性的な
座屈変形が生じる
- ③転位が発生、集積し
キンクが形成される

4) J.B. Hess, C.S. Barrett: JOM, 1(1949), 599.

◆ キンク形成によって材料強化がなされるも不明な点が多い。



LPSO型Mg₈₅Zn₆Y₉単相合金に
瞬間的に生じたキンク

金属材料の強化方法



新しい材料強化法



LPSO-Mg合金で**初めて**確認された強化方法で
大きな注目を集めている

研究目的

キンク形成挙動、キンクの三次元形態
およびキンク強化機構を明らかにする

- ◆ キンク強化の不明な点
- キンクはなぜ発生するのか
 - キンクの形成挙動
 - キンクの三次元形態
 - キンクによる強化機構

5) K. Hagihara et al.: Acta Mater., 163(2019), 226.

○ 観察試料

LPSO単相Mg-9Y-6Zn一方向凝固材 試験片: $3 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ の板状
凝固方向 $\perp [0001]$ 凝固方向 $\parallel [11\bar{2}0]$

○ 評価方法

SEM, EBSD, DIC, TEM/STEM

目的1: キンク形成挙動

⇒ SEM内その場圧縮試験

S. Yamasaki*, T. Tokuzumi et al.: Acta Materialia, 195(2020), 25.

目的2: キンクの三次元形態

⇒ 手研磨によるシリアルセクション観察

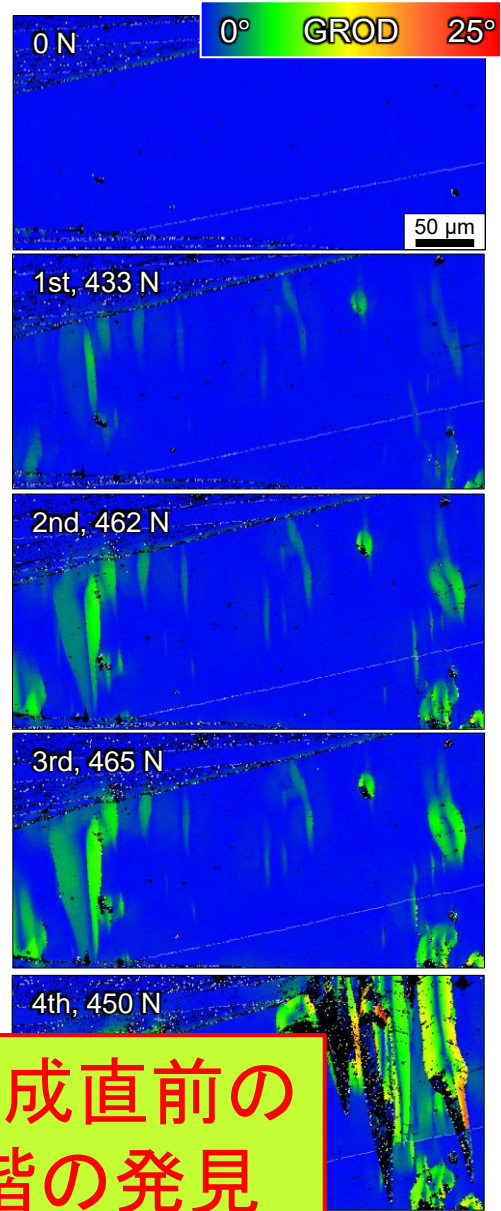
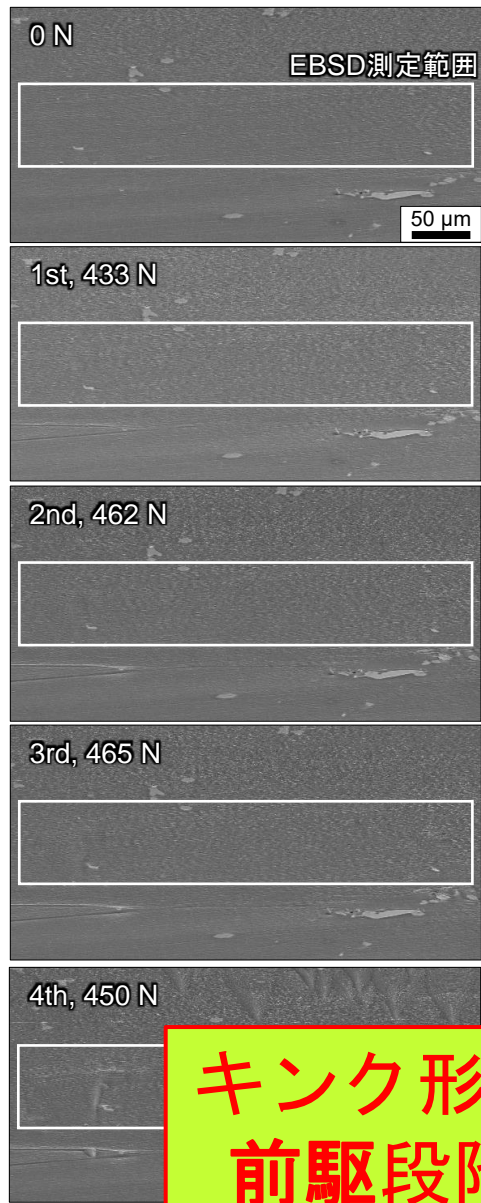
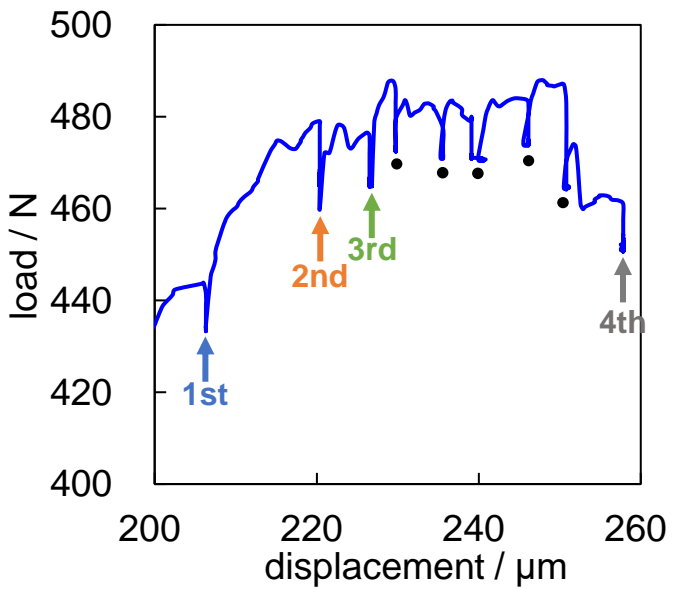
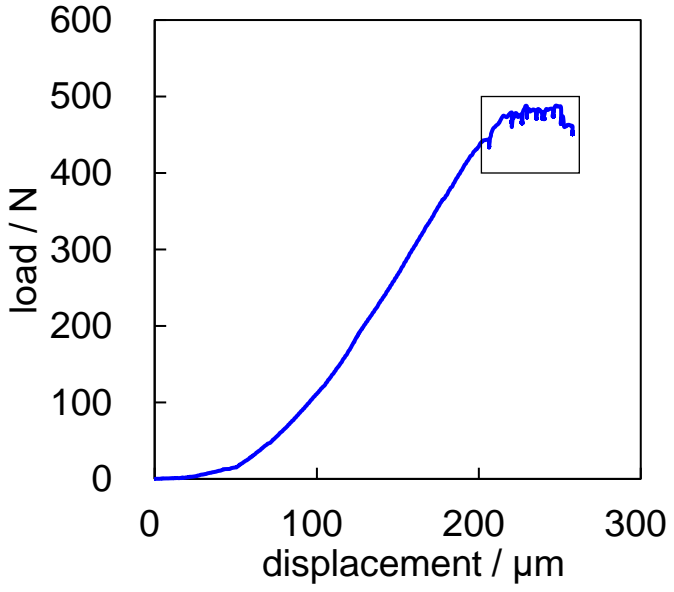
T. Tokuzumi* et al.: Materialia, 12(2020), 100716.

目的3: キンク強化機構

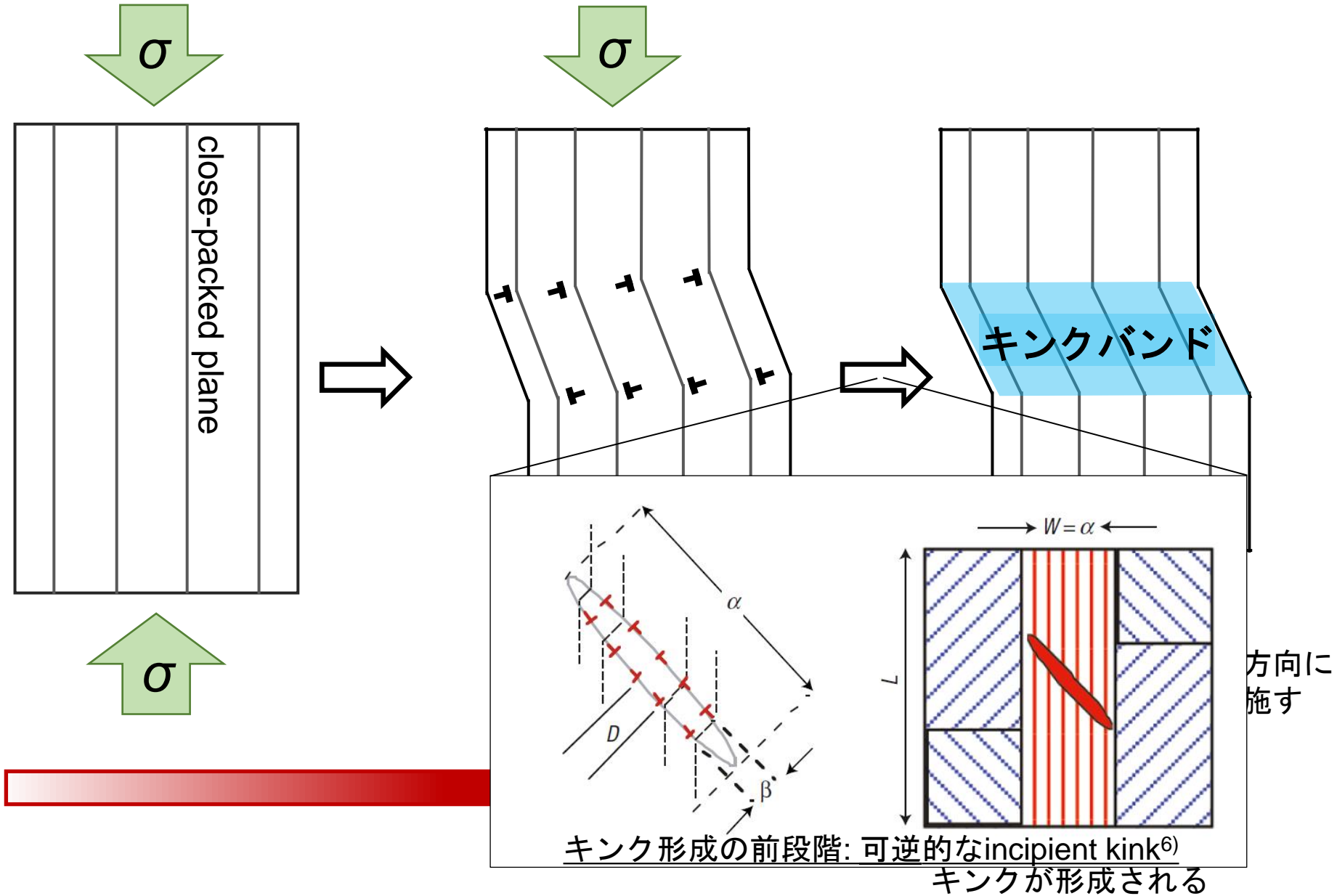
⇒ 二回変形試験と変形組織解析

T. Tokuzumi* et al.: Acta Materialia, 248(2023), 118785.

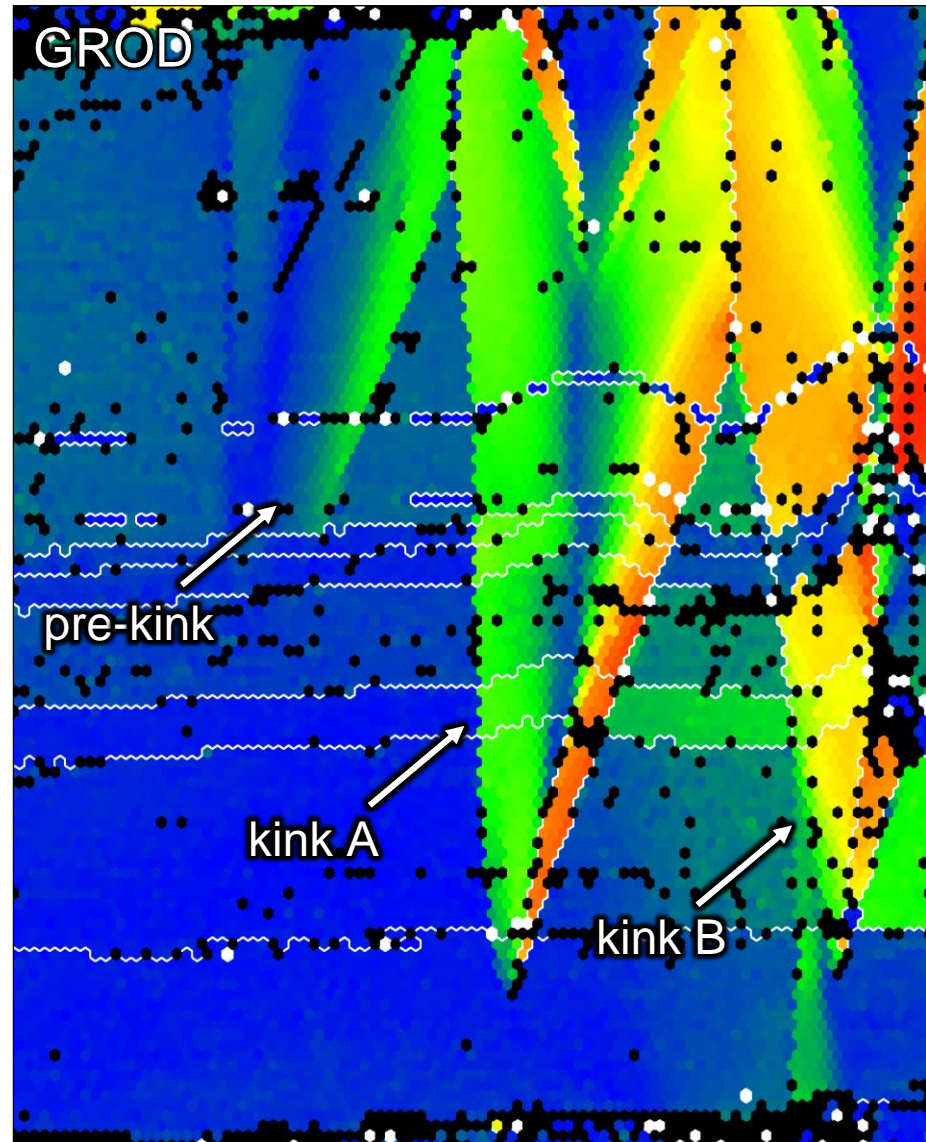
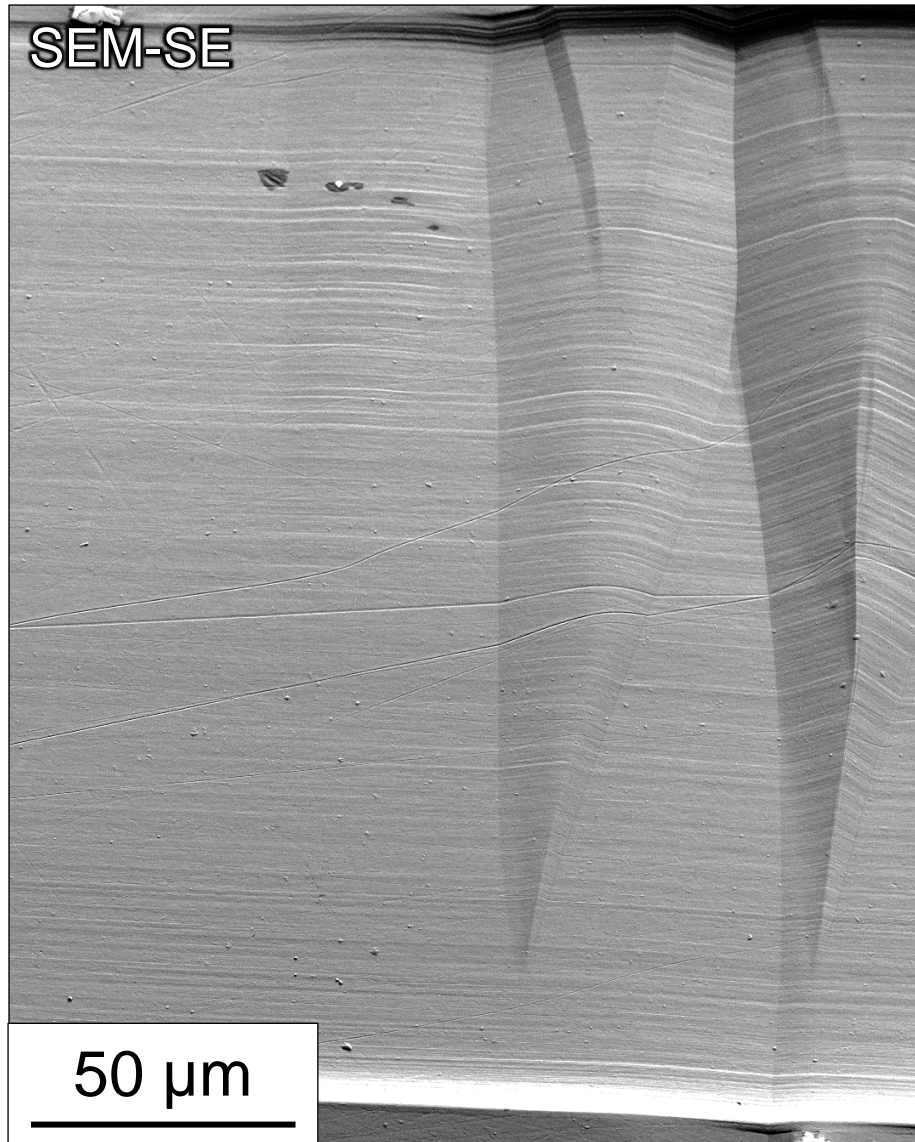
圧縮試験中のSEM-EBSDその場観察

