

シンクロ型 LPSO 構造相の 塑性変形挙動

萩原 幸司* 東田 賢二**

1. はじめに

周期的な積層変調と濃度変調の同期したシンクロ型長周期積層構造 (Synchronized long-period stacking ordered (LPSO) structure) の力学的性質に関心が集まっている。その理由としてはまず、この LPSO 構造相を強化相とした高強度・高耐熱マグネシウム合金 (LPSO 型マグネシウム合金) が我が国で開発され、その応用研究が進められていることが挙げられるが、合わせて基礎研究の見地からもその力学的挙動に興味深い性質が現れることが知られている。

一般に HCP 構造を基盤とする金属合金に代表される塑性異方性の強い材料では、立方晶金属とは全く異なった特異な変形挙動が現れる。例えばマグネシウム単結晶では、室温で単軸引張変形したときの応力-ひずみ曲線に、せん断ひずみで 250% にも及ぶ容易すべり領域と呼ばれる加工硬化率の極めて低い変形段階が現れる⁽¹⁾。この容易すべり領域は、HCP と同じ稠密構造をもった立方晶系の FCC 結晶では段階 I に対応するもので、FCC ではせん断ひずみで高々 5~10% の長さの段階 I しか現れない。容易すべり領域が持続する条件は、単一すべりが維持されることであり、二次すべり系が活動し始めると段階 I は終了し、高い加工硬化率を持った段階 II に遷移する。すなわち、マグネシウム結晶における極端に長い容易すべり領域の出現は、底面すべりの圧倒的な優位性、換言すれば、この結晶系の極めて強い塑性異方性の証である。

ところでマグネシウム結晶を底面に平行に外部負荷応力の軸をとって圧縮変形すると {10 $\bar{1}$ 2} 面に沿った双晶変形を容易に引き起こす。しかし、先に述べたマグネシウム系 LPSO 構造相においては、一般にそれが抑制され、後述するようにキンク帯 (kink bands) と呼ばれる底面 (0001) 面が大きく屈曲した領域が形成されることで圧縮変位が担われる。この特異な変形モードは、一種の結晶の座屈現象とも捉えられ、古くは、Orowan によってカドミウム単結晶の圧縮変形で見出

されたものであるが⁽²⁾、近年 Ti-Si-C 系セラミックスなど塑性異方性の極めて強い結晶性材料においてキンク帯形成による延性発現が見出される⁽³⁾など、新たな注目を浴びている。

本稿では、このような状況に鑑み、主にマグネシウム系 LPSO 構造相、並びにそれを含むマグネシウム合金を取り上げ、シンクロ型 LPSO 構造の塑性変形挙動の特徴とその材料強度に及ぼす影響について考える。

2. LPSO 相の塑性変形挙動

LPSO 相にて活動する変形モード、塑性挙動の詳細を知るには、マグネシウム同様単結晶を用いた検討が望まれる。しかし現在までのところ通常の結晶育成法で LPSO 相の単結晶作製に成功した報告はなく、代えて我々はブリッジマン法により育成した一方向性凝固 (directionally solidified: DS) 結晶を用いた検討を進めている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。図 1 中に、得られた DS 結晶中の組織を示す。母合金として Mg₈₈Zn₅Y₇ (at%) 組成を選択したが、育成中の Mg の揮発等により、得られた結晶

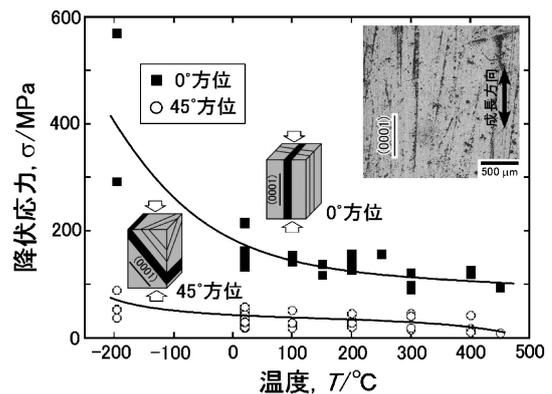


図 1 Mg₈₅Zn₇Y₈ 18R 型 LPSO 相一方向性凝固 (DS) 結晶が示す降伏応力の温度、荷重軸方位依存性。図中に DS 結晶中に見られる組織形態を示す。論文 (4) より改変して引用。

