

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25630304

研究課題名(和文)変形双晶の核生成臨界体積 - 協調的原子集団励起(プラストン)の可能性

研究課題名(英文)Materials science and engineering of hydrogen-induced shear transformation in hydrogen absorbing materials

研究代表者

乾 晴行(Inui, Haruyuki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30213135

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Mgやその合金で試験片サイズが小さくなり変形双晶が活動しなくなるのは「双晶の核生成にはある臨界体積が必要なため」との仮説のもと、双晶-すべりの変形モード遷移の特異な試験片サイズ依存性の実測から双晶生成の臨界核サイズの解明を試みた。Mg単結晶をa軸方向に圧縮すると、マイクロオーダーのマイクロピラー試験片では{11-21}双晶が活動し、さらにサブマイクロオーダーまで小さくすると{11-23}錐面すべりが活動する。Mg-Zn-Y系LPSO合金単結晶でも同様の挙動が見られた。Mg、Mg-Zn-Y系LPSO合金の{11-21}双晶の双晶核生成臨界体積はおおよそ1 μ mと決定した。

研究成果の概要(英文)：The activation of deformation twinning is indispensable to promote the workability of Mg and its alloys, but their activation has not been well understood. The activation of deformation twinning is known to be difficult when the grain size is reduced down to the orders of nano-meters. On the assumption of the existence of critical volume for twin nucleation, we have investigated nucleus sizes for deformation twinning through the determination of the critical volume for the transition in deformation modes from twinning to slip. When single crystals of Mg of the size of micron-meter order are compressed along the a-axis direction, twinning on {11-21} is observed. If the specimen size is further reduced down to sub-micron orders, slip on {11-23} is observed to operate instead of twinning on {11-21}. The similar behavior is observed in LPSO single crystals of the Mg-Zn-Y system. The critical volume for twinning in these alloys is thus determined to be about 1 micrometer.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：協調的原子集団励起 プラストン 変形双晶 核生成 臨界体積 マイクロピラー 試験片サイズ依存性 c/a軸比

1. 研究開始当初の背景

Mg および Mg 合金は、その軽量性・高比強度から軽量構造材料として自動車部品やノートパソコンなどの携帯機器の筐体への応用が図られている。最近、高強度（降伏応力 500MPa 以上）、高延性（引張伸び 5%以上）を具備する Mg 合金も開発されつつあるが、一般論として加工性に難がある。これは、底面すべりが圧倒的に容易に起こり、それ以外の変形モードの活動が困難なためである。そのため、加工性の確保には、変形双晶の活動を促進する必要があるが、変形双晶の活動には不明な点が多く、特にその核生成の詳細は多くのモデルが存在するものの実証が難しくほとんど解明されていない。しかし、最近の我々のマイクロピラー試験片を用いた研究から、双晶系によってはその核生成に臨界体積が必要であることが明らかになりつつあり、その活動応力にはバルク試験片の実験では明らかにできない特異な試験片サイズ依存性が存在することが明らかとなってきた。すなわち、Mg 単結晶を a 軸方向に圧縮すると、バルク試験片では $\{1\bar{1}0\}2$ 双晶が活動するが、ミクロンオーダー（1~10 μm ）のマイクロピラー試験片ではバルク試験片では見られない $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動する。さらに試験片サイズをサブミクロンオーダー（500~800nm）まで小さくすると、もはやいかなる双晶も活動せず、 $\{11\bar{2}3\}$ 錐面すべりが活動する。試験片サイズがサブミクロンオーダーと小さくなると、臨界せん断応力が高くバルク試験片では通常観察されない $\{11\bar{2}3\}$ 錐面すべりの活動が見られるのは、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の核生成が困難になったためであり、双晶の核生成にはある臨界体積が必要であることを強く示唆する。驚愕に値するのは、この双晶核生成の臨界体積を与える試験片サイズがサブミクロンオーダーと大きいことである。この試験片サイズは双晶生成の核サイズそのものではないだろうが、転位や結晶粒界などを核生成場所とする（不均一核生成）とされている $\{1\bar{1}0\}2$ 双晶に比べると、転位や結晶粒界がない単結晶マイクロピラー試験片で観察される $\{11\bar{2}1\}$ 双晶では均一核生成をする必要があり、その核生成臨界体積はかなり大きくなり得ると考えている。このような核生成臨界体積内では原子が協調的励起を受けている可能性が高く、その臨界体積はサブミクロンオーダーまで試験片サイズを変化させることのできるマイクロピラー試験片によってはじめて実験的に評価できる可能性が高く、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

最近、ナノ~ミクロンサイズのマイクロピラー試験片の圧縮試験から、Mg 単結晶を a 軸

方向に圧縮すると、ミクロンサイズの試験片では、バルク試験片で活動する双晶とは異なる $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動し、さらに試験片サイズをサブミクロンサイズまで小さくすると、双晶の活動は抑制され、 $\{11\bar{2}3\}$ 錐面すべりが活動することを見出した。本研究では、試験片サイズがサブミクロンオーダーとなり変形双晶が活動しなくなるのは「双晶の核生成にはある臨界体積が必要なため」との仮説のもと、双晶-すべりの変形モード遷移の特異な試験片サイズ依存性の実測から臨界体積をもとめ、双晶生成の核サイズの解明を試みる。この双晶核生成に要する臨界体積はバルク試料では評価し得ない新規な力学物性パラメーターであり、バルク特性向上のための情報も抽出しつつ、結晶構造物性に関する新たな学問分野の開拓を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、c/a 軸比（双晶せん断量）を変化させた Mg をはじめとする六方晶系金属単結晶を供試材として選定し、マイクロピラー試験から双晶変形が生じる試料臨界体積を求め、TEM、SEM、放射光実験設備にマイクロピラー変形治具を組み込んだ動的マイクロピラー変形実験および第一原理局所格子安定性解析から双晶生成の核サイズの解明を試みる。特に、(1) 何故、双晶変形はある試料臨界体積以下では生じないのか、(2) 均一核生成する場合、力学的に不安定な「協調的に励起された原子集団の体積」がどのようにして変形双晶の「核」となるのか、(3) その核のサイズは何故、特異な試験片サイズ依存性を示すのか、を実験的に解明して、バルク試料では評価し得ない新規な力学物性パラメーターである核生成臨界体積の物理的意味を解明し、プラストン、つまり「協調的に励起された原子集団の体積」として変形双晶の均一核生成の学術的記述を試みる。

4. 研究成果

Mg 単結晶を a 軸方向から 45 度傾いた方向に沿って圧縮変形すると、底面すべりが活動する。これは試験片サイズに依存せず、バルクからミクロン、サブミクロン・サイズの試料で観察される(図 1(b))。底面すべりの臨界せん断応力 (CRSS) が最も小さく、最も容易なすべり系であることに起因している。ミクロン、サブミクロン・サイズの試料でも応力-歪曲線はスムーズで、全くストレインバーストは観察されない(図 1(a))。しかし、CRSS は試料サイズに依存し、試料サイズが小さくなる程、CRSS は増大する。この CRSS の試料サイズ依存性はべき乗則に従い、その傾きは -0.78 程度である。このべき乗則の傾きは、多くの FCC 金属のそれ (-0.5 程度) と比べ

てかなり大きい。これは、CRSSのバルク値が小さく、CRSSのサイズ依存項が比較的大きく表れるためと考えられる。

これに対して、Mg単結晶をa軸方向圧縮変形すると、ミクロン・サイズの試料では $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が観察される(図2(b))。これは、バルク結晶で観察される $\{1\bar{1}02\}$ 双晶とは異なっている。さらに試料サイズをサブミクロン・サイズにまで減少すると、双晶が活動する場合もあるが、双晶に代わって $\{11\bar{2}3\}$ 錐面すべりが活動する場合が頻度として増大する。応力-歪曲線には、必ずストレインパーストが現れる(図2(a))。これは変位速度制御の試験における応力降下に対応し、双晶の活性化に伴う試料内部の歪速度が非常に早いことを示唆する。降伏応力(CRSS)は試料サイズに依存し、試料サイズが小さくなる程、CRSSは増大する。このCRSSの試料サイズ依存性もべき乗則に従い、その傾きは-0.62程度である。べき乗則の傾きの減少は、CRSSの絶対値の増大を反映したもので、相対的にサイズ依存項の寄与が小さくなったためである。ミクロン・サイズの試料でバルク試験片では見られる $\{1\bar{1}02\}$ 双晶とは異なる $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が活動するのは、 $\{1\bar{1}02\}$ 双晶の双晶核生成に要する臨界体積が $\{11\bar{2}1\}$ 双晶のそれよりもかなり大きいためであると考えられる。また、サブミクロン・サイズの試料で双晶に代わって $\{11\bar{2}3\}$ 錐面すべりが活動するのは、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の双晶核生成に要する臨界体積はおおよそ $1\mu\text{m}$ であるためと考えられる。

Mgにおける底面すべりおよび $\{11\bar{2}1\}$ 双晶のCRSSを試料サイズの関数としてプロットするとFig.3のようになる。前述の理由により、CRSSのべき乗則の傾きは、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶よりも底面すべりで大きい。底面すべりに対するバルク試料でのCRSS(3MPa)はべき乗則を $30\mu\text{m}$ にまで外挿して得られるため、バルクでは観察されない $\{11\bar{2}1\}$ 双晶のバルクCRSSを同様に外挿で求めると、9MPaとなる。この値はバルク試料で観察される $\{1\bar{1}02\}$ 双晶のCRSS 6.5MPaよりもかなり大きい。

Mg-Zn-Y系LPSO合金単結晶もマイクロピラー試験片を用いて同様の研究を行った。LPSO合金単結晶をa軸方向圧縮変形すると、ミクロン・サイズの試料では $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が観察される(図4(b))。この結晶方位では、ミクロン、サブミクロン・サイズの試料で観察される変形モードは $\{11\bar{2}1\}$ 双晶のみであり、応力-歪曲線には常にストレインパーストが現れる(図4(a))。降伏応力(CRSS)は試料サイズに依存し、試料サイズが小さくなる程、CRSSは増大する。このCRSSの試料サイズ依存性もべき乗則に従う。

LPSO合金単結晶をa軸方向から15度傾いた方向から圧縮変形すると、ミクロン・サイズの試料では $\{11\bar{2}1\}$ 双晶が観察される(図2(c))が、サブミクロン・サイズの試料では柱面すべりが観察される(図2(b))。 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶あるいは柱面すべりの活動のいかんにかかわらず、応力-歪曲線には必ずストレインパーストが観察される。いずれの変形モードでも、降伏応力(CRSS)は試料サイズに依存し、試料サイズが小さくなる程、CRSSは増大する。このCRSSの試料サイズ依存性もべき乗則に従う。試験片サイズがサブミクロンオーダーとなり変形双晶が活動しなくなるのは「双晶の核生成にはある臨界体積が必要のため」との仮説を裏付けるものであり、MgおよびMg-Zn-Y系LPSO合金単結晶の $\{11\bar{2}1\}$ 双晶の双晶核生成に要する臨界体積はおおよそ $1\mu\text{m}$ と決定できる。

Mg-Zn-Y系LPSO合金単結晶における底面すべり、 $\{11\bar{2}1\}$ 双晶、柱面すべり、錐面すべりのCRSSを試料サイズの関数としてプロットとするとFig.6のようになる。CRSSが大きい変形モード程、べき乗則の傾きは小さくなっている。これは前述のように、CRSSの増大により試料サイズ依存項の相対的寄与が小さくなるためである。べき乗則を試料サイズ $30\mu\text{m}$ まで外挿してCRSSを求めると底面すべりおよび $\{11\bar{2}1\}$ 双晶でそれぞれ11MPa、31MPaであり、その比はMgと同程度である。

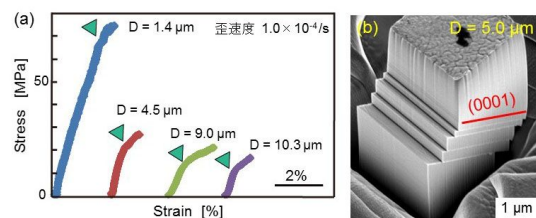


図1. 圧縮軸がa軸方向から45度傾いたMg単結晶マイクロピラーの(a)応力-歪曲線と(b)変形試料の外観。

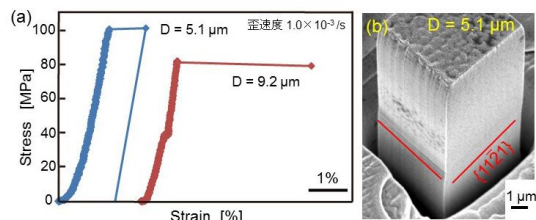


図2. 圧縮軸がa軸方向のMg単結晶マイクロピラーの(a)応力-歪曲線と(b)変形試料の外観。

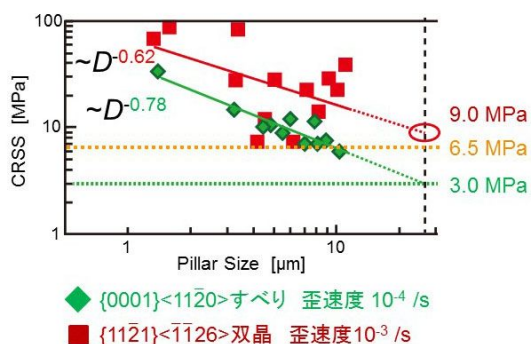


図 3. Mg における底面すべりおよび{11̄21}双晶の CRSS の試料サイズ依存性 .

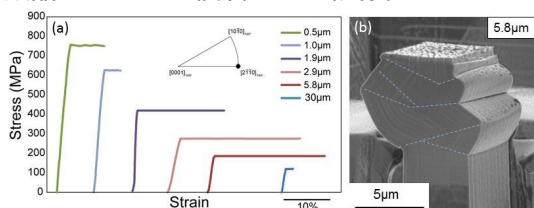


図 4. 圧縮軸が a 軸方向の Mg-Zn-Y 系 LPSO 合金単結晶マイクロピラーの(a)応力 - 歪曲線と(b)変形試料の外観 .

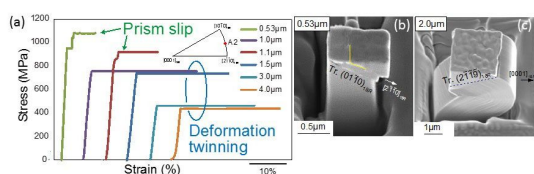


図 5. 圧縮軸が a 軸方向から 15 度傾いた Mg-Zn-Y 系 LPSO 合金単結晶マイクロピラーの(a)応力 - 歪曲線と(b,c)変形試料の外観 .

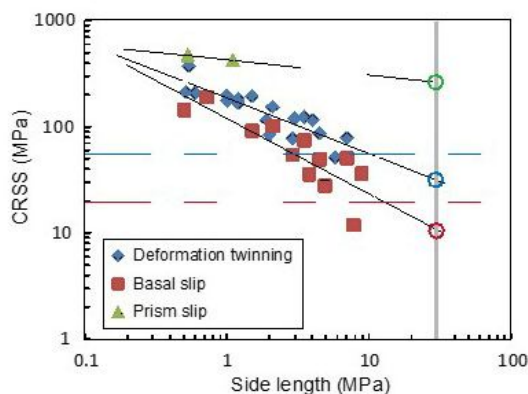


図 6. Mg-Zn-Y 系 LPSO 合金単結晶における底面すべり, {11̄21}双晶, 柱面すべり, 錐面すべりの CRSS の試料サイズ依存性 .

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

(1) N.L. Okamoto, M. Inomoto, H. Adachi, H. Takebayashi and H. Inui, Micropillar Compression Deformation of Single Crystals of the Intermetallic Compound \square -FeZn₁₃, Acta Materialia, 査読有, Vol. 65 (2014), 229-239.

DOI : [10.1016/j.actamat.2013.10.065](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.065)

(2) N.L. Okamoto, D. Kashioka, T. Hirato and H. Inui, Specimen- and Grain-Size Dependence of Compression Deformation Behavior in Nanocrystalline Copper, International Journal of Plasticity, 査読有, Vol. 56 (2014), 173-183

DOI : [10.1016/j.ijplas.2013.12.003](https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2013.12.003)

(3) N.L. Okamoto, D. Kashioka, M. Inomoto, H. Inui, H. Takebayashi and S. Yamaguchi, Compression Deformability of \square and \square Fe-Zn Intermetallics to Mitigate Detachment of Brittle Intermetallic Coating of Galvannealed Steel, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 69 (2013), No. 4, 307-310

DOI : [10.1016/j.scriptamat.2013.05.003](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.05.003)

(4) A. Inoue, K. Kishida, H. Inui and K. Haguhara, Compression of Micro-Pillars of a Long Period Stacking Ordered Phase in the Mg-Zn-Y System, Materials Research Society Symposium Proceedings on Intermetallic Based Alloys - Science, Technology and Applications, 査読有, Vol. 1516 (2013), 151-156,

DOI : [10.1557/opl.2012.1749](https://doi.org/10.1557/opl.2012.1749)

(5) N.L. Okamoto, D. Kashioka and H. Inui, Micropillar Compression Deformation of Fe-Zn Intermetallic Compounds in the Coating Layer of Galvanized Steel, Materials Research Society Symposium Proceedings on Intermetallic Based Alloys - Science, Technology and Applications, 査読有, Vol. 1516 (2013), 151-156,

DOI : [10.1557/opl.2012.1667](https://doi.org/10.1557/opl.2012.1667)

[学会発表](計 15 件)

乾 晴行, 岡本範彦, Fe-Zn 系金属間化合物の結晶構造と塑性変形, 日本鉄鋼協会第 3 回産発プロジェクト, 2014 年 4 月 3 日, 鉄鋼会館, 東京.

中山啓太, 井上敦司, 岸田恭輔, 乾 晴行, Mg-Zn-Y 系 LPSO 相の a 軸圧縮変形時に発達する変形帯の構造解析, 日本金属学会 2014 年春季(第 154 回)講演大会, 2014 年 3 月 21 日~2014 年 3 月 23 日, 東京工業大学.

松本淳史, 岸田恭輔, 乾 晴行, Mg 単結晶のマイクロピラー圧縮試験, 日本金属学会 2014 年春季(第 154 回)講演大会, 2014 年 3 月 21 日~2014 年 3 月 23 日, 東京工業大学.

岡本範彦, 井元雅弘, 乾 晴行, Fe-Zn 系金属間化合物 ζ 相のマイクロピラー圧縮変形 -Zn₁₂ 二十面体の挙動-, 日本金属学会 2014 年春期(第 154 回)講演大会, 2014 年 3 月 21 日~2014 年 3 月 23 日, 東京工業大学.

鈴木寛太, 井元雅弘, 岡本範彦, 乾 晴行, Fe-Zn 系金属間化合物 Γ 相の塑性変形, 日本金属学会 2014 年春期(第 154 回)講演大会, 2014 年 3 月 21 日~2014 年 3 月 23 日, 東京工業大学.

中塚怜志, 岸田恭輔, 乾 晴行, 遷移金属ダイシリサイド単結晶マイクロピラーの圧縮変形, 日本金属学会 2014 年春期(第 154 回)講演大会, 2014 年 3 月 21 日~2014 年 3 月 23 日, 東京工業大学.

乾 晴行, 塑性異方性とキンク変形, 日本金属学会 2014 年春期(第 154 回)講演大会, 2014 年 3 月 21 日~2014 年 3 月 23 日, 東京工業大学.

H. Inui, Crystal Structures and Mechanical Properties of Intermetallic Phases in the Fe-Zn System in the Coat Layer of Galvanized Steel, ESISM 2nd Workshop, 2014 年 03 月 12 日~2014 年 03 月 13 日, Kyoto Japan.

Norihiko L. Okamoto, Daisuke Kashioka, Masahiro Inomoto, Haruyuki Inui, Compression Deformation of the Fe-Zn Intermetallic Compounds Constituting the Coating layer of Galvannealed Steels, THERMEC2013, 2013 年 12 月 2 日~2013 年 12 月 6 日, Las Vegas, U. S. A.

乾 晴行, Fe-Zn 系金属間化合物 ζ 相の結晶構造と塑性変形, 日本鉄鋼協会第 2 回産発合同フォーラム, 2013 年 9 月 20 日~2013 年 9 月 21 日, かなや, 金沢.

乾 晴行, 岡本範彦, 井元雅弘, 合金化溶解亜鉛めっき鋼板の被膜を構成する Fe-Zn 系金属間化合物相のマイクロピラー圧縮試験, 日本鉄鋼協会第 166 回秋季講演大会, 2013 年 9 月 17 日~2013 年 9 月 19 日, 金沢大学.

井上敦司, 岸田恭輔, 乾 晴行, 萩原幸司, Mg-TM-RE 系 LPSO 相単結晶マイクロピラーの圧縮変形, 日本金属学会 2013 年秋期(第 153 回)講演大会, 2013 年 9 月 17 日~2013 年 9 月 19 日, 金沢大学.

井元雅弘, 岡本範彦, 乾 晴行, Fe-Zn 系金属間化合物 Γ 相単結晶の塑性変形, 日本金属学会 2013 年秋期(第 153 回)講演大会, 2013 年 9 月 17 日~2013 年 9 月 19 日, 金沢大学.

中塚怜志, 岸田恭輔, 乾 晴行, MoSi₂ 単結

晶マイクロピラーの圧縮変形, 日本金属学会 2013 年秋期(第 153 回)講演大会, 2013 年 9 月 17 日~2013 年 9 月 19 日, 金沢大学.

H. Inui, Crystal Structure and Deformation of Long Period Stacking Ordered Intermetallic Phases in the Mg-Al-Gd Systems, EuroMat 2013, 2013 年 09 月 07 日~2012 年 09 月 10 日, Sevilla, Spain.

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

なし

取得状況(計 0 件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://imc.mtl.kyoto-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

乾 晴行 (INUI HARUYUKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 30213135

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし