

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420765

研究課題名(和文)透過型電子顕微鏡その場ピコインデント観察による変形双晶発生機構の解明

研究課題名(英文) Understanding nucleation/growth mechanism of deformation twins using in-situ picoindentation technique

研究代表者

染川 英俊 (Somekawa, Hidetoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・元素戦略材料センター・主幹研究員

研究者番号：50391222

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：{10-12}変形双晶の形成に必要な駆動力は、(底面)転位の形成よりも大きいことが分かった。多結晶マグネシウムの変形双晶形成の起点は、主として結晶粒界であり、大きな粒界エネルギーからなる結晶粒界から発生しやすい。また、変形双晶形成の起点は、添加元素の有無や種類に影響を受けにくい、その形成頻度は大きく変化し、粒界制御(例えば粒界偏析)によって変形双晶の発生を助長・抑制することができる。また、単結晶マグネシウムの変形双晶は、空孔などの点欠陥が形成の起点と考えられる。

研究成果の概要(英文)：The driving force for {10-12}-type deformation twins nucleation was found to be much higher than that of (basal-type) dislocation formation. The nucleation site for deformation twins in poly-crystalline magnesium is likely to be mainly grain boundary; in particular grain boundary, which has a high grain boundary energy, readily become the nucleation site. The alloying element does not affect the nucleation site, but does the volume fraction of twin formation. These results reveal that grain boundary control, e.g., grain boundary segregation, leads to the prevention or enhancement of twin formation. As for the single-crystalline magnesium, the point defect, such as the vacancy, became the nucleation site for deformation twins.

研究分野：材料工学

キーワード：マグネシウム 材料工学 変形双晶 溶質元素 結晶粒界 インデントーション

1. 研究開始当初の背景

マグネシウムは実用金属材料の中で最軽量であり、地中埋蔵量が豊富であることから、次世代の軽量金属材料として注目され、自動車や鉄道車輛をはじめとする様々な分野で使用が検討されている。一方、実用上、素材の安全性・信頼性を高めることは極めて重要な課題であり、その指標となる靱性や延性などの力学特性に優れたマグネシウム合金の開発が切望されている。

六方最密構造からなるマグネシウムは、底面と柱面や錐面などの非底面とのパイエルズ応力の差が大きいことを特徴とする。そのため、室温域で活動できる転位のすべり系は底面のみで、この乏しいすべり系を補完するため、変形双晶が形成することは知られている。数多くの種類が存在する変形双晶のなかで、特に、{10-12}変形双晶は、変形初期に形成し、結晶格子を 86° 回転させ<c>軸方向の塑性変形能を担う働きがある(例えば、吉永日出男著、稠密六方晶金属材料の変形双晶、内田老鶴圃)。しかし、最近の透過型電子顕微鏡(TEM)や電子後方散乱回折法(EBSD)を活用した変形組織解析から、変形双晶と母相の界面近傍がき裂の進展経路となりやすく、変形双晶は、脆化因子であることが指摘されている(Somekawa, Philo Mag Let 89 (2009) p. 2)。靱性や延性を改善するためには、変形双晶の形成を抑制または低減することが重要と考えられる。

他方、マグネシウムの塑性変形に関する研究では、結晶粒微細化は、粒界コンパティビリティ応力などの粒界塑性変形を促進し、非底面転位運動を活性化させる働きがあること(Koike et al, Acta Mater 51 (2003) p. 2055)や、変形双晶の発生応力を上昇させること(Christian et al, Prog Mater Sci 39 (1995) p. 1)などが指摘されている。そのため、微細結晶粒マグネシウムや合金は、高い強度特性を示すだけでなく、優れた靱性や延性を有することも知られている(Somekawa et al, Mater Trans 48 (2007) p. 1422)。しかし、変形双晶の形成素過程や双晶形成に及ぼす影響因子に注目した研究報告例は極めて少ないのが現状である。

2. 研究の目的

ピコインデンテーションその場観察をはじめとする種々の評価手法により、マグネシウムの{10-12}変形双晶の形成素過程ならびに双晶形成の起点(核)と、その成長に及ぼす影響因子を明確にすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究課題では、大別して三種類の評価手法によってマグネシウムの変形双晶について検討を行った。