* 大阪大学准教授；大学院工学研究科 知能・機能創成工学専攻 (〒656-0871 吹田市山田丘 2-1)

** 九州大学教授；大学院工学研究院材料工学部門

Plastic Deformation Behavior of Synchronized LPSO Phase; Koji Hagihara* and Kenji Higashida** (*Department of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita. **Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: LPSO phase, magnesium alloys, mechanical properties

2014年10月29日受理 [doi:10.2320/materia.54.60]

の組成はおおよそ $Mg_{85}Zn_7Y_8$ (at%) となっていることが ICP 分析により確認された。TEM による diffraction pattern (DP) 解析より、得られた DS 結晶中、粒界等には $Mg_3Zn_3Y_2$ 相 (W 相) の存在が認められるものの、その大部分は最密充填 GCP 構造における共通の (0001) 最密結晶面が c 軸方向に 18 層周期で積層することで斜方面体の結晶対称性を示す、いわゆる 18R シンクロ型 LPSO 相より構成されることが確認された。図 1 中に示すように DS 結晶中 LPSO 相は平均厚さ約 100 μm 程度の板状を呈し、成長方向に対しその板状界面が平行になるように配列していた。TEM 観察によりこの板状結晶粒の平滑な界面は (0001) に平行であり、かつ多くの結晶粒は成長方向に対し $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ が平行となるよう配列した、いわゆる basal-fiber texture の発達を確認された。

このような集合組織を有する DS 結晶の降伏応力を圧縮試験により評価した結果を図 1 に示す。この際荷重軸方位として、成長方向に平行 (0° 方位), 45° 傾いた方位 (45° 方位) の 2 方位を選択し試験を行った。上述の結晶学的特徴を考慮すると、 0° 方位では多くの結晶粒において荷重軸が $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ に近く、一方 45° 方位では幾つかの結晶粒において荷重軸と (0001) 底面が 45° に近い角度をなしている。圧縮試験の結果、これら両方位において DS 結晶では、 $-196^\circ C$ の低温でも塑性変形が可能であり、降伏応力は温度の上昇に伴い共に単調に低下する傾向を示した。但し両方位での降伏応力は大きく異なり、 0° 方位では 45° 方位と比較して全温度域で総じて著しく高い降伏応力が認められた。このことは両方位での塑性挙動が全く異なる機構に支配されていることを示唆している。実際に試験後の試料観察を行ったところ、図 2(a)–(c) に示すように両方位にて全く異なる変形組織の発達が確認された。 45° 方位での圧縮後には、図 2(a) に示すように結晶粒内に微細なすべり線の導入が観察された。同様のすべり線導入は $-196 \sim 400^\circ C$ までの全試験温度域にて観察された。前述したように LPSO 相の板状界面は (0001) に平行であることから、このようなすべり線の導入は、 45° 方位では全試験温度域にて底面すべりにより塑性変形が生じたことを意味している。TEM による転位の $g \cdot b$ コントラスト解析より活動する底面転位のバーガースベクトルは $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ に平行であることが同定され、すなわち LPSO 相中においても

Mg 結晶中と同様に (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 底面すべりが活動し得ることが明らかとなった。図 1 に示すように、この 45° 方位における降伏応力は例えば室温において約 20~60 MPa とかなり低い値を示した。降伏応力値のばらつきは DS 結晶中の各結晶粒方位の幾分かの変化に由来する各試料中の最大シュミット因子値のばらつきによると考えられることから、底面すべりの CRSS は降伏応力の最小値 20 MPa と最大シュミット因子 (0.5) との積より約 10 MPa と推察された。この値については近年京大・岸田、乾らによる LPSO 相単相のマイクロピラー圧縮試験という新たな手法にて、概ねその妥当性が確認された (~ 7 MPa) (6)。この CRSS 値は一般的な Mg 合金中のそれよりは高いものの、北大・三浦らにより評価された Mg-Y 固溶体中の値 (7) とはほぼ同値である。すなわち本結果は、LPSO 相の特有の積層変調、濃度変調は、底面すべりの活動に対してはそれほど大きな影響を与えないことを示唆している。この底面すべりの活動により 45° 方位では少なくとも室温で 10% 以上の圧縮変形が実現され、大きな塑性変形能が確認された。