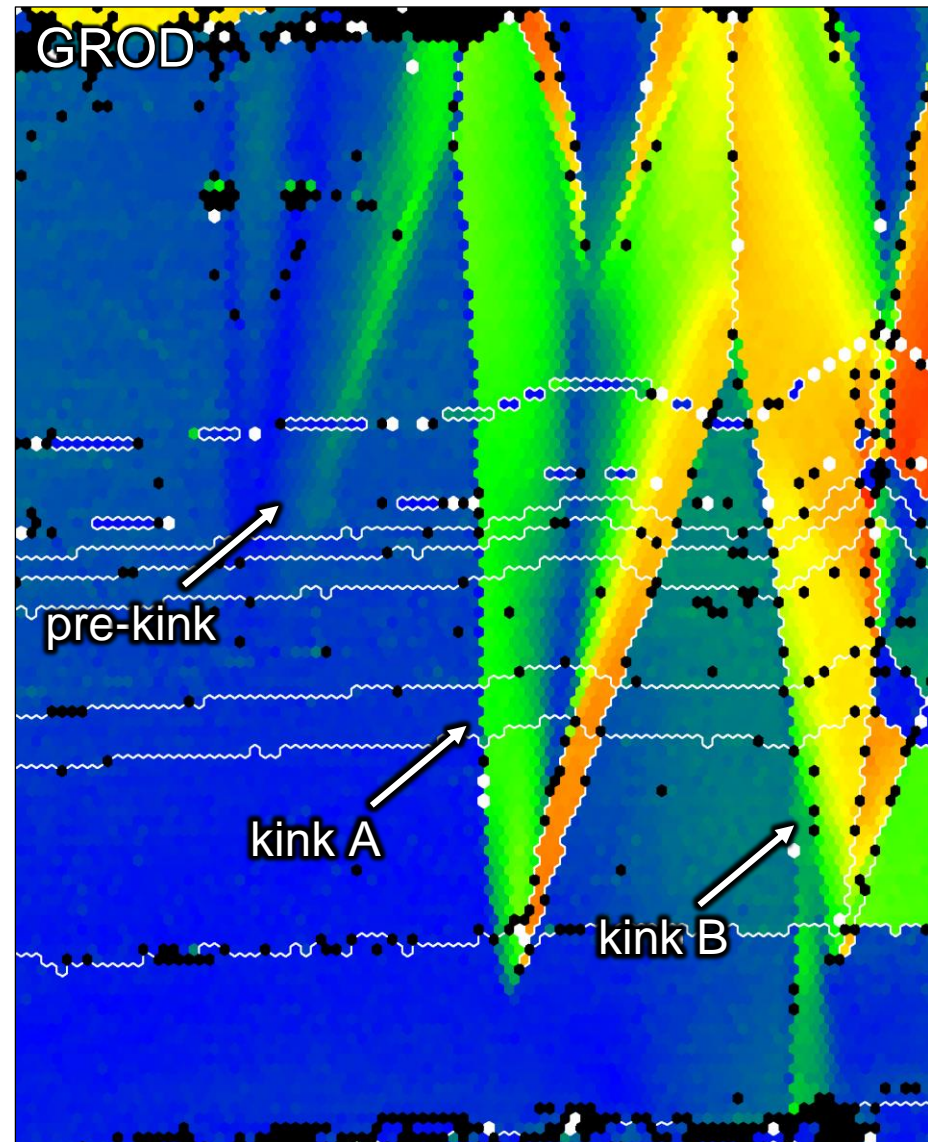
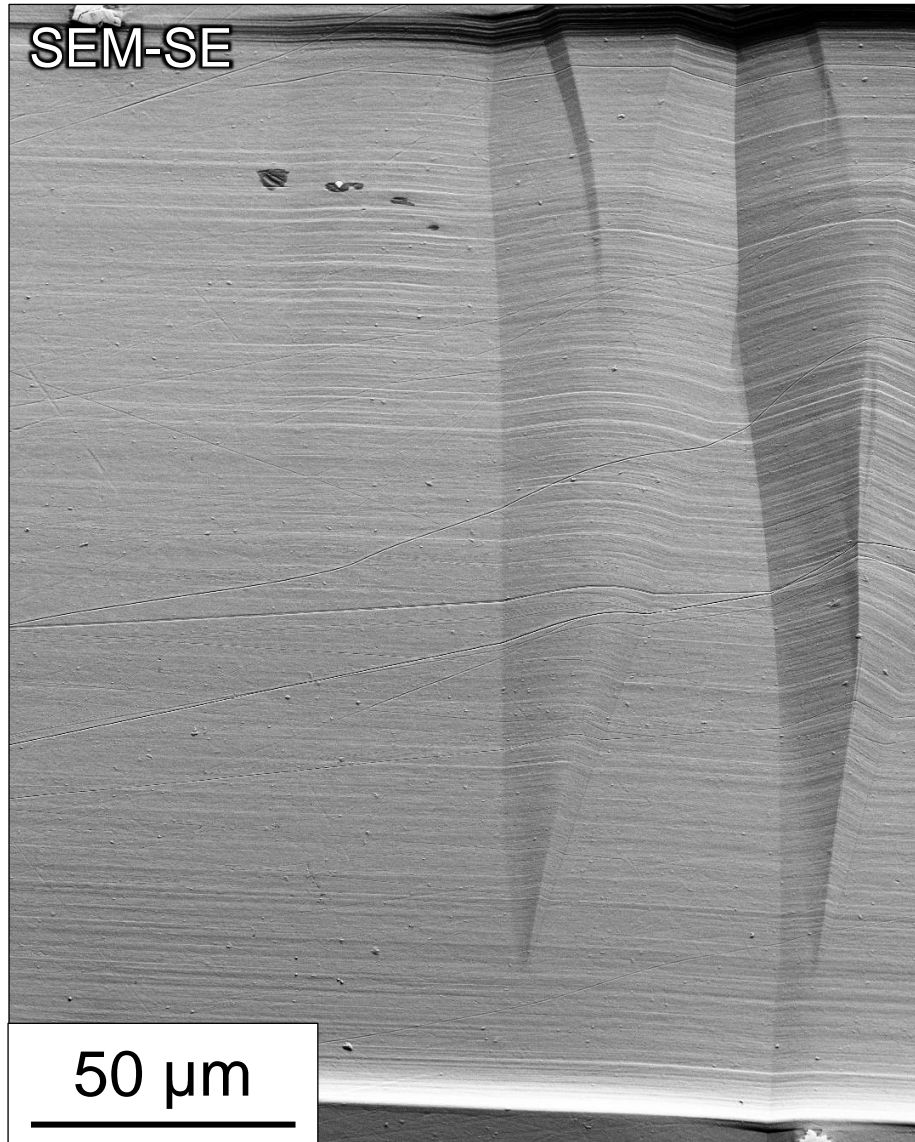


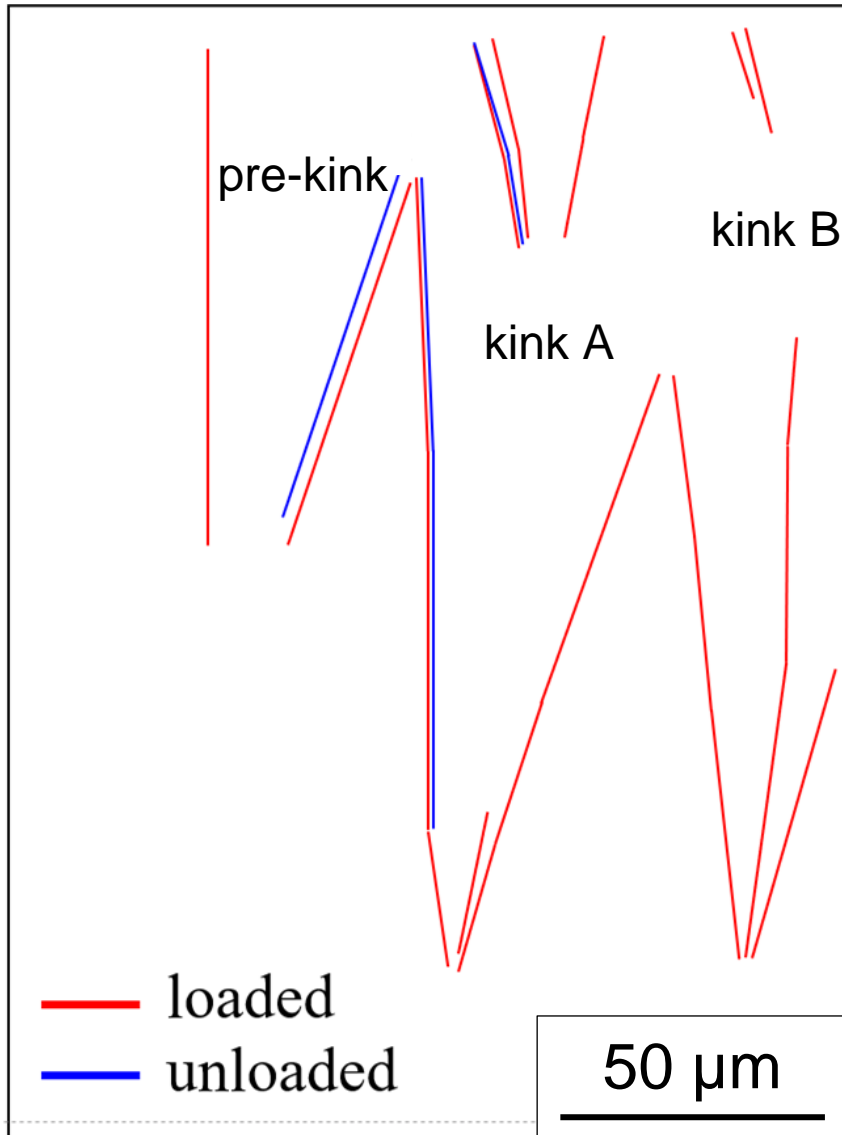
キック形成直前の
前駆段階の発見



4) J.B. Hess, C.S. Barrett: JOM, 1(1949), 599. 6) M.W. Barsoum et al.: Nature Mater., 2(2003), 107.



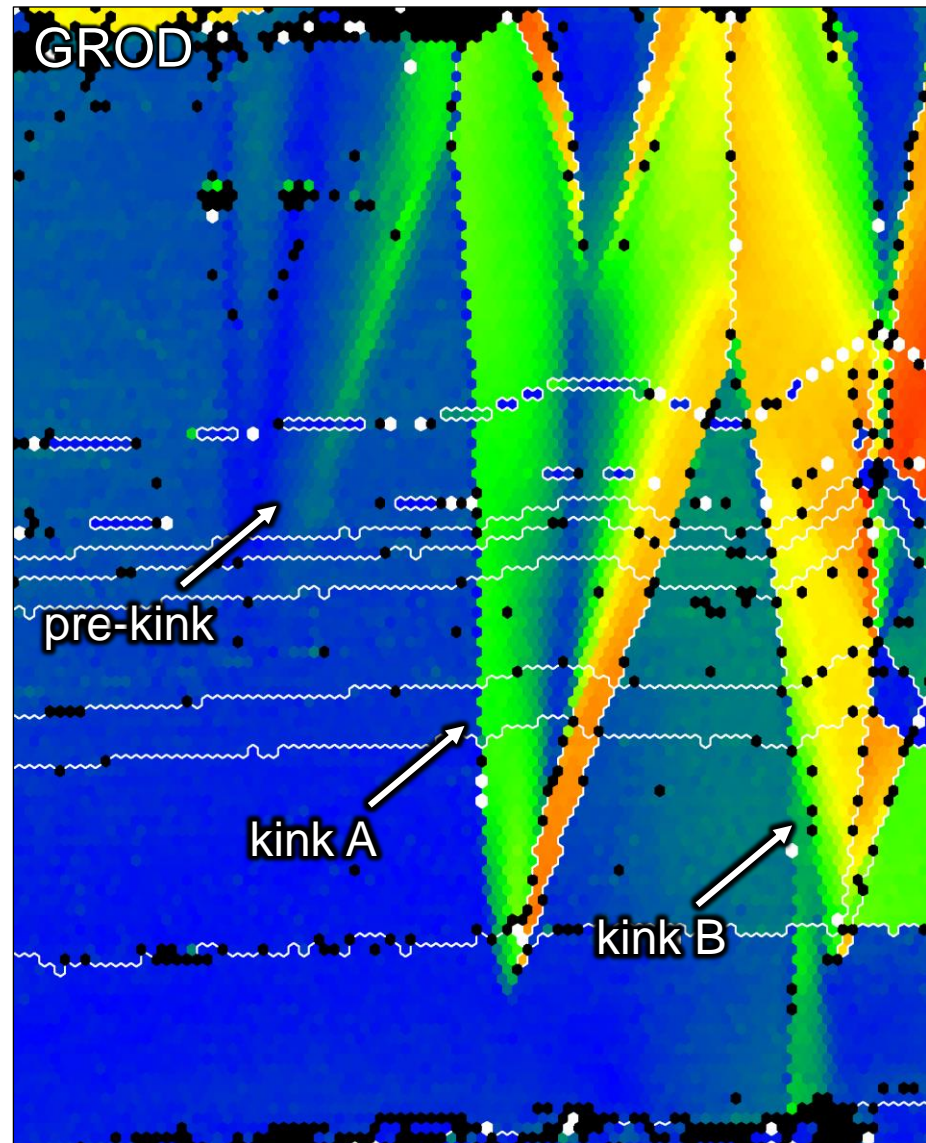
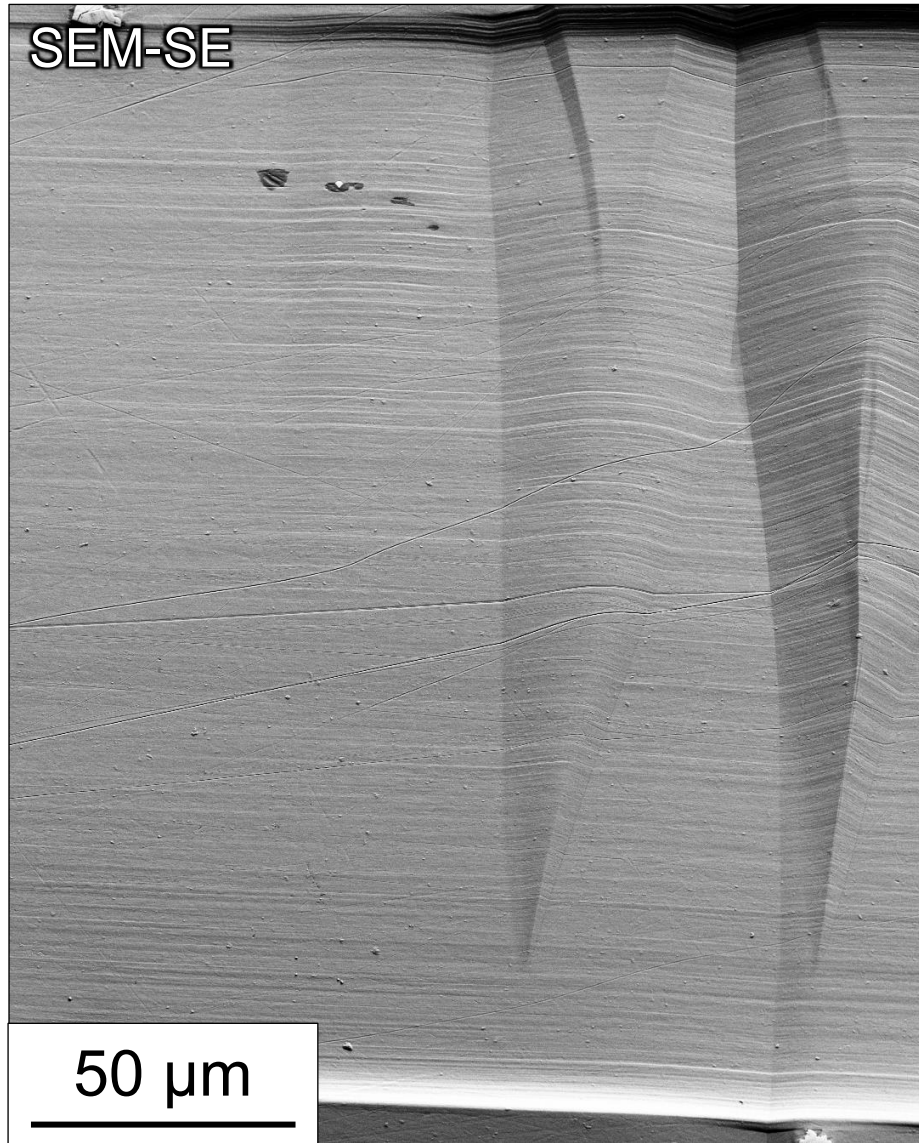


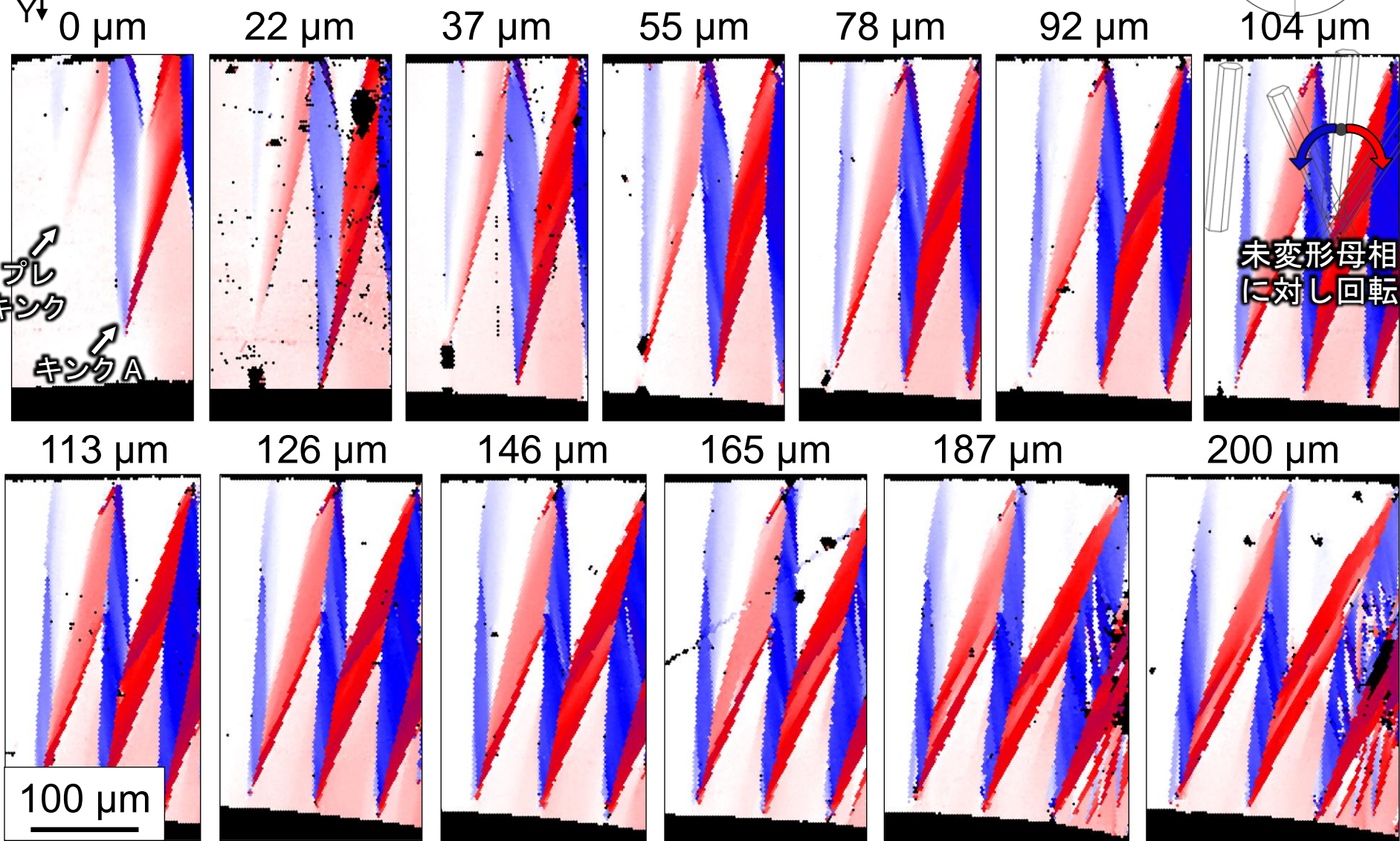
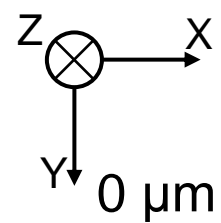
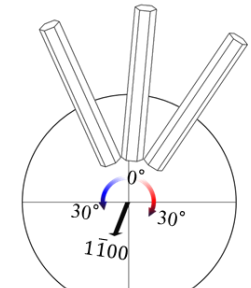


本研究では、LPSO単相マグネシウム合金を用いて、キンク形成前の微細組織変化に着目した圧縮変形中のその場観察と結晶方位解析を行った。

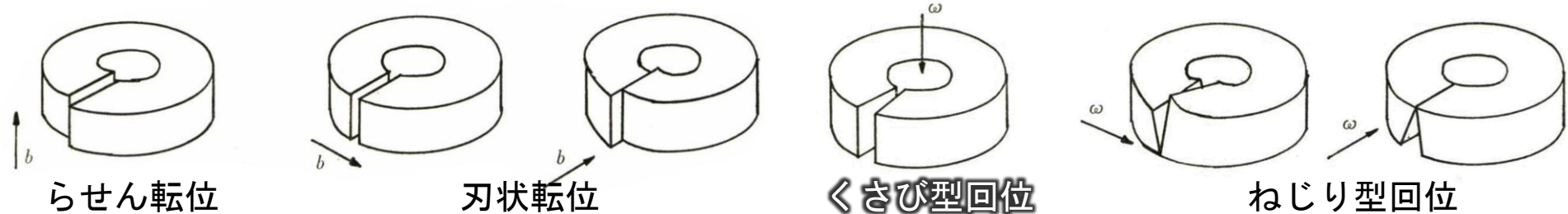
1. キンクが瞬間的に形成される前駆段階として、方位回転は生じているが、表面起伏の小さいプレキンクが発達した。
2. プレキンクは完全な可逆性を有さないものの、その界面は可逆的に移動可能であり、Barsoumらが提唱したincipient kinkの概念に類似した特徴を有している。

原著論文: Kink formation process in long-period stacking ordered Mg-Zn-Y alloy, S. Yamasaki, [T. Tokuzumi](#), W. Li, M. Mitsuhashi, H. Nakashima, Acta Materialia, 195 (2020), 25-34.





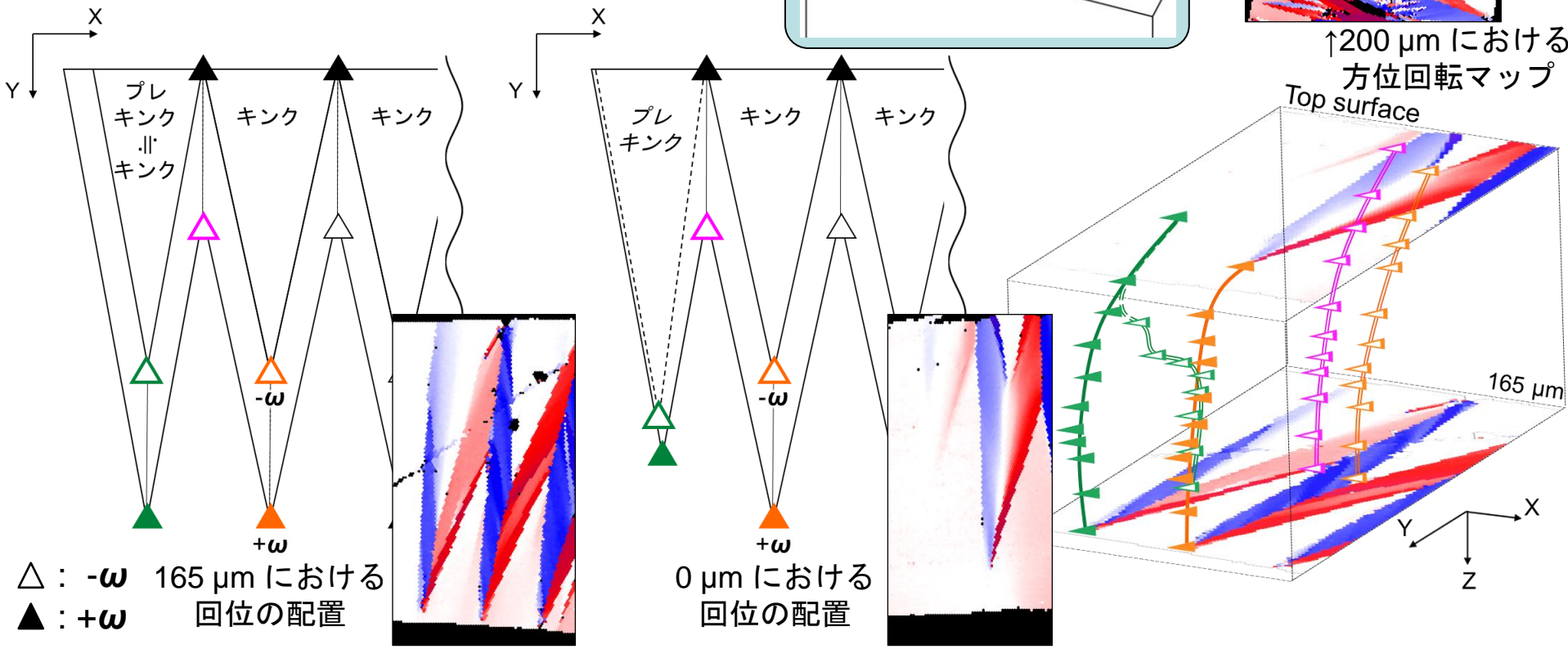
Volterraによる転位および回位のモデル⁷⁾



7) 石田洋一: 日本結晶学会誌, 18(1976), 383.

幾何学解析によるキンクの回位モデル⁸⁾

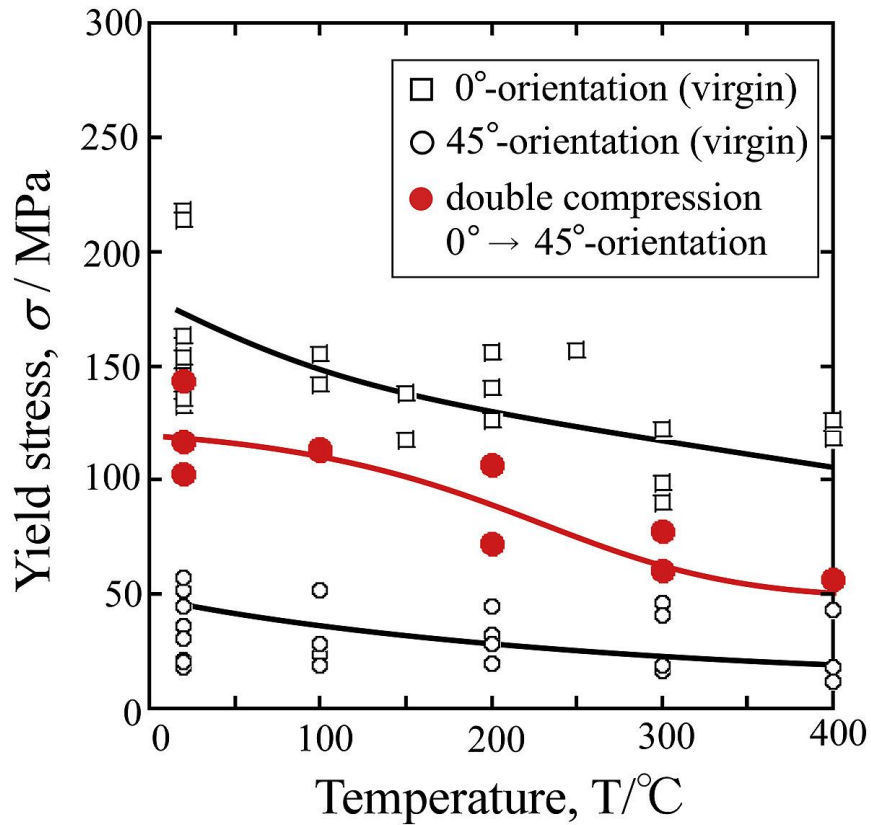
8) T. Inamura: Acta Mater., 173(2019), 270.



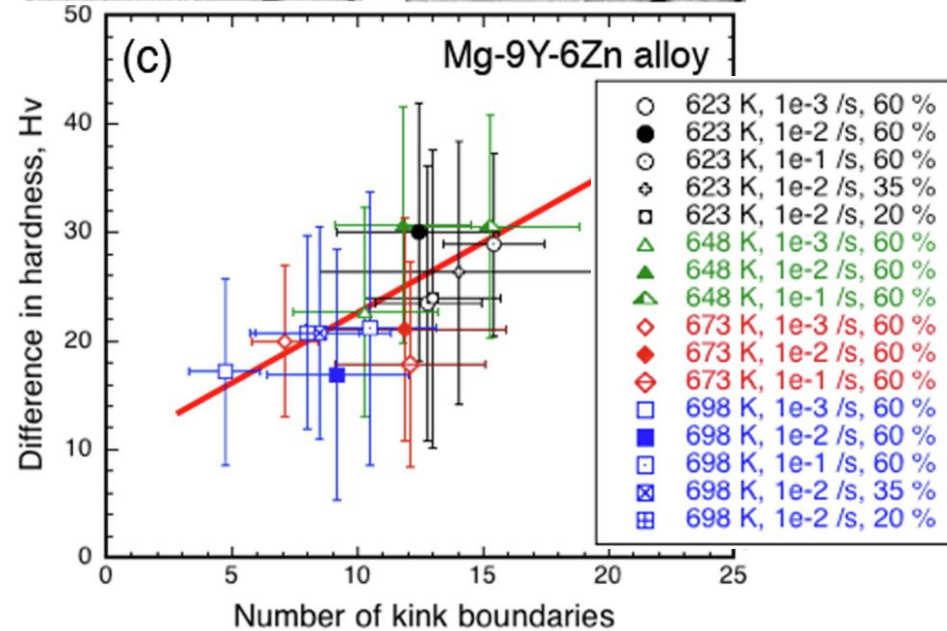
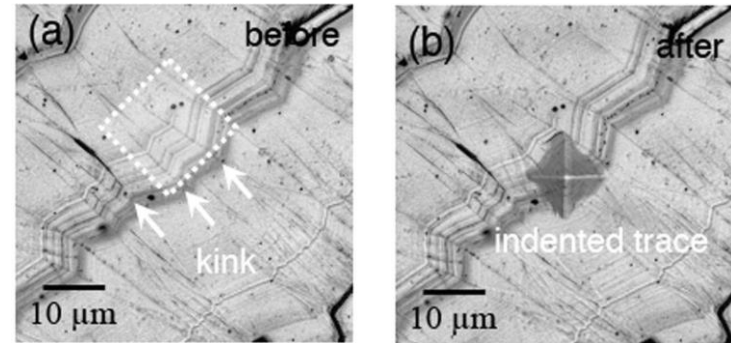
本研究では、LPSO単相マグネシウム合金に形成されたキンクとプレキンクの三次元的な形態ならびに結晶学的特徴を調査した。

1. キンクとプレキンクでは、初期表面における形態ならびに結晶方位は明らかに異なる特徴を呈していたのに対し、試料内部では両者の特徴はキンクのそれと同様のものに変化した。
2. キンクとプレキンクの回位の配置から、反対符号の回位のペアの移動によってキンクが形成するという新たなキンク形成モデルが提案された。

原著論文: Morphological and crystallographic features of kink bands in long-period stacking ordered Mg-Zn-Y alloy analyzed by serial sectioning SEM-EBSD observation method, [T. Tokuzumi*](#), S. Yamasaki, W. Li, M. Mitsuhashi, H. Nakashima, *Materialia*, 12 (2020), 100716.



キンクによって上昇する降伏応力⁹⁾



キンク境界の数に依存して上昇する硬さ¹⁰⁾

- ・ キンクの形成には回位が含まれる⁸⁾
- ・ 回位は周囲に大きな応力場を形成¹¹⁾

8) T. Inamura: Acta Mater., 173(2019), 270. 9) K. Hagihara et al.: Mater. Sci. Eng. A 763(2019), 138163.

10) Y. Nakasuji, H. Somekawa et al.: Mater. Lett., 292(2021), 129625. 11) A.E. Romanov and A.L. Kolesnikova: Prog. Mater. Sci., 54(2009), 740.

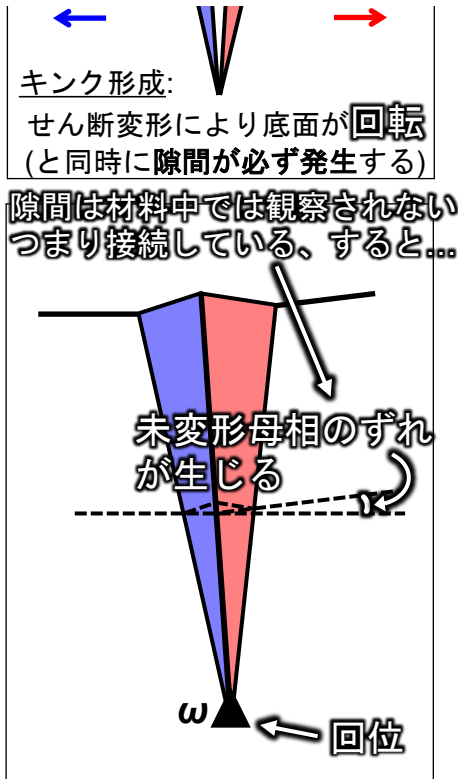
キンクと回位

1. 母相の方位回転を測定 ($0.3^\circ / \mu\text{m}$)

$$\omega_{\text{cal}} = \cos^{-1} \left[\frac{4(s_1^2 + s_2^2 - s_1 s_2 + 4)^2 - s_1^2 s_2^2 (s_2 - s_1)^2}{(4 + s_1^2)(4 + s_2^2)(4 + (-s_1 + s_2)^2)} \right] \times$$

$$s_1 = \frac{2\sqrt{1 - \cos[\theta_1]}}{\sqrt{1 + \cos[\theta_1]}}, \quad s_2 = -\frac{2\sqrt{1 - \cos[\theta_2]}}{\sqrt{1 + \cos[\theta_2]}}$$

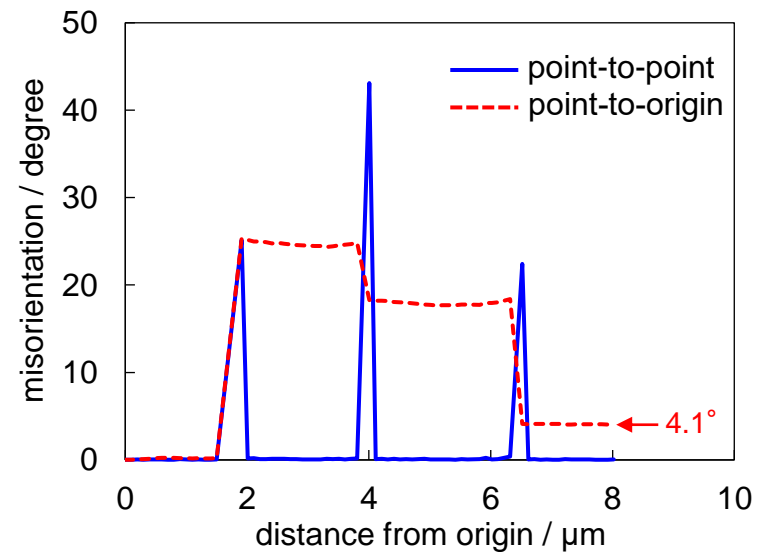
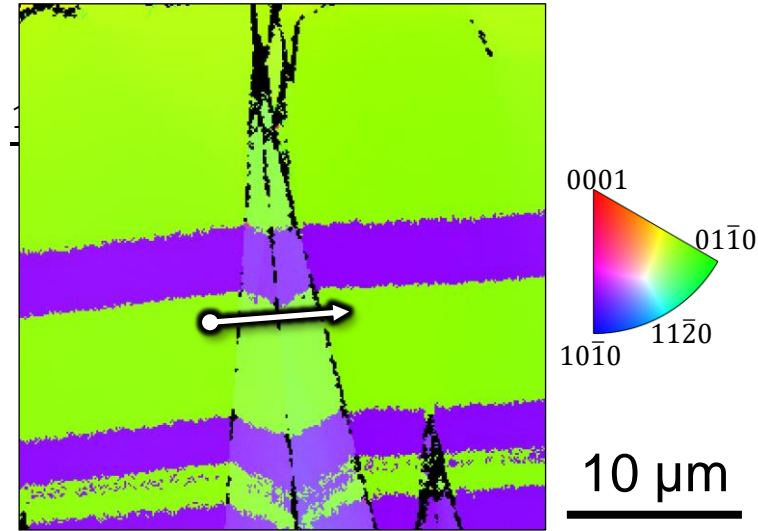
ここで、 s はせん断量、 θ はキンクの回転角である。



4. Point-to-pointから境界回転角を決定し、 ω_{cal} を算出

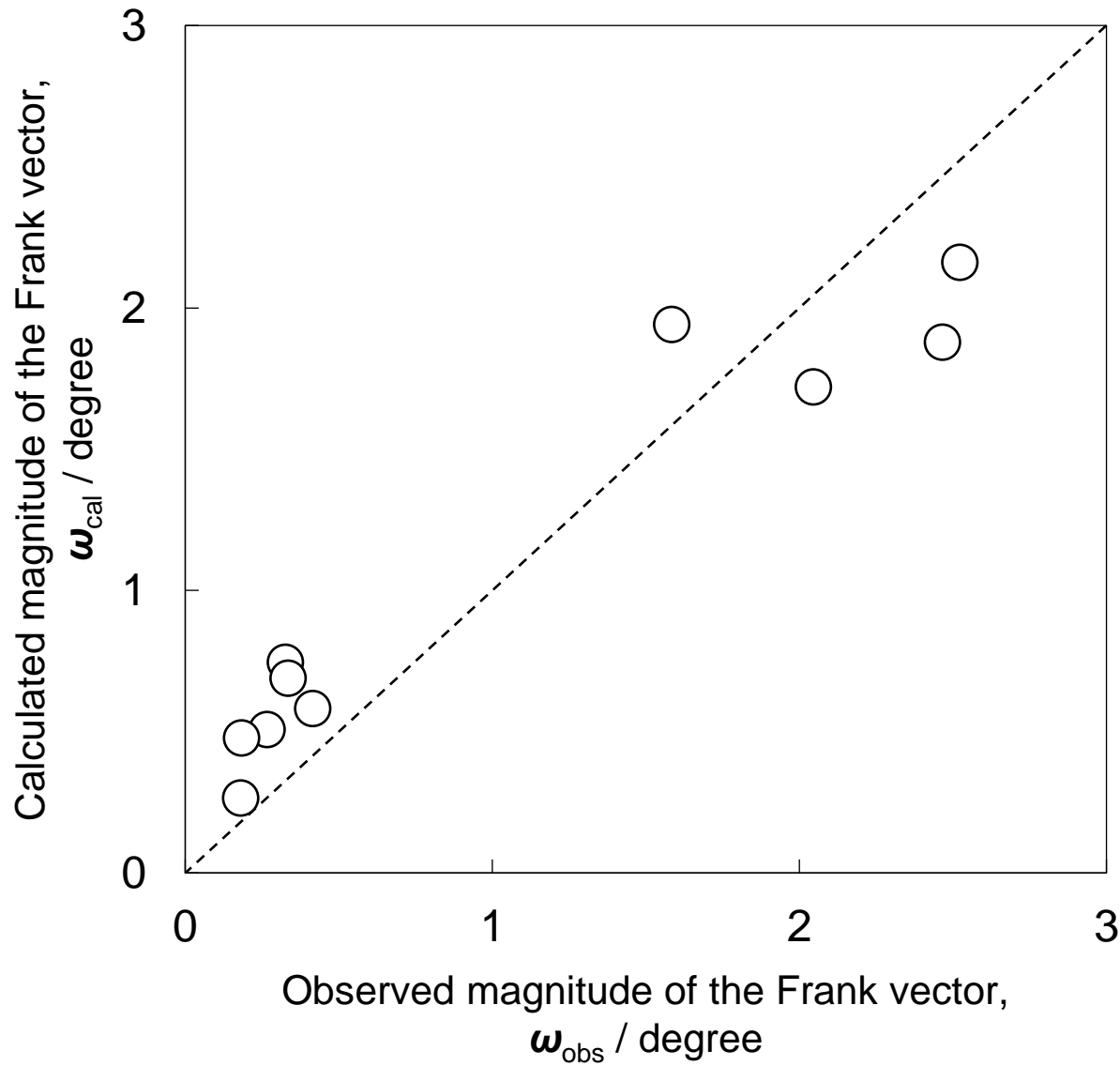
5. Point-to-originからキンク両端の母相間方位回転量を算出

6. そこから母相の回転量 ($0.3^\circ / \mu\text{m}$)を差し引くことで ω_{obs} とする



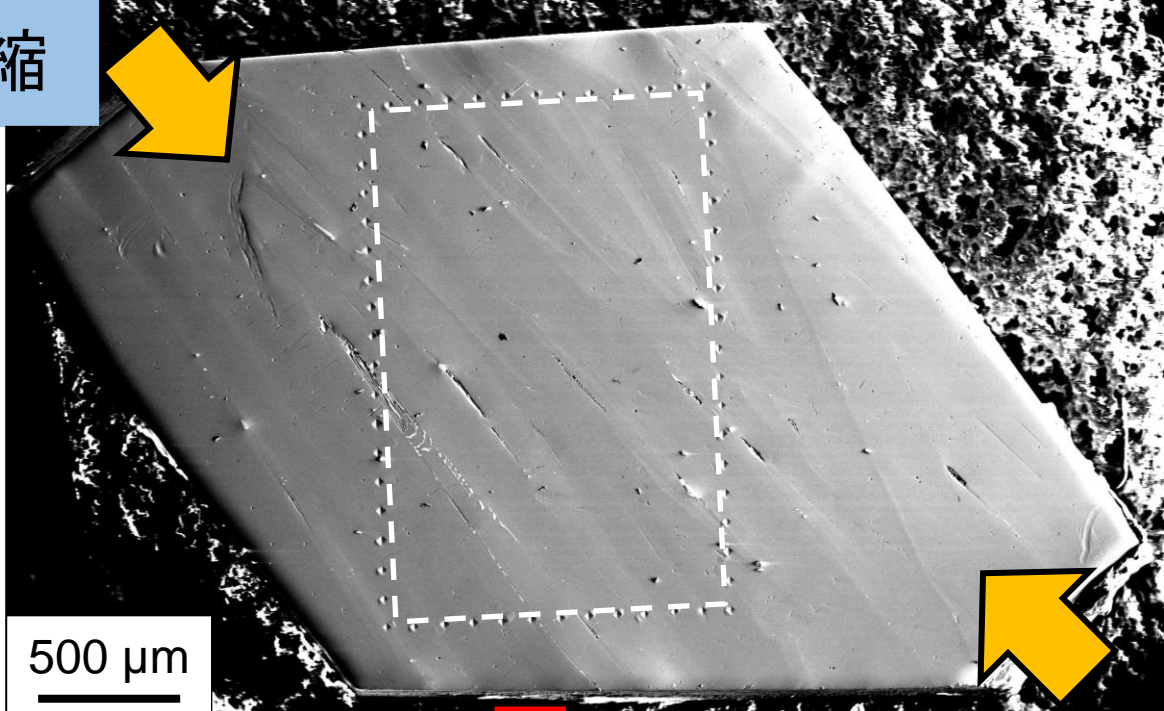
$$\omega_{\text{cal}} = 1.9^\circ, \quad \omega_{\text{obs}} = 2.6^\circ$$

SEM/EBSD法による超高精度な結晶方位回転角の評価



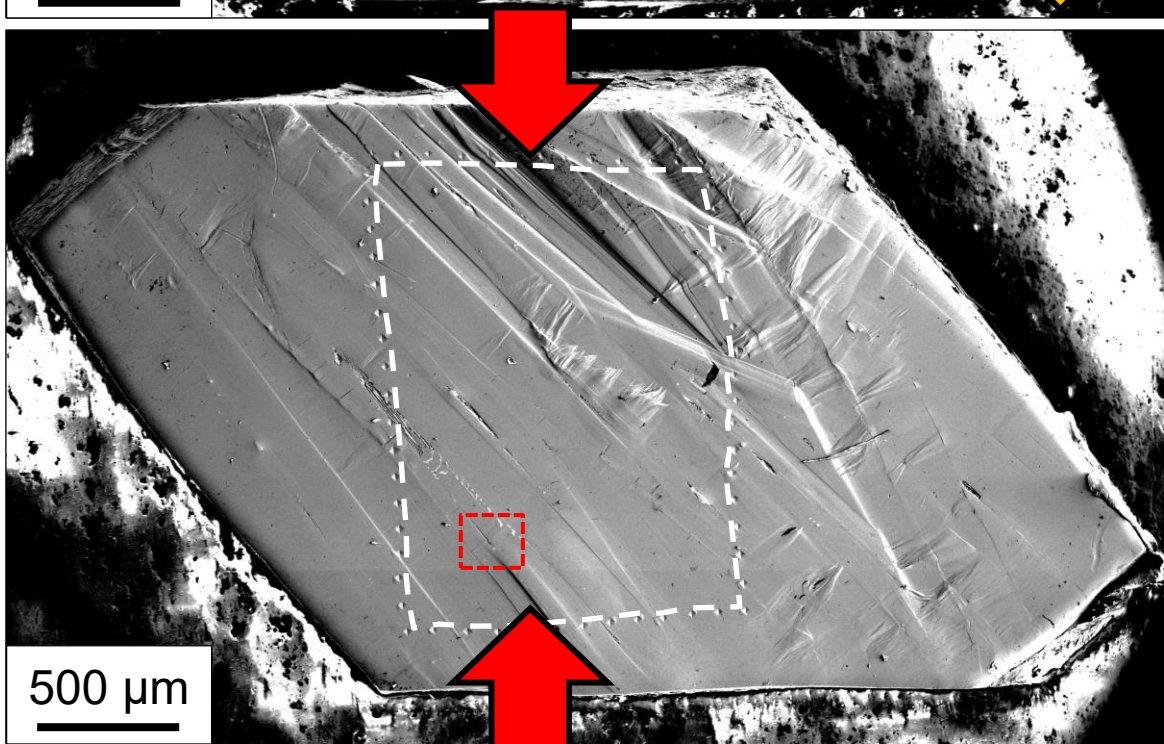
1回目の圧縮変形 = キンク導入

圧縮変形後、上下面を
斜めに切断
試料表面を鏡面化



2回目の圧縮変形 = すべり促進

圧縮変形後に
そのまま電顕内へ



結晶方位回転は
1回目の圧縮変形後: 1° 以下
2回目の圧縮変形後: $1^\circ \sim 2^\circ$

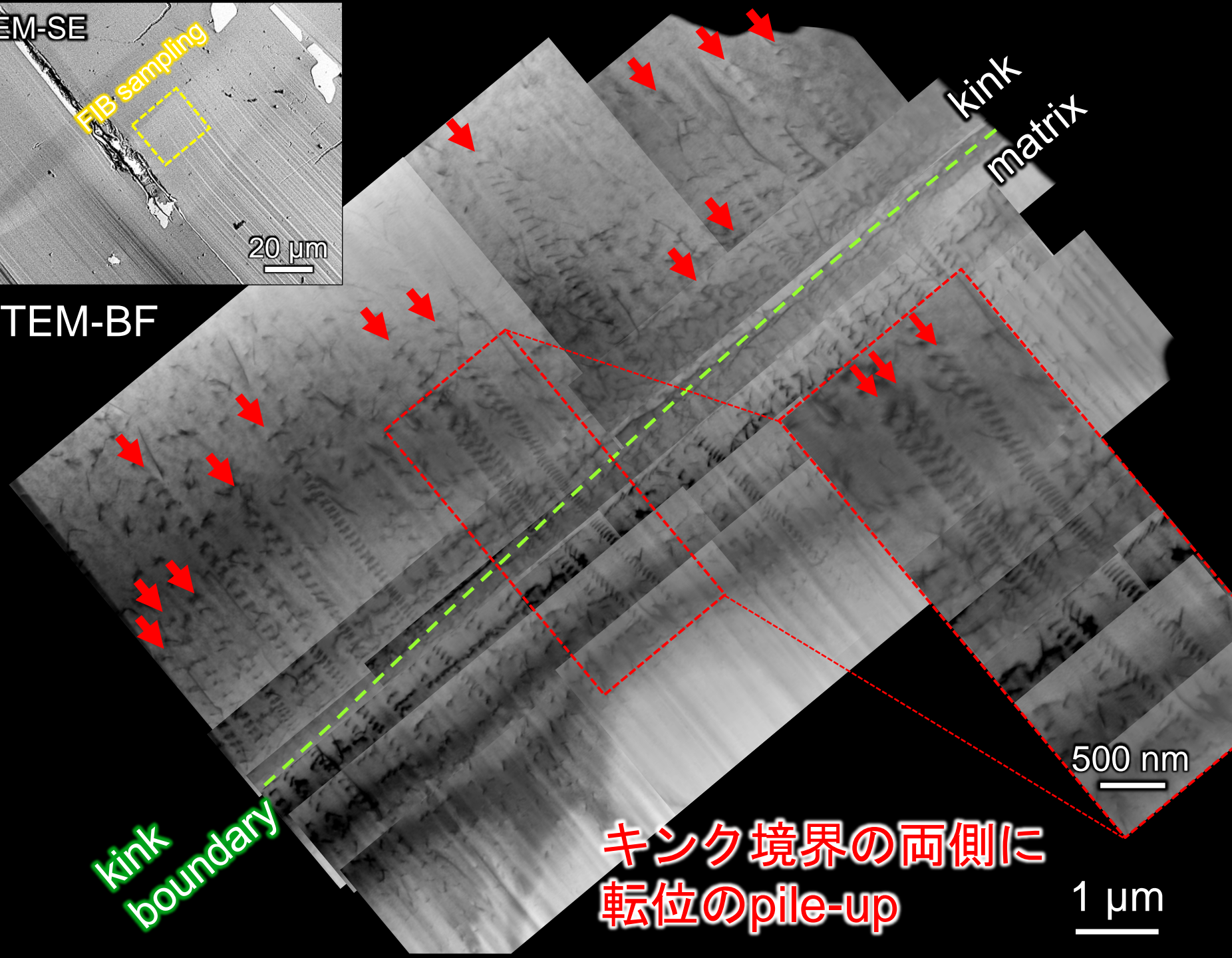
≠ 粒界強化
≠ 分解せん断応力の効果
= キンク強化

50 μm





STEM-BF



SEM像: 6144 × 4096 [pixel]

解析ソフト: VIC-2D

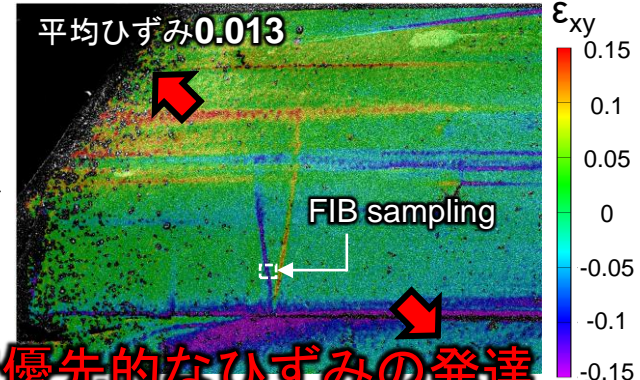
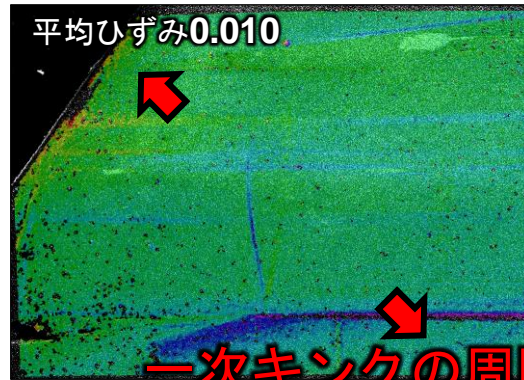
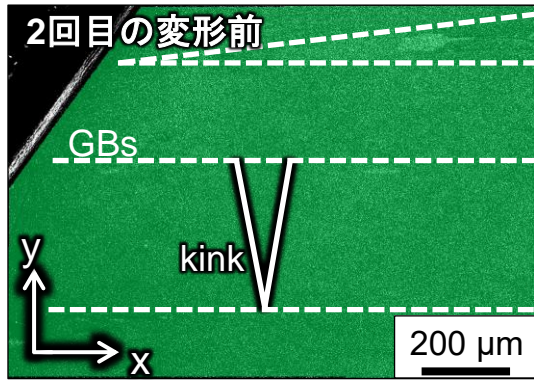
サブセットサイズ: 37 [pixel] = 7.6 μm

サブセットステップ: 9 [pixel] = 1.9 μm

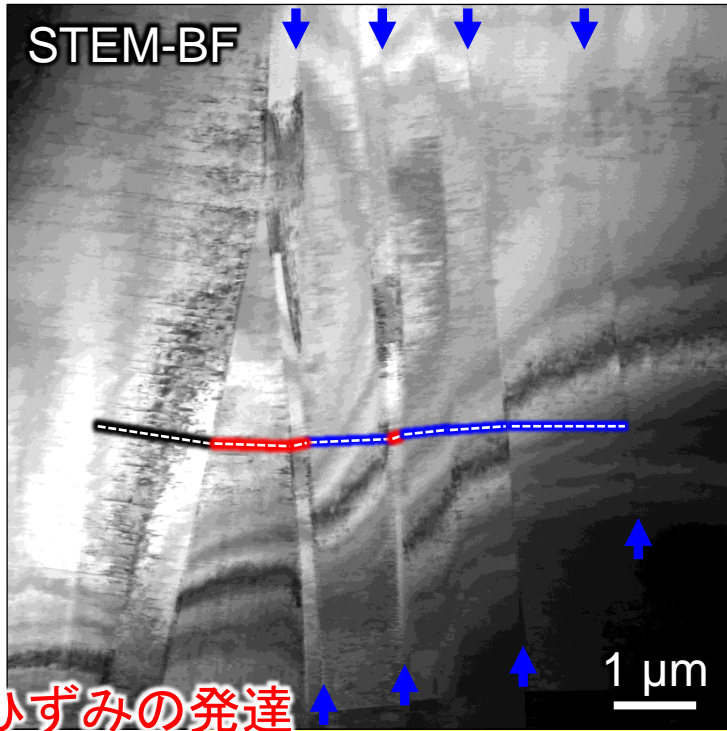
1 pixel \doteq 207 nm



100 μm

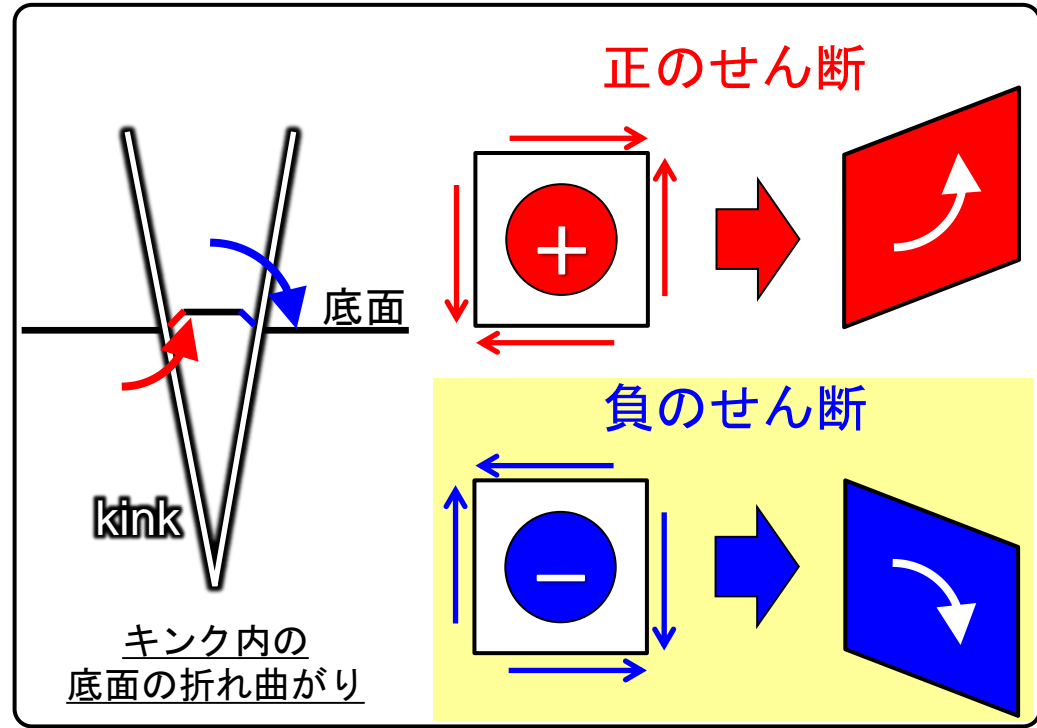


**一次キングの周囲で優先的なひずみの発達
(左KB→右KBと連携的に)**



ひずみの発達

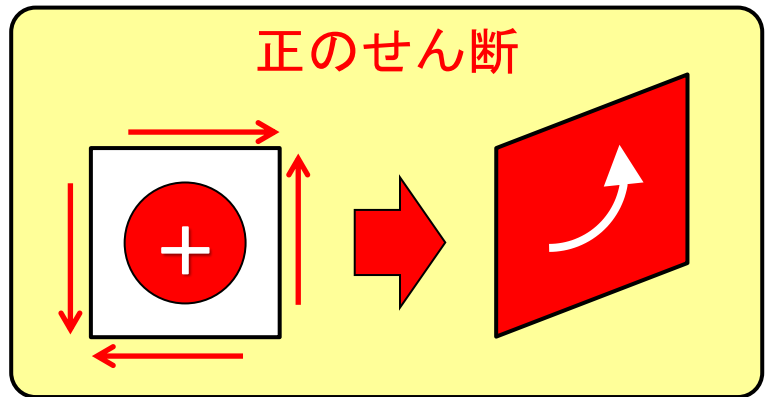
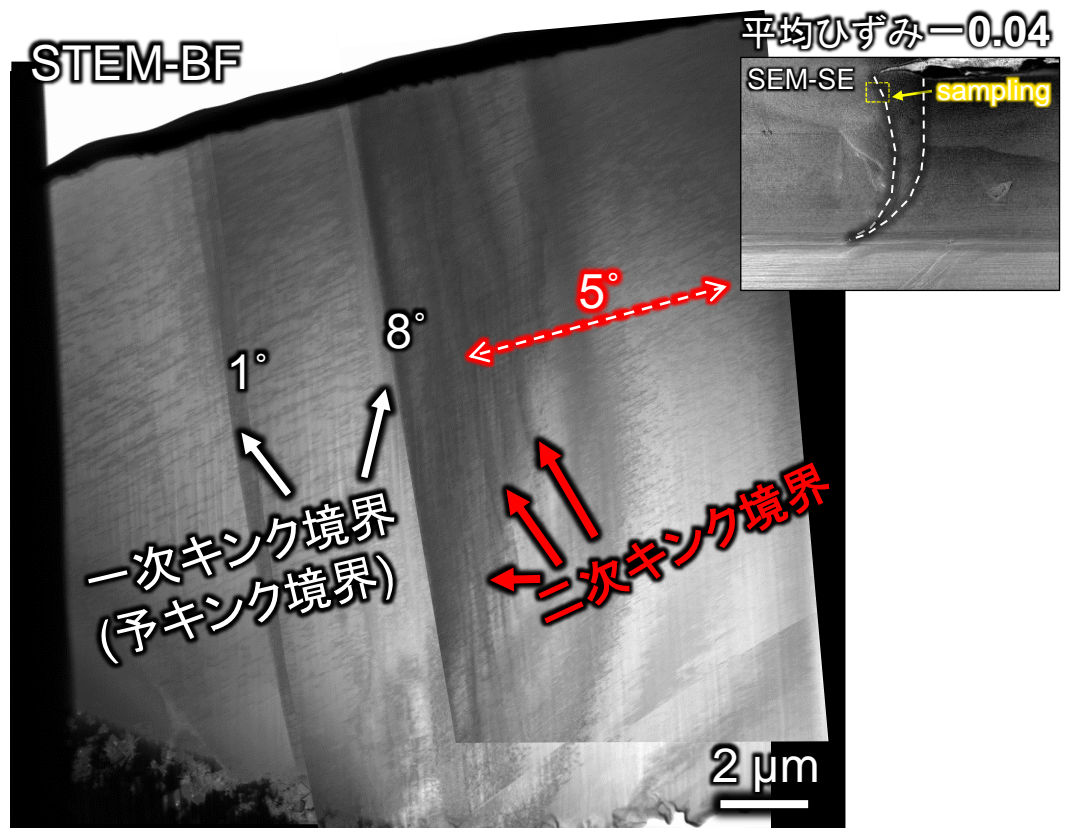
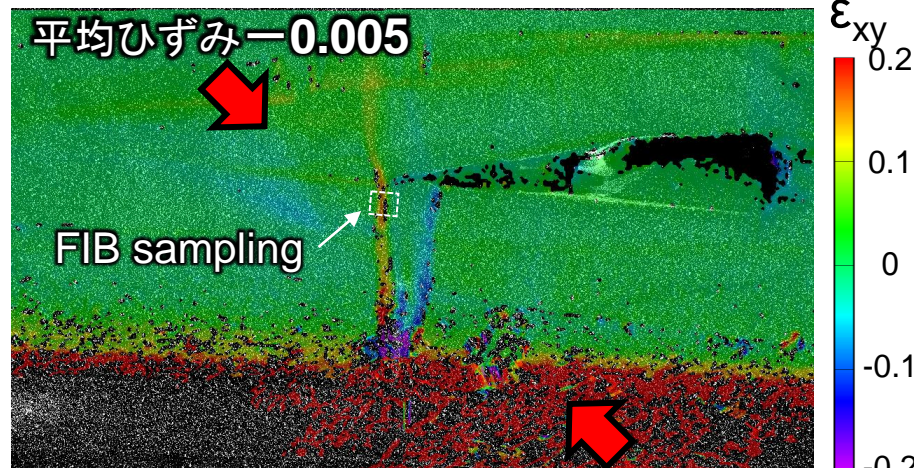
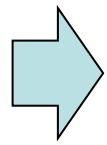
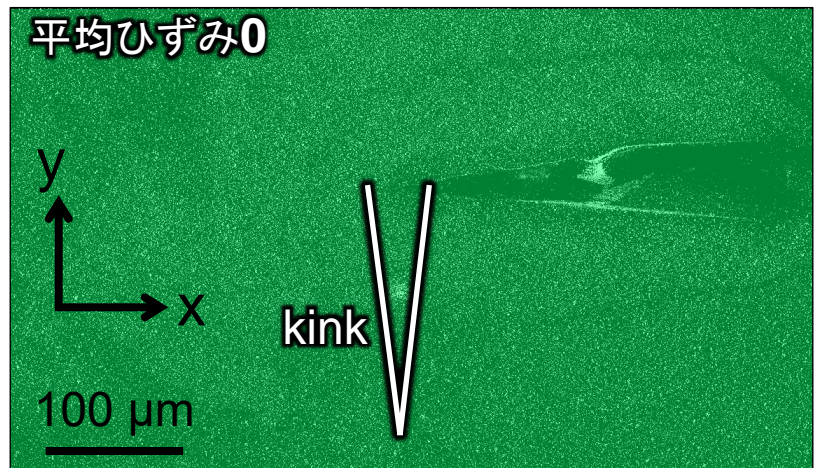
⇒ 二次キングの形成



一次キングと二次キングのせん断は“逆向き”

圧縮

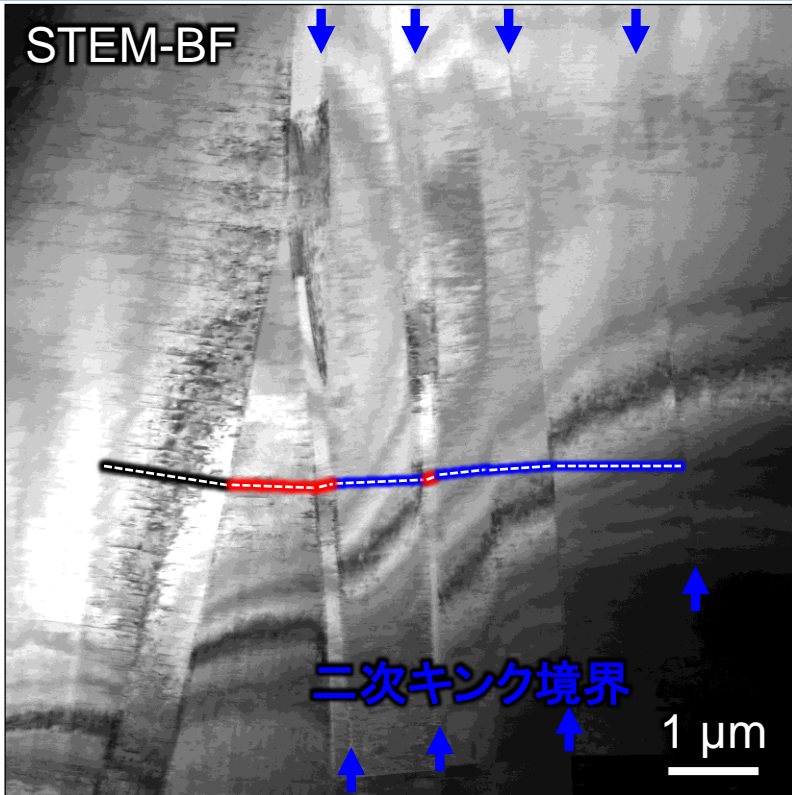
引張



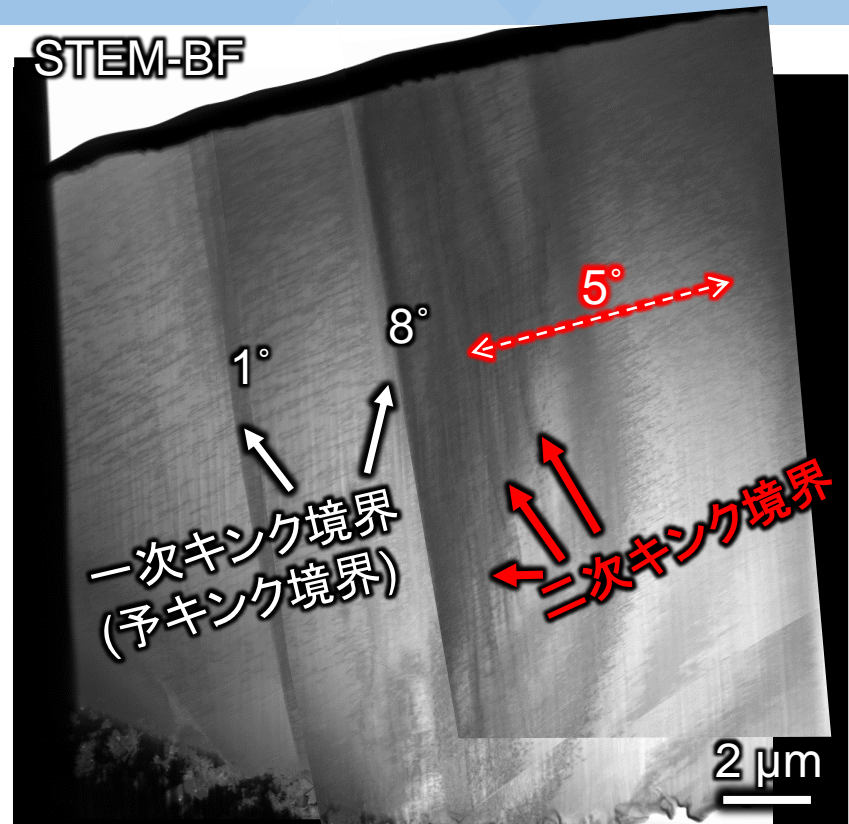
一次キックと
圧縮

二次キックの
圧縮

せん断は“同じ向き”

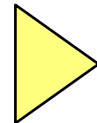


45° 方向からの引張変形



45° 方向からの圧縮変形

二次キンクの形成



新たな回位の導入

二重圧縮試験の際のキンクのフランクベクトルの増加

	kink A		kink B		kink C	
	0° 圧縮	45° 圧縮	0° 圧縮	45° 圧縮	0° 圧縮	45° 圧縮
w_{obs} / degree	2.63	2.73	0.046	0.054	0.06	1.26
	1.58	3.13	0.29	2.03	0.18	1.53

本研究では、電子顕微鏡観察と高角度分解能を有するEBSD測定を行い、キンク強化機構について検討した。

▶ 回位の存在証明 / フランクベクトルの定量評価

キンクを挟む母相の結晶方位回転量からフランクベクトルの大きさを決定。幾何学的予測との良い一致を示した。

▶ 二回変形試験

キンク境界を挟んだ両側に特徴的な転位のpile-upが観察された。これは、(回位を含む)キンク境界が後に生じる塑性変形に効果的な障害として広範囲に作用することを意味している。

45° 方向からの変形により、底面すべりに優先して、キンク近傍に二次キンクの形成が認められた。二重圧縮試験の際のフランクベクトルを評価したところ、せん断変形によって、キンク周囲のフランクベクトルは大きくなる傾向が認められた。これらは、キンク周囲に新たな回位の生成が起きたことを意味している。

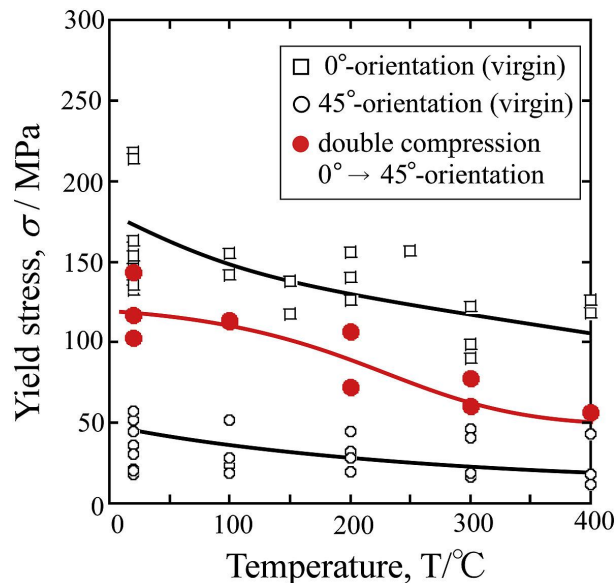
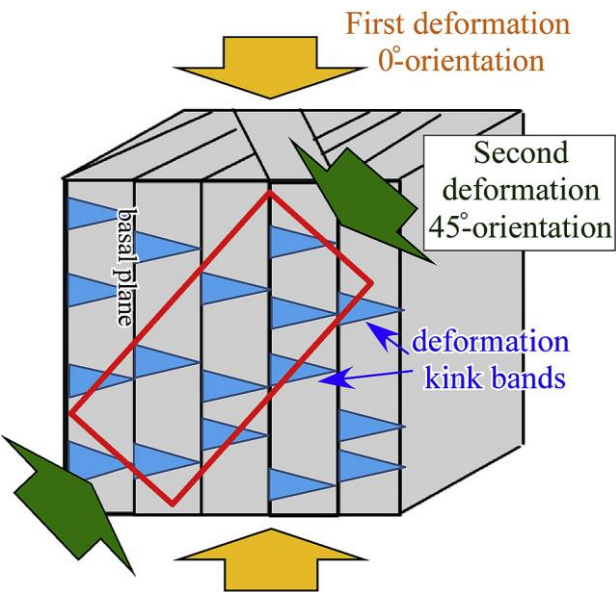
原著論文: [Role of disclinations around kink bands on deformation behavior in Mg–Zn–Y alloys with a long-period stacking ordered phase, T. Tokuzumi*](#), M. Mitsuhashi, S. Yamasaki, T. Inamura, T. Fujii, H. Nakashima, *Acta Materialia*, 248 (2023), 118785.

これまでの成果(抜粋)

- ▶ 実験的に回位のもつフランクベクトルを評価。幾何学的予測と良い一致を示す。
- ▶ キンク周囲に大きな弾性応力場の形成。回位の存在を裏付けるものと考えられる。

研究背景⁹⁾

「二重圧縮試験」によるキンク強化量の定量評価



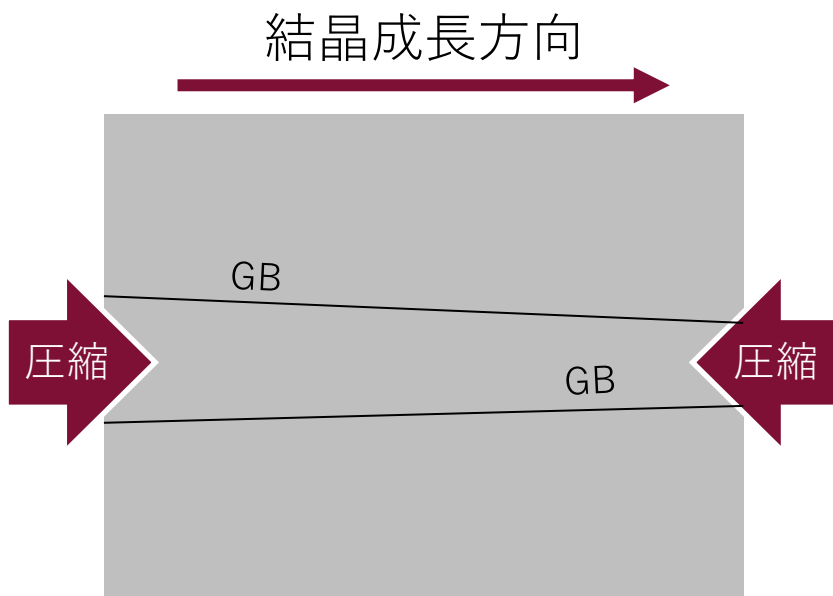
問題点

- 多結晶体での評価
- 一度目の圧縮試験中に生じた加工硬化の影響
- 延性の評価

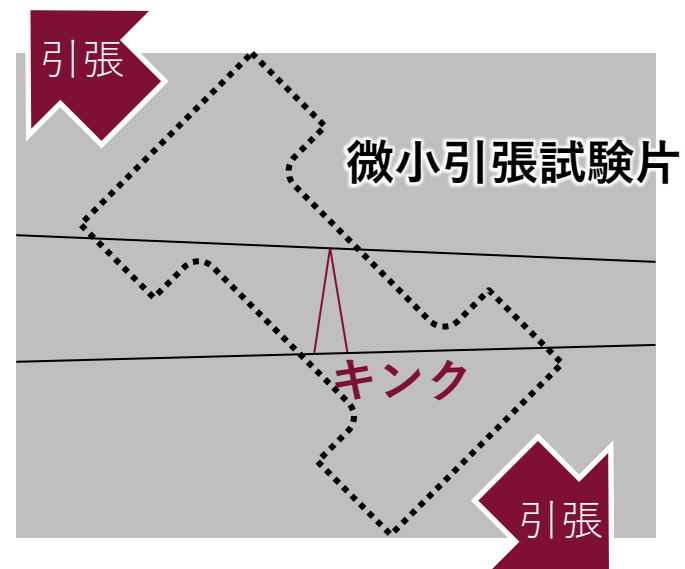
○ 観察試料

LPSO単相Mg-9Y-6Zn一方向凝固材
 凝固方向 \perp [0001] 凝固方向 \parallel [11 $\bar{2}$ 0]

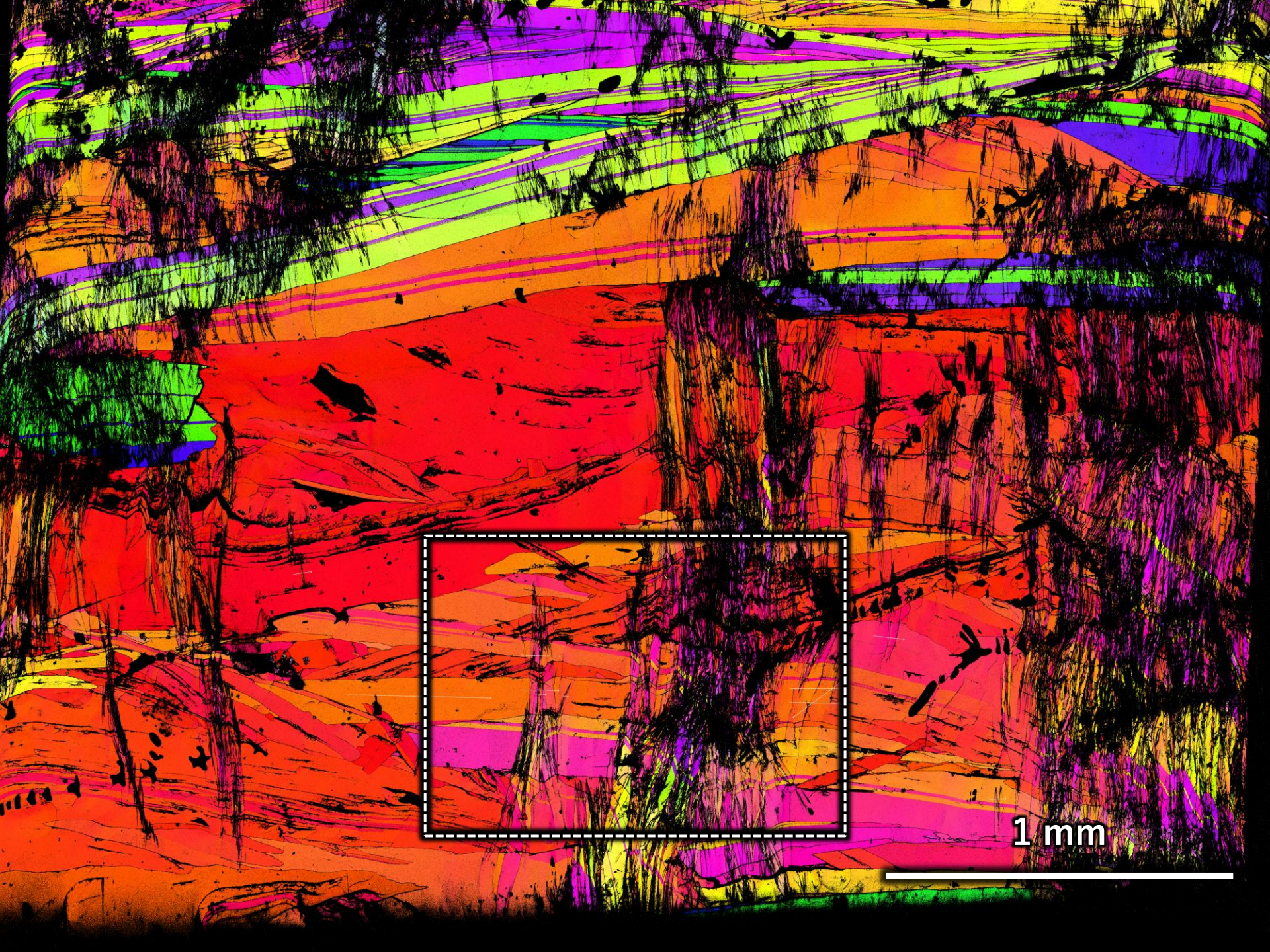
○ 力学試験…圧縮試験、微小引張試験



0° 圧縮 (1回目変形)

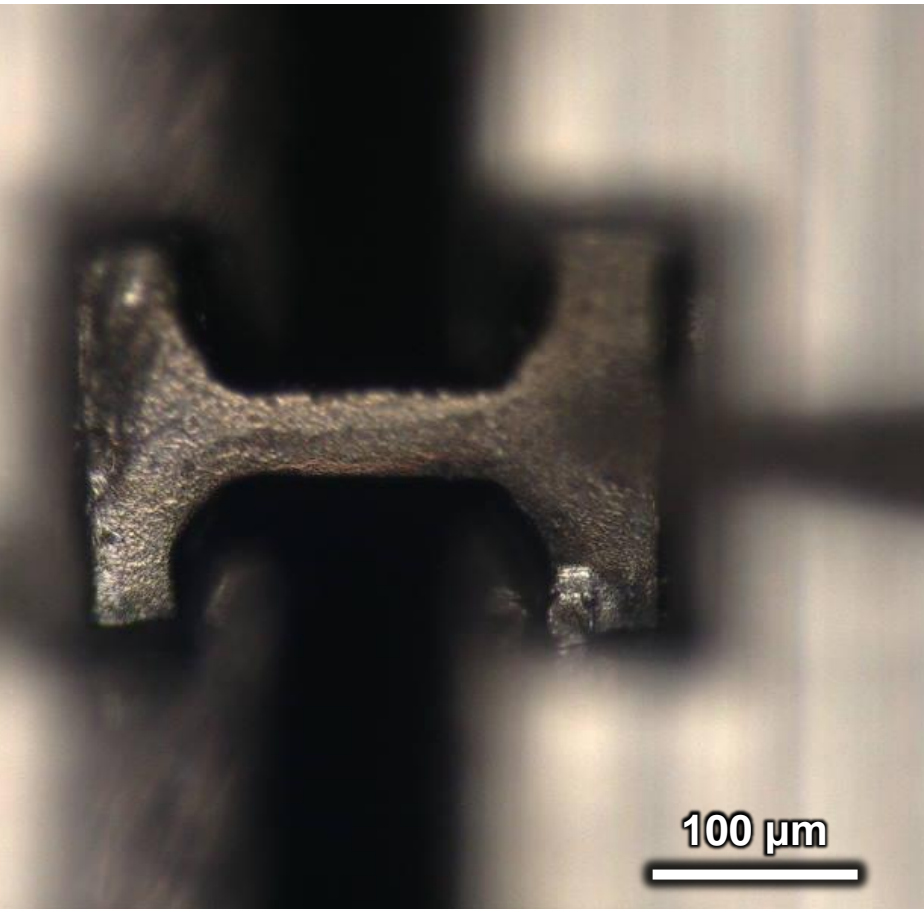


45° 引張 (2回目変形)

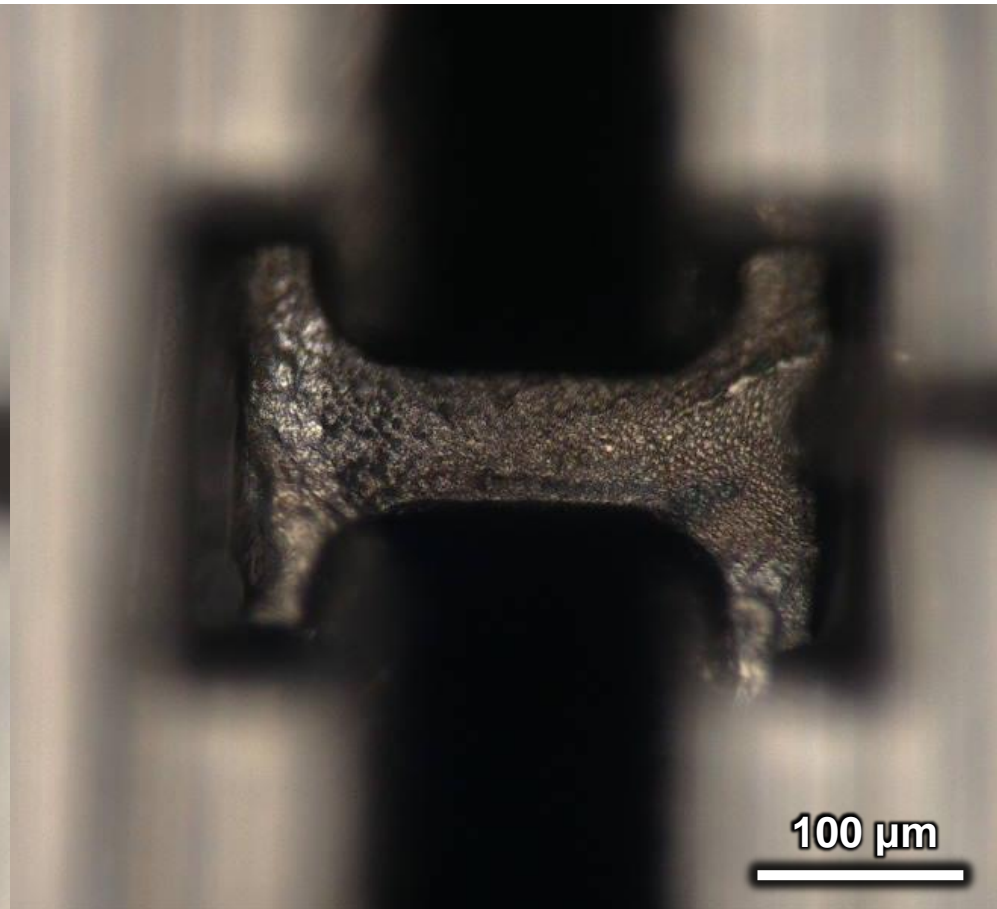


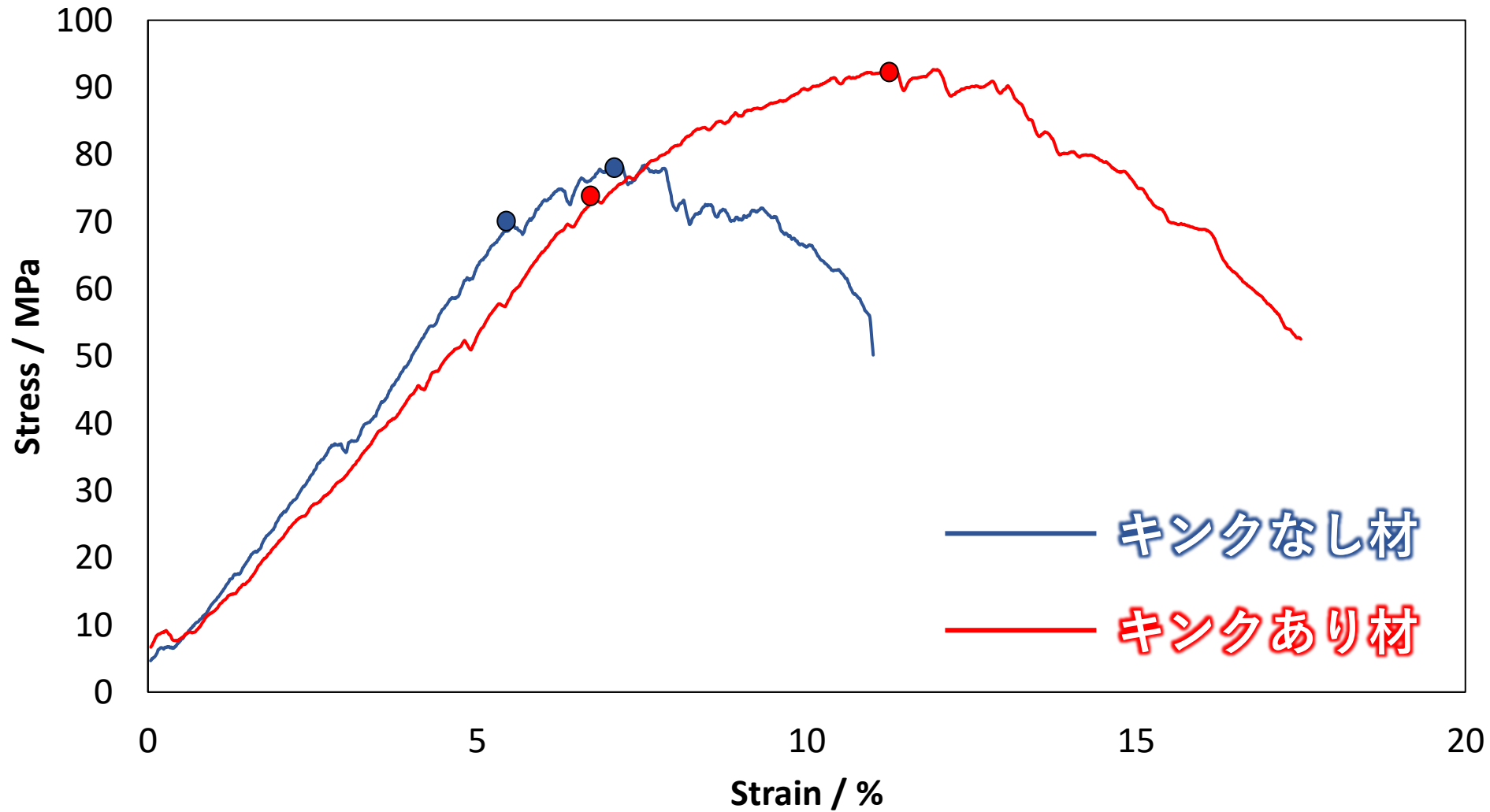


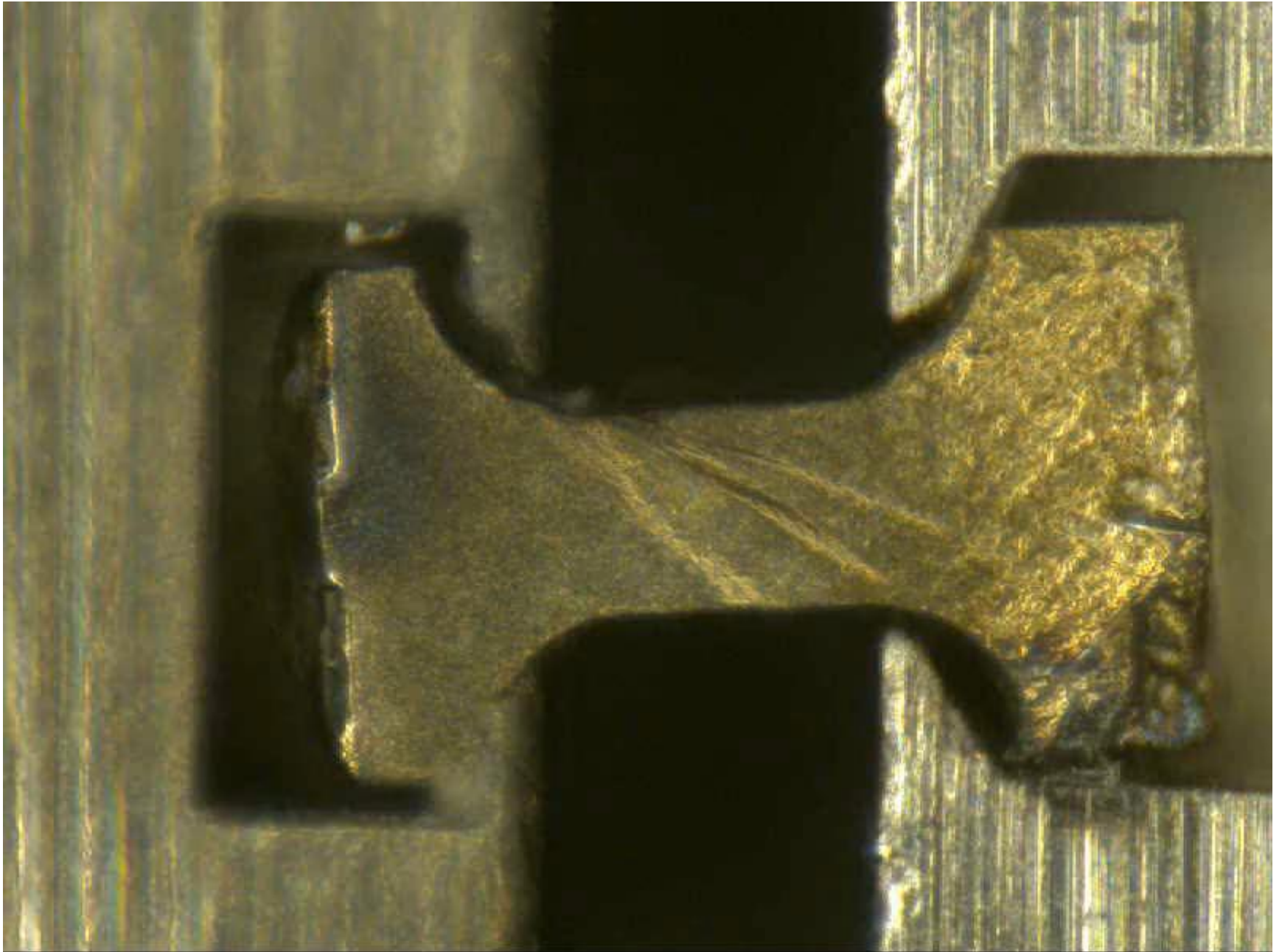
キンクなし材

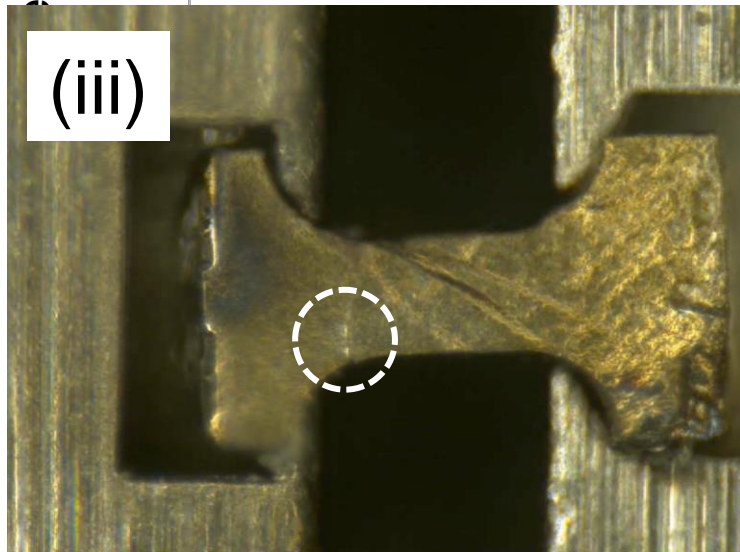
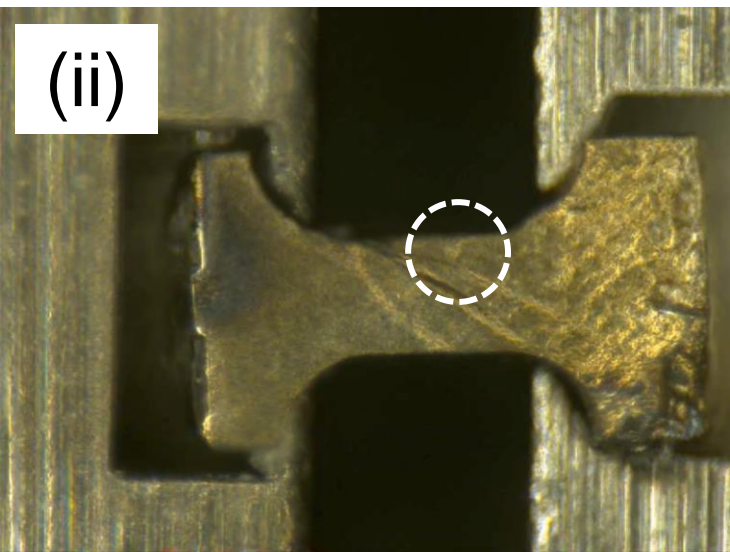
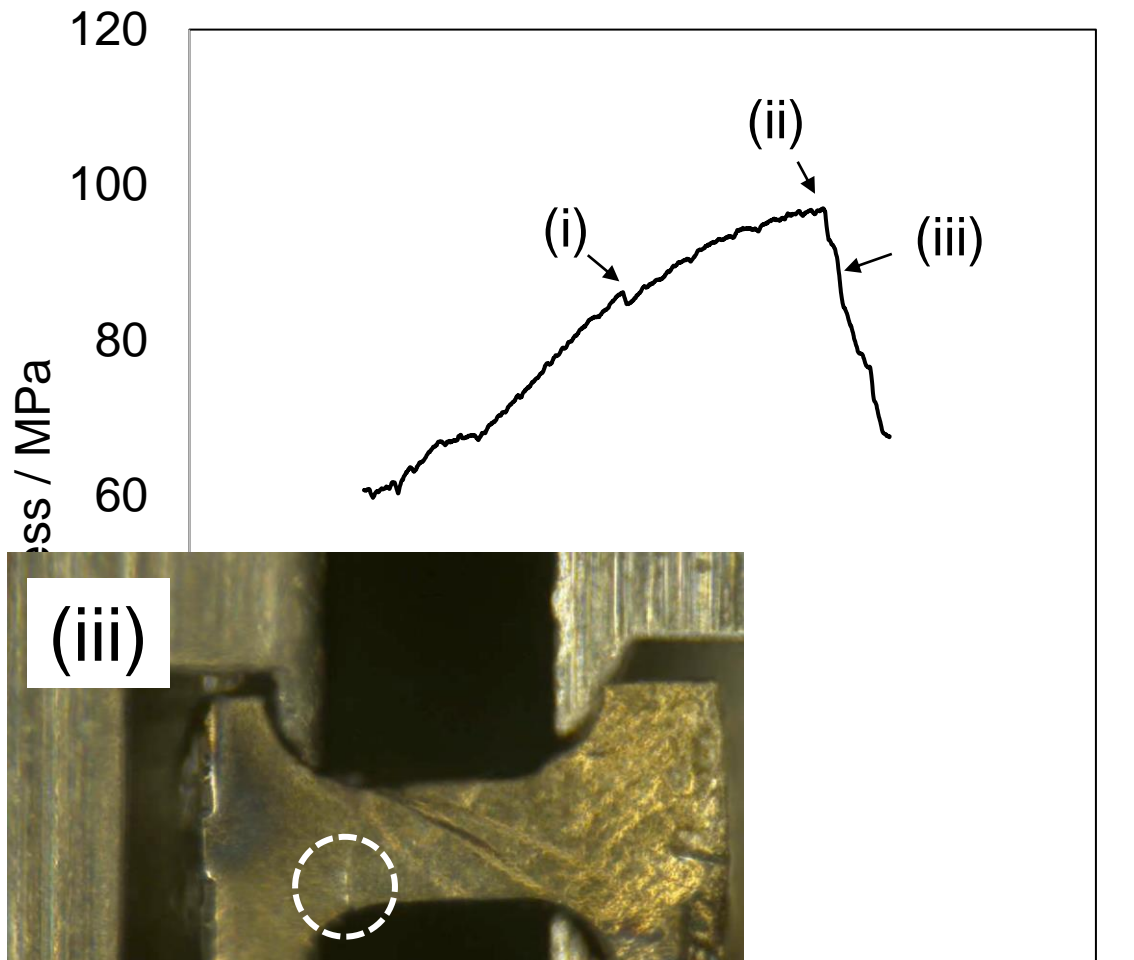
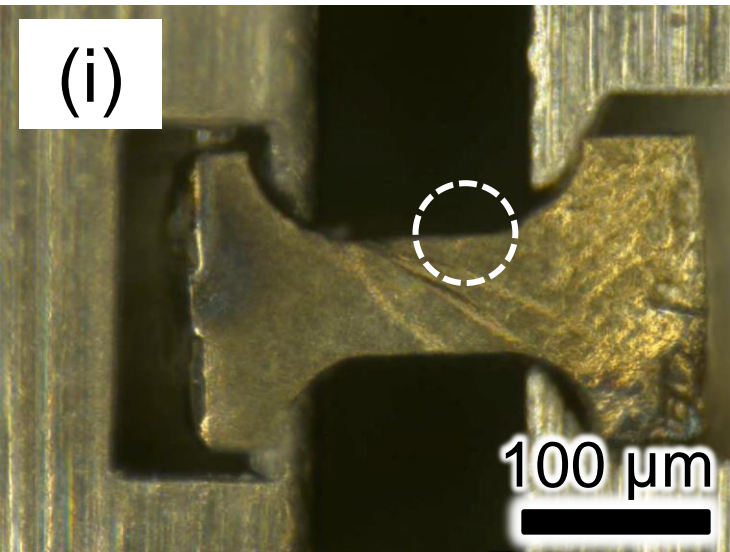


