

# マグネシウム合金の変形・破壊における 変形双晶の役割と新合金探索

安藤 大輔\*

## 1. はじめに

このたびは本誌へ執筆の機会を頂き感謝しています。私は学部生時代から今まで、汎用 Mg 展伸材である AZ31 合金や、レアアース(RE)添加 Mg 合金における変形・破壊時の変形双晶の役割について基礎研究を行ってきました。本稿では、それら実験結果の紹介と、近年独自に取り組んでいる Mg 合金を Ti 合金のように材料組織制御したいという研究についても触れさせていただきます。

## 2. Mg 合金の現状と低成形性の要因

Mg 合金は構造用金属材料中で最軽量であり、Al 合金に匹敵する比強度を持つという利点から、現在では携帯電話、カメラ、ノートパソコン等のモバイル機器筐体に採用され、将来的には自動車や列車等の輸送機器への応用も期待されている。輸送機器等の大型部材適用には、高効率・低コストであるプレス成型が容易に行えることが必要不可欠と考えられている。しかしながら、Mg 合金は室温でのプレス成型が困難であることが知られている。その原因は、Mg 合金が結晶構造を稠密六方晶とするため、避けることの出来ない変形異方性が存在し、更に底面すべりが他のすべり系に比べて顕著に起こりやすく、等方変形に必要な Von Mises の降伏条件を満たせないことにある。また、この足りないひずみ成分を変形双晶が補うと考えられており、Mg 合金の変形・破壊を議論する上では欠かせない因子になっている。

## 3. 変形双晶タイプと変形・破壊の関係

これまでに $\{10\bar{1}1\}$ 、 $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{10\bar{1}3\}$ 、 $\{10\bar{1}5\}$ 、 $\{10\bar{1}6\}$ 、 $\{30\bar{3}4\}$ 、 $\{11\bar{2}1\}$ など数多くの変形双晶タイプが報告されている<sup>(1)-(5)</sup>。また、変形双晶を生じにくくすると延性が低下することや、変形後期には変形双晶内で局所的な大変形が生じ、晶癖面に沿って微少なクラックが形成され、試料全体が変形の限界を迎える前に破壊へ導くとも長年考えられてきた<sup>(2)-(5)</sup>。これらの研究は1960年代に数多く行われたが、当時の研究手法では、単結晶試料において底面すべりのすべり線と晶癖面の角度を光学顕微鏡観察で測り、この晶癖面を双晶面と考えた場合に幾何学的関係から双晶タイプを決定してきた。しかし、吉永らはこれらの双晶面がしばしば晶癖面から逸脱し、見かけからは双晶タイプを推定できないと報告している<sup>(3)</sup>。実際、Reed-Hillらは $\{30\bar{3}4\}$ 晶癖双晶を観察し、破壊と双晶の関係を示唆したが<sup>(4)</sup>、後に、 $\{30\bar{3}4\}$ 晶癖双晶は $\{10\bar{1}1\}$ 双晶とそれに続く2次 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶から成る二重双晶であった、と訂正している<sup>(5)</sup>。一方、ここ10年においては、走査電子顕微鏡観察(SEM)において電子線後方散乱回折法(Electron Backscatter Diffraction: EBSD)という結晶解析が進んでいる。しかしながら、この方法では母相と変形双晶の底面方位差から変形双晶タイプを考えるため、複合的な双晶や未知の双晶が生じた場合には対応出来ないことがあった。(この点に関して、最近のめざましいEBSD測定の高速度化・高精度化により、極微細な領域の双晶タイプを特定出来るようになってきた。本稿では、私の10年の研究結果を振り返るため、EBSD測定に頼らない実験方法について示

\* 東北大学大学院工学研究科・助教(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1016)

The Role of Deformation Twinning on Magnesium Alloy during Tensile Deformation and Development of Novel Magnesium Alloy; Daisuke Ando(Department of Materials Science and Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: *magnesium alloy, deformation twin, double twinning, localized deformation, basal texture, non-basal slip, dual phase magnesium alloy*

2016年3月1日受理[doi:10.2320/materia.55.377]

す。)また、EBSD 測定を行うためには試料表面を研磨する必要があり、変形によって生じた大変形部分と変形双晶の関係を直接的に示すことはできない。つまり、どの変形双晶が、どの程度変形に寄与するか、などについては分かっていなかった。そこで、私は、この50年来の基礎研究を現代の最新装置である SEM/EBSD, 集束イオンビーム装置(FIB)や透過電子顕微鏡(TEM)を用い、変形双晶個々の役割と早期破壊に至るメカニズム解明という視点で研究を行った。