一方 0° 方位では、多くの結晶粒内において荷重軸が $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ に近いことから底面すべりの活動は強く抑制されることになる。この結果として塑性挙動は 45° 方位とは大きく異なる様相を示し、具体的には図 2(b) に示すように、圧縮によりくさび状の変形組織が、圧縮軸にほぼ平行に整列した LPSO 相の粒界に対しほぼ直交するように多く形成するのが観察された。このくさび状の組織内部では底面すべり線に明確な屈曲が見られ、大きな方位変化が起こっていることが考えられるため、この組織は一種の変形帯と見なされる。また、 $400^\circ C$ 以上の高温域ではこれに加え、図 2(c) に示すように粒界と交差するような非底面すべり (SEM-EBSD, TEM による解析から $\{1\bar{1}00\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 柱面すべりと同定 (8) の活動も部分的に認められるようになった。しかし、それ以下の温度域ではこのくさび状変形組織の形成が塑性変形を担う主モードとして観察された。このくさび状組織の素性 (起源) を明らかにすべく、室温圧縮後試料の TEM 観察を行った結果を図 3 に示す。くさび状組織はその多くが局所的に集団で形成する

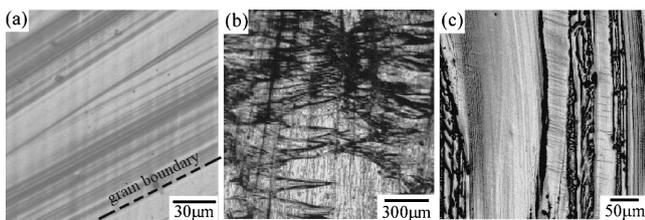


図 2 18R 型 LPSO 相 DS 結晶の変形において観察される 3 種の変形モード (a) (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 底面すべり (45° 方位), (b) キンク変形帯 (0° 方位), (c) $\{1\bar{1}00\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 柱面すべり (0° 方位, $400^\circ C$). 論文 (4), (5) より改変して引用。荷重軸は紙面垂直方向。

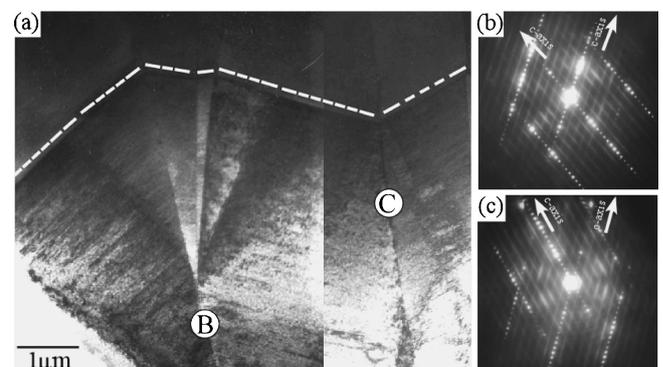


図 3 (a) 0° 方位での室温変形により試料に導入されたキンク変形帯の TEM 明視野像。 (b), (c) キンク変形帯界面における結晶回転を示す $[1\bar{1}00]$ 回折パターン。論文 (4) より改変して引用。