キンクあり材

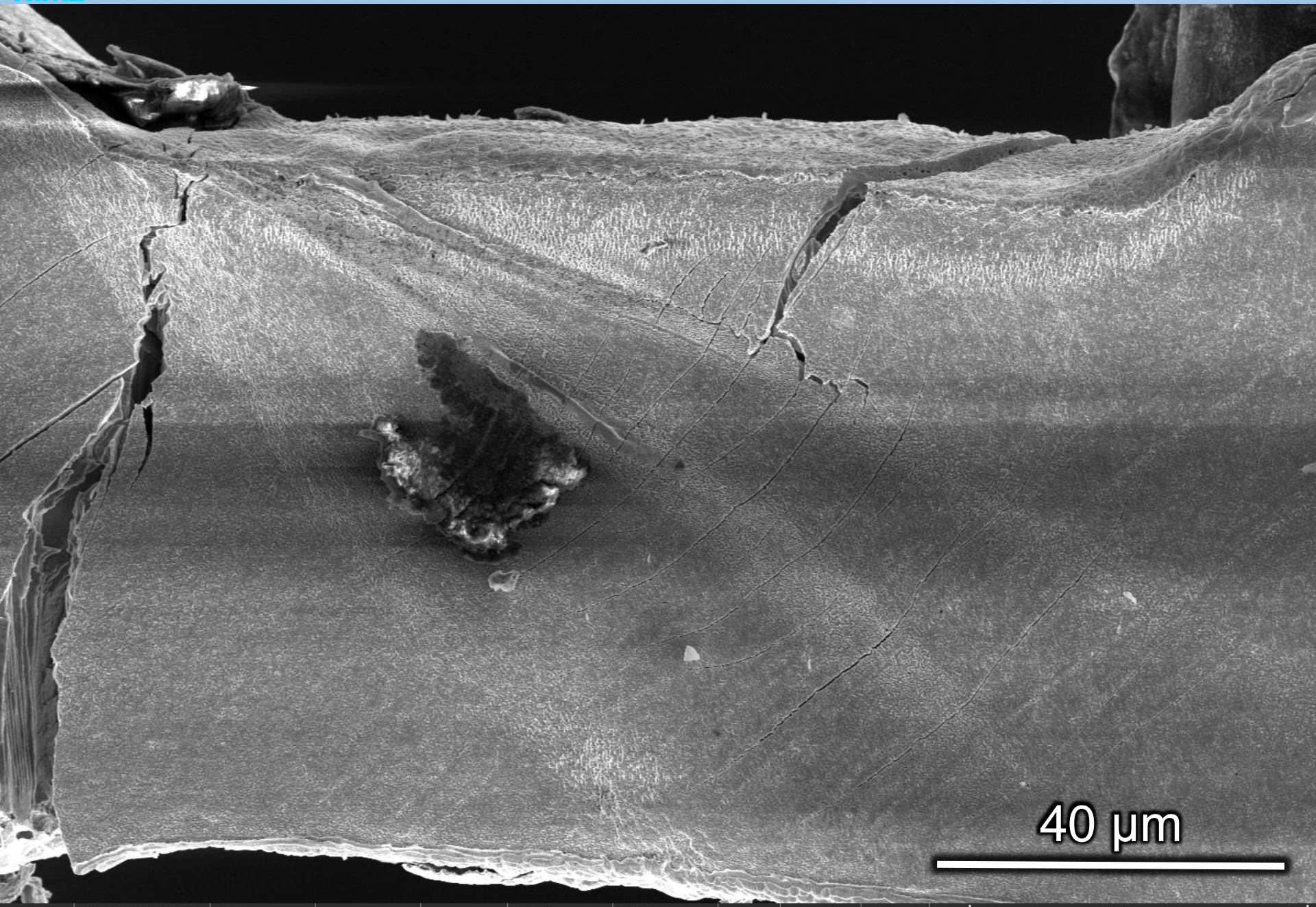






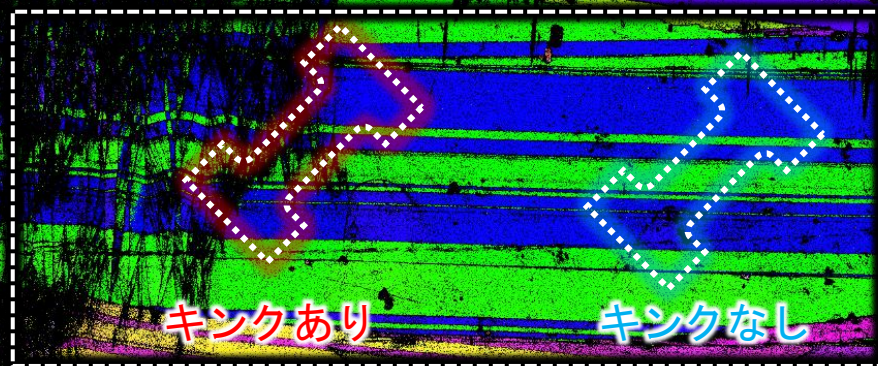


5 20 25

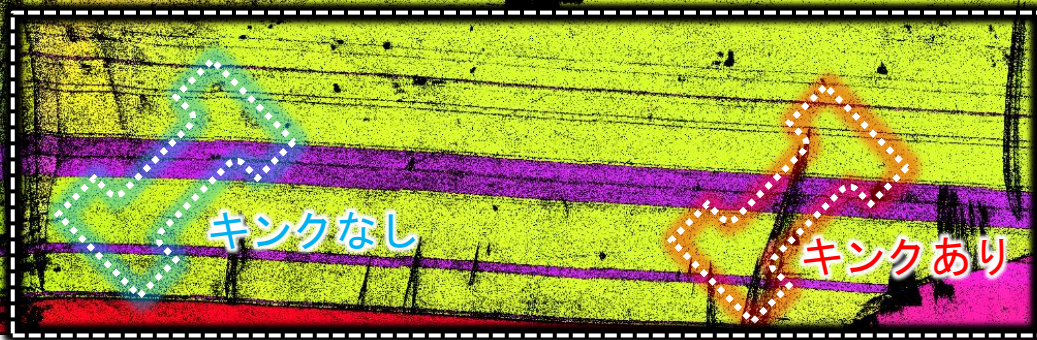


40 μm

その4 大角キンク群



その3 大角キンク

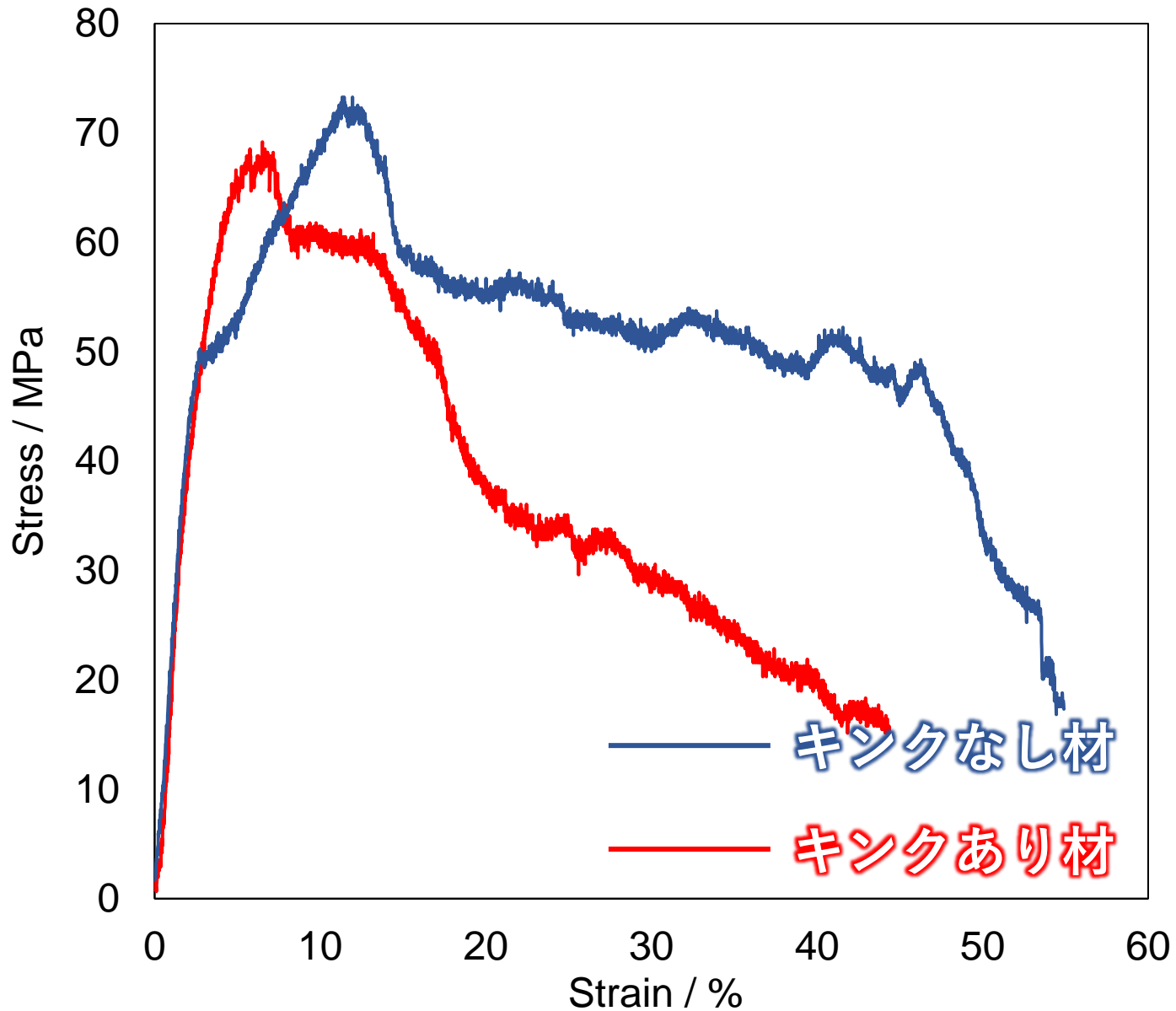


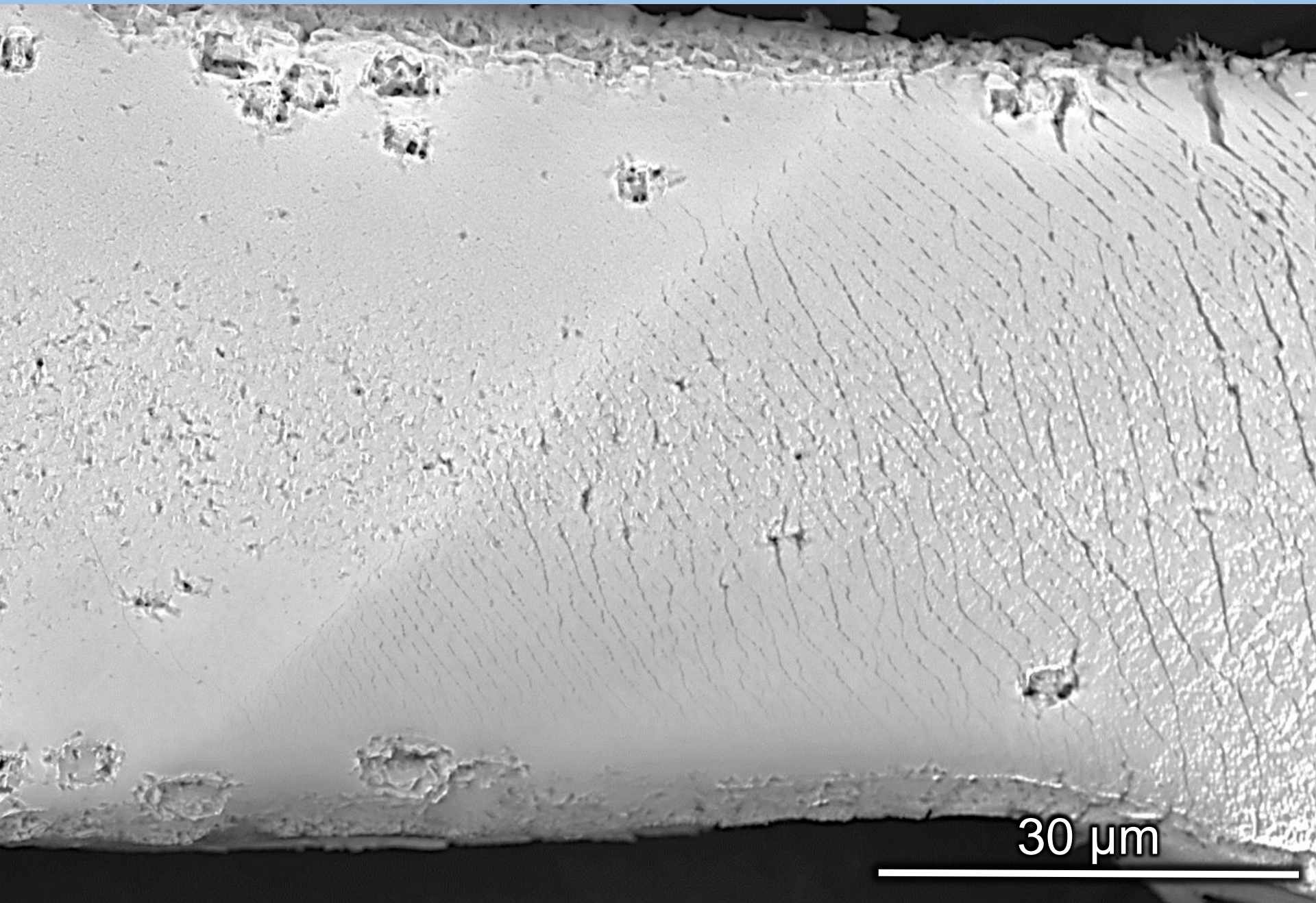
$$\omega_{\text{cal}} = \cos^{-1} \left[\frac{4(s_1^2 + s_2^2 - s_1 s_2 + 4)^2 - s_1^2 s_2^2 (s_2 - s_1)^2}{(4 + s_1^2)(4 + s_2^2)(4 + (-s_1 + s_2)^2)} \right] \times \frac{180}{\pi}$$

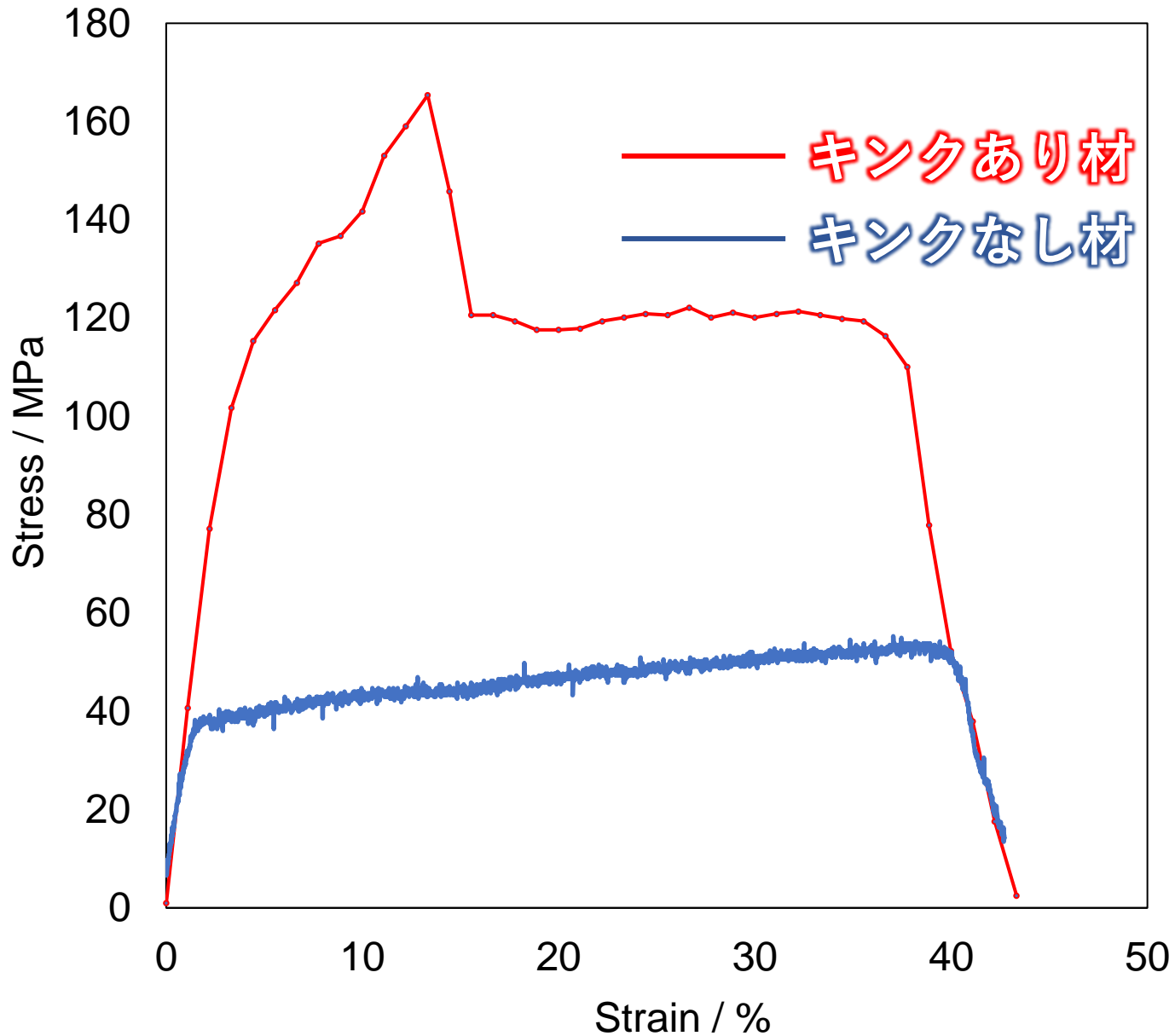
$$s_1 = \frac{2\sqrt{1 - \cos[\theta_1]}}{\sqrt{1 + \cos[\theta_1]}}, s_2 = -\frac{2\sqrt{1 - \cos[\theta_2]}}{\sqrt{1 + \cos[\theta_2]}}$$

ここで、 s はせん断量、 θ はキンクの回転角である。

200 μm







本研究では、微小引張試験によりキンクが含まれる際の強度・延性の変化を評価した。

1. 微小引張試験においてもキンクがすべりを抑制する様子(キンク強化現象)が明確に観察された。また、キンクはき裂の進展をも抑制することが明らかになった。
2. キンクが導入されると、加工硬化により延性が向上する傾向がみられた。降伏応力の上昇量は、キンクの回転角 = フランクベクトルの大きさ = 回位のもつエネルギー(弾性応力場)の大きさに依存する傾向がみられた。

本研究では、電子顕微鏡観察とEBSD測定を行い、長周期積層構造型マグネシウム合金に生じるキンク変形について検討した。

▶ **キンク形成挙動** S. Yamasaki*, T. Tokuzumi et al.: Acta Materialia, 195(2020), 25.

表面起伏としてのキンクが形成する前駆段階として、表面起伏の小さな方位回転領域(プレキンク)が形成されることが明らかとなった。

▶ **キンクの三次元形態** T. Tokuzumi* et al.: Materialia, 12(2020), 100716.

プレキンクは試料内部において、通常のキンクと同様の結晶学的特徴を有していた。観察されたキンクの三次元的な結晶学的特徴から、キンクの形成過程は互いに反対符号の回位のペアの配置によって説明された。

▶ **キンク強化機構⇒回位の弾性応力場によるもの**

EBSD測定によりキンク形成に伴い回位が導入されることを明らかにした。SEM観察により、キンクが明瞭に底面すべりを抑制する様子が提供された。また、小角キンク境界の両側に広範囲の転位のパイルアップが観察された。これは、回位を含むキンク境界が一般的な結晶粒界とは全く異なるふるまい、すなわち、回位を含むキンク境界が、後に生じる塑性変形に効果的な障害として広範囲に作用することを意味している。

T. Tokuzumi* et al.: Acta Materialia, 248(2023), 118785.