(1) 単軸圧縮試験

純マグネシウム、Mg-Al合金、Mg-Li合金、Mg-Y合金、Mg-Zn合金の種々の多結晶バルク

材を使用した。押出加工によって、底面集合組織を有するバルク材を創製した。各バルク材の平均結晶粒サイズを約 $20\ \mu\text{m}$ と約 $50\ \mu\text{m}$ に制御するため、熱処理を行った。その後、機械加工により、押出方向に対して平行方向から円柱試験片を採取し、室温単軸圧縮試験を行った。圧縮試験後の変形組織観察は主としてSEM/EBSD法を用いた。

(2) ナノインデンテーション試験

多結晶純マグネシウム(以下、多結晶マグネシウム)と単結晶マグネシウムを使用した。押出加工により、底面集合組織を有し微細結晶粒からなる多結晶マグネシウムを創製した。単結晶マグネシウムは、ブリッジマン法にて作成した。押込圧子形状が鋭利なcube圧子と球形なconical圧子を用い、open-loop押込条件にてナノインデンテーション試験を実施した。測定面は、多結晶マグネシウムでは、底面集積面と柱面集積面、単結晶マグネシウムは、底面と柱面とした。インデンテーション試験後の変形組織観察は、TEMとSEM/EBSD法を用いた。また、有限要素(FEM)解析を併用して、押込圧子近傍の相当応力や相当ひずみ分布などに及ぼす圧子形状と集合組織(結晶方位)の影響について調査した。なお、マグネシウムに観察される異方性を考慮するため、Hi11のポテンシャルを適応した。

(3) その場観察試験

その場TEM観察を実施し、二種類の試料観察ホルダー(汎用二軸TEMホルダーと、ピコインデンテーション装置が装填された単軸TEMホルダー)を使用した。観察材料は、平均結晶粒サイズが $10\ \mu\text{m}$ 以下からなる多結晶マグネシウムとし、二軸その場観察の試料には、イオンミリングなどで剥片化した試験片、単軸その場観察の試料には、集積イオンビーム(FIB)加工にて作成したピラー形状試験片を各々用いた。

4. 研究成果

(1) 単軸圧縮試験

SEM/EBSD法によって得られた典型的な変形組織観察例を図1に示す。母相内にレンズ状組織の存在が確認でき、結晶方位解析から{10-12}変形双晶であった。この変形双晶の形成は、添加元素の有無や種類に関係なく、圧縮ひずみを付与した全てのバルク材において確認できた。

{10-12}変形双晶は、図内矢印で示す結晶粒界から成長していることから、変形双晶形成の起点(核)は、結晶粒界と考えられる。同類の変形様相は全てのバルク材でも確認でき、変形双晶形成の起点となった結晶方位差を調査したところ、結晶方位差と変形双晶の形成頻度には密接な関係があることが分かった。この関係は、添加元素の有無や種類に影響を受けず、同様の分布傾向を示し、結晶方位差 $30-40^\circ$ で最も双晶形成頻度が高

かった。最近の分子動力学計算を用いた研究報告では、結晶方位差： $30\text{--}40^\circ$ からなる結晶粒界は、大きな粒界エネルギーを示すと指摘している (Wang et al, Scripta Mater 63 (2010) p. 741)。これらの結果から、多結晶マグネシウムや合金に観察される $\{10\text{--}12\}$ 変形双晶の形成起点に及ぼす因子は、粒界エネルギーと関係がある。

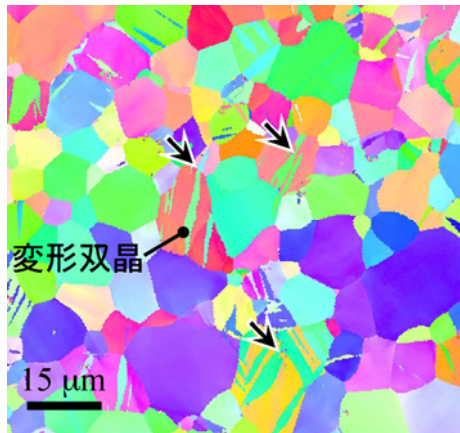


図 1：室温圧縮試験後の変形組織観察例

一方、マグネシウムの結晶粒界に、アルミニウムや銀などの溶質元素が偏析した場合、粒界エネルギーは低下することが指摘されている (例えば Somekawa et al. Comp Mater Sci 77 (2013) p. 424)。本研究で観察した変形双晶の形成頻度 (体積率) は、合金化によって低減する傾向にあったことは非常に興味深い。希土類元素の添加は、底面集合組織を弱化させる働きがあるため、全てのバルク材が同じ集積強度を有しているとは言い難い。しかし、粒界偏析などによる結晶粒界制御が、変形双晶の形成を抑制・助長することにつながることを示唆している。