傾向を示し、その内部には図3(a)に示すように大量の転位が頻りに観察された。これら転位は $g \cdot b$ 解析の結果ほとんどが $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 転位と同定された。ここで図3(a)中上部の結晶粒に着目すると、くさび状組織の形成に伴い、板状の LPSO 相が点線で示すように大きく折れ曲がったことが見て取れる。ここで興味深いことに、この変形帯形成により生じた結晶の折れ曲がり角度について、図3(b), (c)に示すくさび状組織と母相との界面上で取得した $[1\bar{1}00]$ 入射の回折パターンから計測された回転角と比較したところ、両者はほぼ一致することが見いだされた。このことはすなわち、この 0° 方位圧縮により形成されるくさび状組織は、原子の集団的な再配列により形成する変形双晶やマルテンサイトではないことを示唆している。我々はその起源として、局所での底面転位の爆発的な増殖、配列に由来するキंक帯(kink bands)である可能性を提案している。キंक帯は前述のように LPSO 相同様、単一すべりのみが他のモードに比べ著しく活動可能な材料、例えば hcp-Cd, Zn⁽²⁾⁽⁹⁾ や Ti₃SiC₂ などの MAX-phase⁽³⁾ と呼ばれるセラミックス中にて観察される変形様式である。ただし前述の京大・岸田、乾らのマイクロピラーを用いた検討によると、この LPSO 相内でもキंक帯形成に加え双晶発生の可能性があることが指摘されており⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾、このキंक帯形成の起源については今後さらなる検討が必要である。またこのようにして形成される変形帯が LPSO 相のその後の変形挙動に与える寄与についても、現在計算解析グループ等との連携により検討を進めている。

このように LPSO 相はその特徴的な結晶構造に由来し、基本的には底面すべりのみが支配的に活動することで、極めて強い塑性異方性を発現することが見いだされた。しかしその底面すべりの活動が強く抑制された場合には、緩和機構としてキंक帯が形成することで、容易に破壊に至ることなくある程度の圧縮延性が生み出されることが明らかとなった。このような LPSO 相の示す特異な塑性異方性が、後述するように Mg/LPSO 二相合金が優れた力学特性を示す源となっている。

3. Mg/LPSO 二相合金の強化機構

前述のように、Mg/LPSO 二相合金は従来にない高強度とある程度の延性を同時に具備する優れた力学特性を示すことから、次世代軽量構造材料として実用化に向け大きな注目を集めている。ここで重要なことは、この Mg/LPSO 二相合金の優れた力学特性は、押出、鍛造といった加工熱処理を経ることで特にその特性向上が顕著に発現する、という特徴を示すことである。この点に着目し我々は Mg/LPSO 複相押出材の変形機構解析を行い、その結果 LPSO 相は強化相としての直接的寄与に加え、微細組織発達を促す間接的寄与との両面から本合金の強化に大きな影響を及ぼしていることを明らかにした⁽¹¹⁾。まず微細組織発達を促す間接的寄与の詳細として、図4(a), (b)に Mg_{99.2}Zn_{0.2}Y_{0.6}, Mg₉₇Zn₁Y₂(at%) 合金を 450°C で押出処理(押出比 10:1)した際の組織を示す。

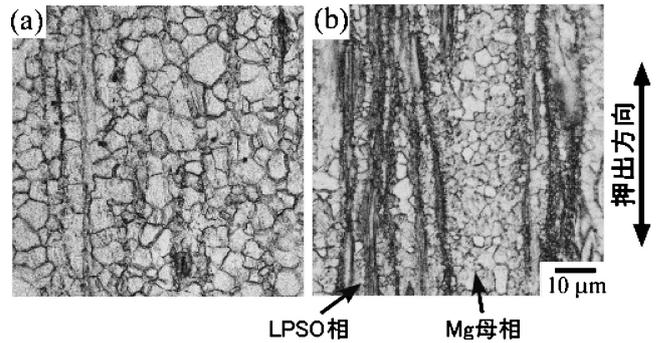


図4 押出材中の組織形態 (a) Mg_{99.2}Zn_{0.2}Y_{0.6}(Mg 固溶体合金)(b) Mg₉₇Zn₁Y₂(Mg/LPSO 二相合金). 押出し条件: 450°C, 押出比10:1. 論文(11)より改変して引用.