#### 4. 実験方法

変形時に形成された局所変形部と変形双晶の関係を明確にするため、以下のような実験方法で研究を行った。

引張試験片を平滑に鏡面研磨し、その後化学研磨(液組成; 硝酸 8 ml, 無水エタノール 50 ml)を行って表面酸化物等を除去した。この試料表面に FIB を用い、10  $\mu\text{m}$  角の格子状のけがき線を400本描いた。これらの格子は光学顕微鏡で偏光させなければ観察出来ないほど非常に細かく浅いため、変形、特に破壊に寄与しない。表面酸化を防ぐために直ちに同箇所を EBSD 測定し結晶配向の情報を得た。続いて、引張試験を初期ひずみ速度  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  で行った。この過程により、変形前の結晶配向情報と、変形による格子毎のひずみ量実測値の対応が可能となった。また、FIB を用い、表面起伏やクラックを伴い局所的に大変形した箇所や、双晶が形成することで初期結晶配向から予測される変形量とは異なる挙動を示した結晶粒を対象に断面 TEM 試料を作製し、内部組織を詳細に観察した。また、各変形双晶が引張変形の過程で形成される量について、試料全体に対する変形双晶の占める面積率として調査した。

#### 5. 底面集合組織を有する AZ31 合金の場合

AZ31 合金は、第 2 章で示したように、底面すべりがその他のすべり系よりも活発に働くために、圧延や押出加工の過程で強い底面集合組織を形成してしまう。今回実験に用いた試料は AZ31 合金延板であり、典型的な底面集合組織を有していた。

図 1 に変形前の結晶配向と、変形前後の試料表面の観察結

果を示した。EBSD 結果から、多くの結晶粒が底面配向だが、その中でも  $c$  軸が引張方向に対して30度ほど傾き、底面すべりの Schmid 因子が大きい結晶粒も少なからず存在した。10%のひずみを与えると、そのひずみは結晶粒毎に異なった分布をとっていた。ここでは、2つの特徴的な結晶粒に注目する。1つは、底面すべりの Schmid 因子が大きいのに、結晶粒内の変形量が著しく少ない結晶粒 A であり、もう一つは、底面配向し底面すべりの Schmid 因子が 0 に近いのに局所的に大変形している結晶粒 B である。これらの結晶粒に共通な点は、結晶粒内に変形双晶を伴うことであった。

図 2 に前者のほとんど変形していない結晶粒 A とその断面観察結果について示す。このような結晶粒には必ずレンズ状の変形双晶が形成されていた。この双晶を含む領域から断面 TEM 試料を作製し、観察すると、底面が  $[1\bar{2}10]$  軸回りに86度回転していることが制限視野回折より分かった。このタイプは  $\{10\bar{1}2\}$  引張双晶である。このように底面すべりの生じやすい結晶粒は、同時に  $\{10\bar{1}2\}$  双晶の Schmid 因子も大きくなる。底面すべりに続いて  $\{10\bar{1}2\}$  双晶が形成されると、底面すべりのひずみ成分を打ち消すように変形双晶が生長するために、この結晶粒はほとんど変形しないように振舞うことがわかった。

それに対し、後者の局所大変形を生じる結晶粒にはバンド状の変形双晶が必ず形成されており、表面起伏やクラックを伴っていた。このような結晶粒の一例を図 3 に示す。図中央

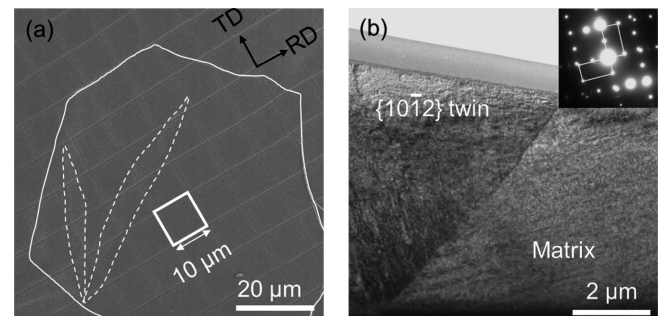


図 2 (a)変形量が小さくレンズ状の双晶が形成した結晶粒 A. (b)レンズ状の双晶を含んだ結晶粒 A の断面 TEM 像と SAD.