結晶粒サイズを粗大化させたバルク材 (平均結晶粒サイズ； $50\ \mu\text{m}$) であっても、双晶形成と結晶粒界は、前記と同様の関係があった。しかし、圧縮試験時の応力-ひずみ応答で観察されるプラトー域は減少する傾向にあった。これは、結晶粒粗大化にともない粒界体積が減少し、形成サイトである変形双晶の成長が早期に終了するためと考えられる。

(2) ナノインデンテーション試験

SEM/BESD 法によって得られた単結晶マグネシウムの底面に cube 圧子を刻入した変形組織観察例を図 2 に示す。図 1 と同様、押込圧子近傍にレンズ状の変形様相が確認でき、結晶方位解析から $\{10\text{--}12\}$ 変形双晶であった。単結晶の $\{10\text{--}12\}$ 変形双晶の形成は、 $\langle c \rangle$ 軸に対して平行に引張応力が作用した時に発生することで良く知られている。一方、底面に対して垂直に圧子を刻入した場合、幾何学上、 $\langle c \rangle$ 軸方向に平行な応力が作用することは考えられず、図 2 の観察結果と一致しない。しかし、FEM 数値解析により、押込圧子近傍の応力・ひずみ分布を計算した結果、鋭利な押

込圧子の先端近傍では、複雑な応力場を形成し、 $\{10\text{--}12\}$ 変形双晶の形成を誘発することが分かった。一方、この応力場の形成は、圧子形状 (圧子先端角の曲率) に影響を受け、図 2 の相当応力分布に示すように、圧子先端を鈍化させることで、複雑な応力場の形成を緩和し、変形双晶の抑制につながった。なお、柱面に対して垂直に押込試験を行った場合、前記の通り、双晶形成の幾何学的関係を満足するため、押込圧子形状に関係なく、押込圧子近傍で $\{10\text{--}12\}$ 変形双晶の存在を確認している。

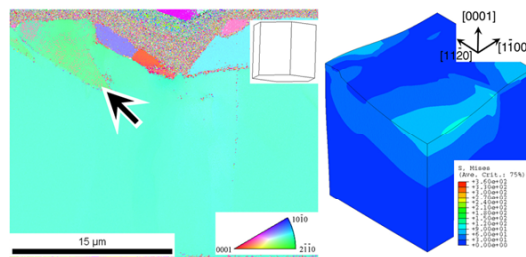


図 2：底面押込試験後の変形組織観察例 (左図) と FEM 数値解析例 (右図)

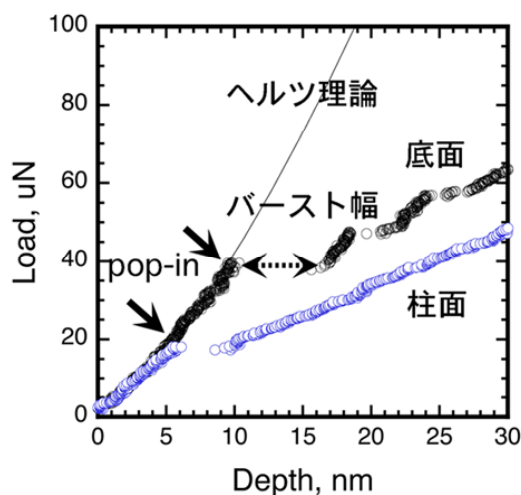


図 3：pop-in 挙動に及ぼす結晶方位の影響例

他方、インデンテーション試験時の押込初期に観察される pop-in 挙動は、転位の形成・増殖と密接な関係があることは良く知られている。押込圧子形状が球形からなる conical 圧子を用い、単結晶マグネシウムの底面と柱面を刻入した結果、いずれも図 3 に示す pop-in 挙動の発現が確認できた。しかし、pop-in 挙動が生じる荷重 (=pop-in 応力) とバースト幅は、圧子押込面に影響を受け、底面に刻入した時の方が、高い pop-in 応力と大きなバースト幅を示した。これらの違いを明確にするため、TEM を用いた押込直下の変形組織観察を行ったところ、圧子押込面に関係なく、底面転位運動が活動していた。また、底面に押込試験を行った時の変形組織では、自己エネルギー障壁の高い $\langle c \rangle$ 成分を有する非底面転位 (錐面転位) 運動の活動が確認でき、大きな pop-in 応力とバースト幅は、