後者は Mg 母相に対し LPSO 相を約 24% 含む典型的 Mg/LPSO 二相合金であり、一方前者はその二相合金中の Mg 母相濃度に近いバルク組成を有する Mg 固溶体合金 (LPSO 相体積 3%) である。二相合金中にて黒いコントラストで見える LPSO 相は、押出処理により底面が押出方向に平行となるように繊維状に配列しているのが見て取れる。またその伸長した LPSO 相粒に挟まれた Mg 母相中では、押出処理中に動的再結晶が生じることで、平均粒径約 2.6 μm と極めて顕著な微細化が達成されている。一方、同一条件で押出した Mg_{99.2}Zn_{0.2}Y_{0.6} 固溶体合金中では図4(a)に示すように再結晶粒のサイズが若干大きく、その平均粒径は約 8.3 μm と評価された。このことは LPSO 相の存在が加工熱処理時に再結晶粒の微細化を効果的に促すことを明瞭に示している。この点に関し、熊本大・山崎らは冷却条件を制御した種々の母合金を準備し押出処理を施すことで、LPSO 相の分布を支配する二次デンドライトアーム間隔が Mg 母相中の再結晶挙動に強い影響を与えることを定量的に明らかにした⁽¹²⁾。冷却速度を低下させることで意図的に LPSO 相の分散をまばらにした二相合金押出材中では、再結晶発達領域の体積率が著しく減少することを明らかにし、また図5に示すように、その際には LPSO 相の近傍で再結晶粒の発達が選択的に生じることを見出した。LPSO 相中では前節で述べたようにその塑性変形抵抗が高いばかりでなく、活動変形モードが限定されることから、押出処理時には Mg/LPSO 異相界面にて Mg 母相側にそれを補完する塑性ひずみ集中とそれに伴う塑性ひずみ勾配が生じ、界面近傍の母相中に転位が高頻度で堆積することが期待される。この転位堆積が亜粒界の形成、発達を促し、この結果 Ion らにより提案されたいわゆる particle stimulated nucleation⁽¹³⁾ と類似の機構により、Mg/LPSO 相界面近傍にて動的再結晶が効果的に促進されることで著しい微細化が達成されると考えられる。一般にこのような転位堆積を促す異相界面の導入は、その後の変形においてクラック形成の起点となり延性低下をもたらしやすいが、Mg/LPSO 二相合金ではその傾向が低いというのが大きな特徴である。このようにして形成される再結晶粒は複数の異なるバ

一ガースペクトルを有する転位のタンブル化を起点とするため大きな結晶回転を伴うことが多く、その結果図5に示すように特定の集合組織を持たないランダムに方位が分布した結晶粒群の発達につながり、このようなランダム再結晶粒の発達がMg合金の延性向上に極めて有効に寄与すると考えられる。

このようなMg母相の結晶粒微細化は延性向上のみならず、Hall-Petch則を通じて本合金の強化にも著しく寄与する。図6(a)は、各押出材ならびにそれらに400~475°Cの広い温度範囲で熱処理を施すことによりMg母相内の結晶粒径を広範に制御した各試料に対し、圧縮軸が押出方向に平行および、45度傾いた二方位にて圧縮試験をすることで得られた、降伏応力とMg母相結晶粒サイズとの相関を示している。Mg母相中の結晶粒径がより微細なMg/LPSO二相合金は、Mg固溶体合金よりも著しく高い強度を示し、またその強度はMg母相結晶粒サイズの低下に伴い単調に増加する傾向が認められることから、結晶粒微細化による本合金の強化が明瞭に示唆された。しかしここで、Mg/LPSO二相合金の強度が、Mg固溶体合金同様に、Mg母相の微細化の

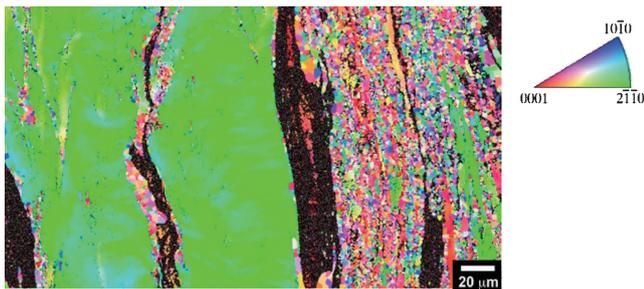


図5 Mg₉₇Zn₁Y₂二相合金にて、LPSO相を粗大に分散させた母合金を押出した際の試料中Mg母相のSEM-EBSD像。黒い部分がLPSO相に対応する。熊本大・山崎らによる論文(12)より改変して引用。

みに支えられていると考えることは適切でない。何故なら、図6(a)中に示した0°方位と45°方位での降伏応力差に注目すると、Mg固溶体合金中では両差にほとんど差が認められないのに対し、Mg/LPSO二相合金では、0°方位の値が45°方位に比べ著しく高い値を示すという実験事実が認められるからである。上述のようにMg母相中の再結晶粒の方位分布は概ねランダムであることから、再結晶組織の発達は塑性異方性を生み出す要因とはなり得ない。すなわち、ここで見出された二相合金の強度の異方性はLPSO構造相のそれを明確に反映したもので、二相合金中においてLPSO相は組織微細化の起点としての寄与のみならず、直接的に強化相としても塑性挙動に影響を及ぼしていることを示している。

この際の具体的な強化機構として、図4(b)に示したように二相合金中LPSO相は比較的大きなサイズで押出方向に沿って長く伸長した形態にて存在することから、LPSO相は析出強化相というよりはむしろ、その形態から以下の式に示す短繊維複合則に従う形で強化に寄与しているものと考えられる。

$$\sigma = \bar{\sigma}_f V_f + \sigma'_M (1 - V_f) \quad (1)$$

$$\bar{\sigma}_f = \sigma_f (1 - l_c/2l), \quad l_c = \sigma_f d / 2\tau_y \approx \sigma_f d / \sigma_{My} \quad (2)$$

ここで、 $\bar{\sigma}_f$: 複相合金中にてLPSO相が担う応力、 σ'_M : 複相合金中の母相が担う応力、 V_f : LPSO相の体積率、 σ_f : LPSO相単相の降伏応力、 l : LPSO相の長さ、 d : LPSO相の相当直径、 τ_y : Mg母相せん断降伏応力、 σ_{My} : Mg母相降伏応力である。

実際に押出まま材およびそれに400, 450, 475°Cにて1週間熱処理を施した各試料について内部組織形態を観察・評価し、式(1), (2)に各特性値を代入することで降伏応力を算出した結果を図6(b)に示す。押出まま材、400°C熱処理材といった、LPSO相が30 μm以上の比較的大きな形態を有する試料においては、予測通り計算値は実験値と比較的良好一致を示し、LPSO相による短繊維型複合強化の発現が実証された。一方で長時間熱処理によりLPSO相が短く分断された

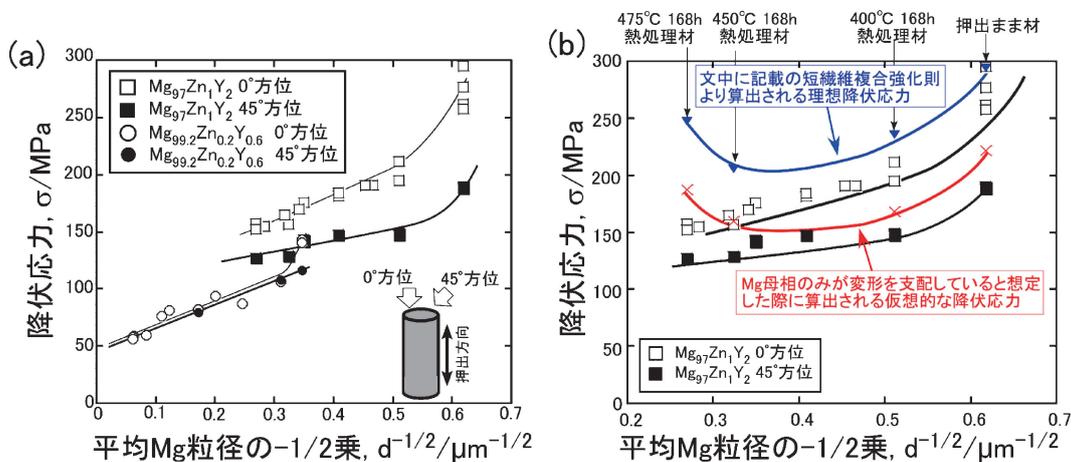


図6 (a) Mg固溶体合金、Mg/LPSO二相合金押出材における室温降伏応力の熱処理による変化。横軸をMg母相の結晶粒径の-1/2乗にて整理。(b)短繊維複合強化則に従う場合(青線)およびMg母相のみが応力を担う場合の仮想降伏応力(赤線)と実験値との比較。論文(11)より改変して引用。