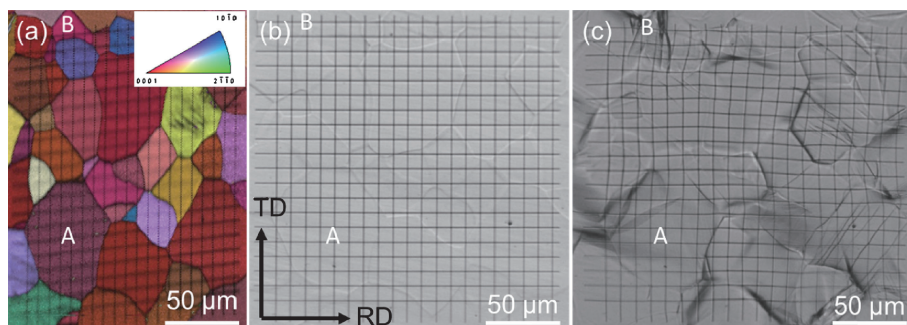


図 1 (a)変形前の IPF, (b)変形前, (c)変形後の試料表面格子.

の表面起伏部に变形が集中し、実際の荷重ひずみの数倍变形している。この表面起伏を断面組織観察した結果、表面起伏内部はバンド状に折り重なった变形双晶によって構成されていた。この双晶帯を詳細に観察したところ、はじめに底面配向した結晶粒内に $\{10\bar{1}1\}$ 圧縮双晶が形成、直ちにその圧縮双晶内部に $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が同じ双晶回転軸で形成して生じる $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ 二重双晶であることがわかった。 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶内に $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が形成される理由は、上記の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶の形成傾向と同様に Schmid 因子に従って生じる。しかしながら、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶は双晶幅が細いために $\{10\bar{1}2\}$ 双晶はすぐに双晶内の配向を完全に变化させ、二重双晶内の底面は母相に対して $c$ 軸が $37.5$ 度ほど傾いた配向となる。二重双晶内部が母相に対して底面すべり变形が容易なため、变形が局在化し、上記のような表面起伏やクラックを形成して早期破断に至ると考えられる。また、このときに二重双晶内部に $\{10\bar{1}2\}$ 双晶を再度形成して多重双晶化するが、形成のたびに $\{10\bar{1}2\}$ 双晶形成の Schmid 因子が次第に小さくなるために局所变形を止めることはできない。これらの成果は、变形双晶が变形・破壊に関与していることを直接的に示した初めての結果である。参考文献<sup>(6)-(8)</sup>に詳細があるのでご参照いただきたい。

次に、变形初期から破壊に至るまでに形成される变形双晶量の推移について応力-ひずみ曲線との対応を図4(a)に示

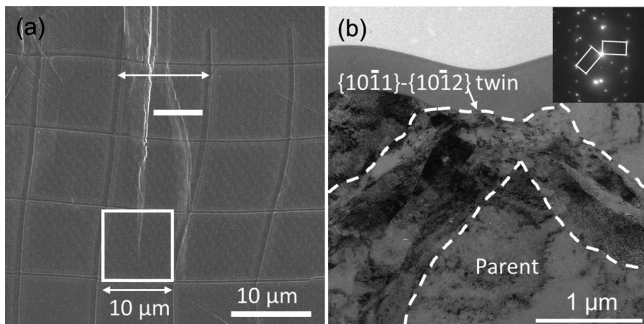


図3 (a)変形量が大きくバンド状の双晶が形成した結晶粒B。(b)バンド状の双晶を含んだ結晶粒Bの断面TEM像とSAD.

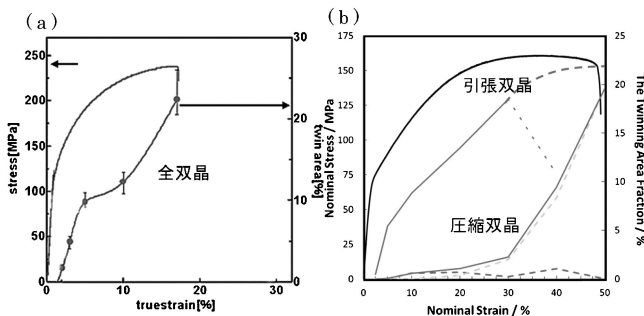


図4 (a)AZ31合金引張時の応力-ひずみ曲線と変形双晶形成量。(b)Mg-Y引張時の応力-ひずみ曲線と変形双晶形成量。

す。变形双晶は变形初期と後期に著しく増える傾向にあり、前者はレンズ状の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶であり、後者はバンド状の $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ 二重双晶の形成に由来することがわかっている<sup>(9)</sup>。 $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ 二重双晶がわずか数%形成された後に破断に至ることも、この二重双晶が破壊機構に寄与すると言えるであろう。そのため、二重双晶形成は敬遠され、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶形成を抑制するために結晶粒微細化<sup>(10)</sup>や、初期結晶配向のランダム化<sup>(11)</sup>を目指した研究が数多く行われている。

## 6. 底面集合組織を有さないMg-0.6at%Y合金の場合

REをMgに添加することで、結晶粒微細化、底面集合組織弱化的ことが経験的に知られており、さらに近年の研究では非底面すべりが活発になることも報告され、新規Mg合金開発に活かされている。なぜ、上記のような効果が現れるかに関する詳細は参考文献(12)-(14)を読んでいただき、本稿では、RE添加合金で代表的なMg-Y合金において变形双晶と变形・破壊との関係性に注目して述べる。結晶粒を微細化すると变形双晶が形成されにくいので、本実験ではAZ31合金と同様に $50\mu\text{m}$ 以上の比較的大きな結晶粒の試料を用いた。

図4(b)は、变形初期から破壊に至るまでに形成される变形双晶量の推移について応力-ひずみ曲線との対応を示している。Mg-Y合金の降伏応力は $70\text{MPa}$ と低いが、破断伸びが $50\%$ 程度であり、底面集合組織を有したマグネシウム合金と比べて延性に富んでいる。变形双晶の形成量に注目すると、AZ31合金の場合と同様に二段階の増加を示した。Mg-Y合金の場合には双晶タイプ毎に分けてプロットしている。AZ31合金と同様に初期にはレンズ状の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶、後期にはバンド状の圧縮系二重双晶が形成され面積率を増やしていた。しかしながら、それらが形成するひずみ量に注目して欲しい。底面集合組織を有するAZ31合金では、ひずみ量が $10\%$ 程度から二重双晶が形成され始めたのに対して、Mg-Y合金では $30\%$ を超えないと二重双晶は形成されていないことがわかる。これは、Mg-Y合金では底面集合組織が弱いために $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が生じうる結晶配向の結晶粒が多いことに関係している。つまり、初期配向に $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が生長できるうちは二重双晶の形成が遅延されることを示唆している。実際に、図5で示すようにひずみ量が $30\%$ の時に結晶配向が引張方向に対してほぼ垂直で $\{10\bar{1}2\}$ 双晶がこれ以上形成しがたくなっている。この結晶配向では $\{10\bar{1}1\}$ 圧縮双晶形成の Schmid 因子が大きくなり、生じやすい。AZ31合金のように底面が引張方向と垂直、かつ板面に対して平行な強い底面集合組織が形成される場合には板厚方向に縮む向きにのみ二重双晶が形成されるのに対して、Mg-Y合金のように底面集合組織が引張方向と垂直であるが、ND方向一点に集中せず、ND-TD面上に $c$ 軸が配向する場合には、二重双晶は板厚方向並びに板幅方向にも縮むひずみを担うことが出来る。

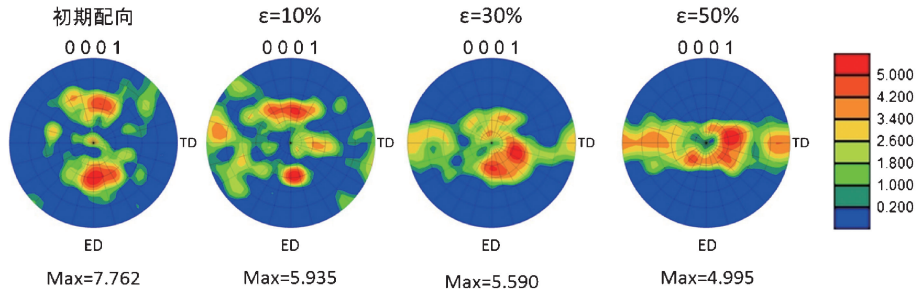


図5 Mg-Y合金引張時の各ひずみ量での(0001)面結晶配向変化。

また、双晶形成量に注目すると、AZ31合金では $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が15%程度、二重双晶が7%程度の面積率形成された時点で破断に至るのに対して、Mg-Y合金では $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が20%以上、二重双晶も15%以上も形成している。 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶ならびに $\{10\bar{1}1\}$ 双晶は、形成時に13%程度のせん断ひずみを生み出すので、双晶形成量が多いことは、変形双晶が生み出すひずみ量が多いことを意味する。さらに、AZ31合金と同様に圧縮系二重双晶の内部では母相に比べて局所的に大変形することから、この二重双晶が多く形成出来ることは高延性への寄与率も大きいと考える。二重双晶が形成されても、すぐに破壊に至らない理由は、非底面すべりが活発に生じるので、底面配向した結晶粒でも比較的変形出来ることが過度な局所変形に至らないと考えている。上記の理由から、底面配向していないMg合金板材の引張変形においては、変形双晶はひずみを担い、等方変形しやすくなり、高延性化に寄与している。

## 7. BCC構造を有するMg-Sc合金の開発

従来のMg合金における強度・延性を改善する手法は、HCP母相に対して固溶あるいは析出を利用する方法に限定され、構造材料としてライバルのAl合金並の特性を得るには限界がある。このことは、近年注目されているRE添加合金においても同様であり、母相の選択肢にHCP単相しかないことが、Mg合金の組織制御において根本的問題である。Ti合金のように、HCP+BCCの二相組織を有する高強度・高延性Mg合金を得ることは長年の夢であるが、いまだ実現されていない。そのなかで、Mg-Li合金は唯一HCP+BCC二相組織を有すると報告され、等方変形して破断伸びが30%超、150°Cでは超塑性を発現するなど興味深い結果が得られている<sup>(15)</sup>。しかし、室温の引張強度が130MPa程度と非常に低く、Liは卑な金属で耐食性が著しく悪い。また、Mg-Li合金におけるHCP/BCC二相組織は共晶組織(L→HCP+BCC)であるため、Ti合金のようにBCC/HCP変態を利用した加工熱処理プロセスや時効熱処理による組織制御はできない。

以上の背景より、筆者は、Ti合金のようにBCC/HCP変態による組織制御が可能なBCC/HCP二相Mg合金の可能性としてMg-Sc合金を見出し、基礎研究を続けてきた。既存

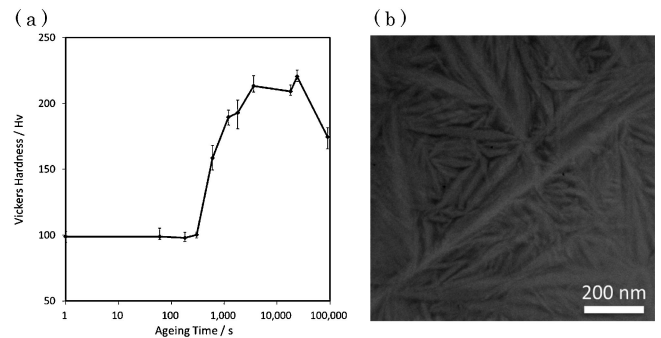


図6 (a)Mg-16.8 at%Sc合金BCC単相試料の時効硬化挙動。(b)最高硬さ時の内部組織TEM観察。

の状態図<sup>(16)</sup>によればMg-Sc系は高Mg濃度側まで $\beta$ -ScのBCC相が張り出し、同組成において高温相のBCC相から安定相のHCP相が析出する唯一の系である。

拡散対法および合金法にて、状態図を再考したところ、過去に報告されていた状態図<sup>(16)</sup>において点線表示されていた二相共存域はさらに低Sc側に広がっていることがわかり、700°Cで均質化し急冷するとMg-16.8 at%ScでもBCC単相が得られることがわかった。もちろん、このBCC相は室温では安定相ではなく、時効熱処理を行うことで微細なHCP相がBurgersの関係で析出する。200°Cで時効した場合のビッカース硬さに関して図6(a)に示す。BCC単相の初期硬さは約100 Hvであり、潜伏期間を経て、600sほどから急激に硬さが上昇する。その後、18ksでピークをとり230 Hvとなった。この最高硬さ時の組織を図6(b)に示す。BCC相内部に幅50nm以下、長さ300nm以下の針状のHCP相が高密度に析出していた。また、初期組織をBCC+HCP二相組織として同様の時効熱処理を行っても、BCC相中に微細なHCP相が析出し、バイモーダルな組織とするこも出来た。さらに、高温相のBCC相からの冷却過程で冷却速度を変えるだけで析出するHCP相の様相を変えることもでき、Ti合金のような組織制御が可能であることがわかった。結果に関する詳細は参考文献(17)、(18)を参照いただきたい。

今後はこの合金系に第三元素を加えてBCC相が存在できるSc量を低減すること、BCC+HCP二相組織における変形破壊機構の調査、Mg-Sc合金がTi合金のように様々な用