この転位運動に起因することが分かった。一方、pop-in 挙動発生直後の変形組織観察では、底面・柱面ともに図 2 で観察されたような {10-12} 変形双晶の形成は確認できなかった。

多結晶マグネシウムを用い、底面集積面に対してインデンテーション試験を行った。単結晶マグネシウムと同様に、明瞭な pop-in 挙動の発現を確認した。また、多結晶マグネシウムに観察される pop-in 応力とバースト幅は、単結晶の底面押込時の結果と極めて類似していたことから、マグネシウムの転位の発生機構は、結晶粒界の影響を受けにくい。すなわち、転位形成の起点は、結晶粒界などの線欠陥ではなく、空孔などの点欠陥であると推察される。また、pop-in 挙動発生直後の変形組織観察では、多結晶マグネシウムであっても変形双晶の形成を確認できなかった。以上の結果から、マグネシウムの変形双晶の発生は、(底面)転位の形成よりも大きいな駆動力が必要であると言える。

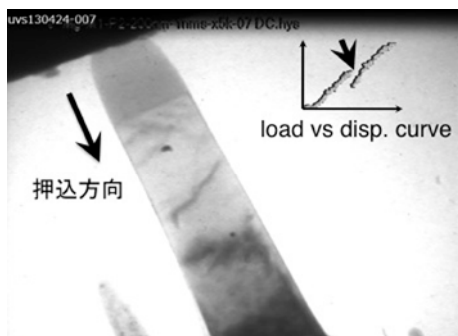


図 4：ピコインデンテーション試験を用いた TEM その場観察例

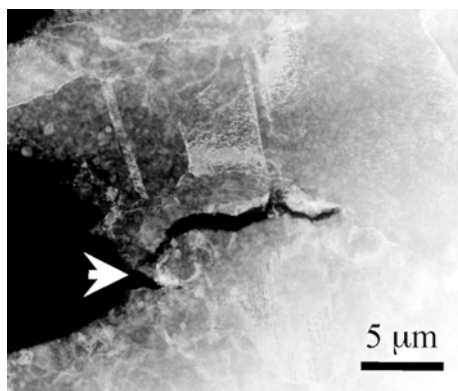


図 5：引張試験を用いた TEM その場観察後の変形組織観察例

(3) その場観察試験

ピコインデンテーションその場 TEM 観察例を図 4 に示す。圧子と試料接触付近にひずみの蓄積が確認できる。また、図内右上に記載のピコインデンテーション試験によって得られた荷重-変位曲線から、矢印にて示す pop-in 挙動の発生が分かる。押込試験後の変形組織を詳細に TEM 観察した結果、せん断帯の形成が殆どで、変形双晶の形成は極めてわずかであった。双晶形成に必要な応力に到達

するより前に、せん断帯を形成する要因の一つとして、試料サイズに起因した表面自由体積が考えられる。本手法によって明瞭な変形双晶の形成を捉えるためには、ピラーサイズの大型化などの検討が必要不可欠である。

二軸汎用ホルダーを用いた引張試験その場 TEM 観察後の典型的な変形組織観察例を図 5 に示す。き裂の形成と進展が確認できたことから、試料に対して十分は変形を付与したと言える。二軸汎用ホルダーを用いたその場 TEM 観察では、矢印で示す箇所が応力集中サイトとなり、大量の転位が発生し、結晶粒界から {10-12} 変形双晶が形成した。その後、応力集中サイトから生じたき裂は、母相と変形双晶界面近傍を進展し、粒内を伝播した。本結果は、結晶粒界が変形双晶の発生サイトであることを確認できた一例であり、図 1 に示す変形組織観察結果を裏付けることができる重要な観察例である。

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 6 件)

① H. Somekawa, A. Singh, C. A. Schuh, Effect of twin boundaries on indentation behavior of magnesium alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, accepted on June/27th/2016. (査読有)

doi.10.1016/j.jallcom.2016.06.267

② H. Somekawa, C. A. Schuh, Effect of crystal orientation on nanoindentation behavior in magnesium, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47, (2016) pp.3227-3234. (査読有)

doi.10.1007/s11661-016-3479-6

③ H. Somekawa, T. Mukai, Hall-Petch breakdown in fine-grained pure magnesium at low strain rates, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46, (2015) pp.894-902. (査読有)

doi.10.1007/s11661-014-2641-2

④ H. Somekawa, T. Inoue, K. Tsuzaki. Effect of deformation twin on toughness in magnesium binary alloys, *Philosophical Magazine*, 95, (2015) pp.2513-2526. (査読有)

doi.org/10.1080/14786435.2015.1065019.

⑤ H. Somekawa, A. Singh, T. Inoue, K. Tsuzaki, Crack propagation behavior in magnesium binary alloys, *Philosophical Magazine*, 94, (2014) pp.3317-3330. (査読有)

doi.org/10.1080/14786435.2014.956840.

⑥ 染川英俊, ナノインデンテーション法によるマグネシウム合金の塑性特性評価, *科学と工業*, 87, (2013) pp.421-327. (査読有)

雑誌 HP; osakaira.com/kagaku.html

〔学会発表〕(計 13 件)

- ① 染川英俊, C. A. Schuh, インデンテーション挙動に及ぼす変形双晶の影響, 日本機械学会年次大会, 2016/9/11-14, (九州大学, 福岡市).
- ② H. Somekawa, T. Inoue, K. Tsuzaki, Effect of alloying element on fracture toughness in magnesium binary alloys, 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), 2016/8/1-5, (Japan, Kyoto).
- ③ 染川英俊, マグネシウムの力学特性, 日本金属学会春期大会, 2016/3/23-25, (東京理科大学, 葛飾区), 基調講演.
- ④ 染川英俊, C. A. Schuh, マグネシウムのインデンテーション変形応答, M&M2015 材料力学カンファレンス, 2015/11/21-23, (慶応義塾大学, 横浜市).
- ⑤ 染川英俊, マグネシウム合金の強度・靱性・延性に及ぼす溶質元素の影響, 日本金属学会秋期大会, 2015/9/16-18, (九州大学, 福岡市), 受賞記念講演.
- ⑥ H. Somekawa, H. Watanabe, T. Mukai, Effect of solid solution alloying on grain boundary sliding in magnesium binary alloys, 12th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials, (ICSAM2015), 2015/9/7-9/11, (Japan, Tokyo).
- ⑦ 染川英俊, マグネシウム合金の破壊靱性と双晶, 第 59 回高性能 Mg 合金創成加工研究会, 2015/8/24, (熊本大学, 熊本市), 招待講演.
- ⑧ 染川英俊, 井上忠信, 津崎兼彰, 微細結晶粒マグネシウム合金の靱性に及ぼす溶質元素の影響, 日本金属学会秋期大会, 2014/9/24-26, (名古屋大学, 名古屋市).
- ⑨ 染川英俊, C. A. Schuh, HCP 金属のナノインデンテーション応答に及ぼす集合組織の影響, 日本機械学会年次大会, 2014/9/7-10, (東京電機大学, 足立区).
- ⑩ 染川英俊, 井上忠信, 津崎兼彰, マグネシウム合金の粒界強化・脆化機構に及ぼす溶質元素の影響, 日本材料学会第 63 期学術講演会, 2014/5/16-18, (福岡大, 福岡市).
- ⑪ H. Somekawa, A. Singh, T. Inoue, T. Mukai, Effect of grain size on fracture mechanism in magnesium alloys, 2013 MRS Fall meeting, 2013/12/1-6, (USA, Boston).

⑫ H. Somekawa, Y. Osawa, A. Singh, T. Mukai, Superplasticity of quasicrystalline magnesium alloys, The 5th Asian Symposium on Magnesium Alloys (ASMA-5), 2013/10/6-8, (Japan, Nagaoka), 招待講演.

⑬ 染川英俊, 使われてこそマグネシウム合金を目指した最近の研究, 第 69 回ものづくり研究会, 2013/7/26, (大阪府立大学なんばサテライト, 大阪市), 招待講演.

〔その他〕

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/SOMEKAWA_Hidetoshi-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

染川英俊 (SOMEKAWA. HIDETOSHI)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・元素戦略材料センター・主幹研究員

研究者番号: 50391222

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし