

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289258

研究課題名(和文) 複雑構造を有する結晶性材料の変形双晶 原子クラスター回転子モデルの可能性

研究課題名(英文) Deformation twinning in complex crystals

研究代表者

岸田 恭輔 (KISHIDA, Kyosuke)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20354178

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：構造材料の分野では変形双晶の利用による力学特性制御が重要視されているが、このためには変形双晶の核生成・成長に及ぼす因子の正確な理解と、核生成・成長機構の解明が必要不可欠である。本研究では変形双晶やそれに類似のキンク帯の形成が知られている各種HCP金属、Mg-LPSO相、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>相(MAX相)について、単結晶マイクロピラー圧縮試験による変形帯形成条件の検討ならびに走査透過電子顕微鏡法(STEM)による原子尺度での構造解析を行い、複雑構造を有する結晶性材料の変形双晶形成機構について考察した。

研究成果の概要(英文)：Recently, mechanical property improvement through utilization of deformation twinning or deformation kinking has received a considerable amount of attention in the field of structural materials. In order to achieve this, detail understanding of the nucleation and growth mechanisms of deformation twinning and deformation kinking is essential. In the present study, deformation twins and deformation kinks in various hcp metals, Mg-LPSO phase and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX phase were investigated by micropillar compression of single crystals and by atomic resolution structural analysis using scanning transmission electron microscopy (STEM).

研究分野：材料物性

キーワード：変形双晶 変形機構 構造・機能材料 格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

各種構造用金属材料の塑性変形は、一般に転位の運動によるすべり変形により生じるが、新規軽量構造材料としての研究開発が進んでいる hcp-Mg や hcp-Ti のような低対称性の金属材料では、すべり変形に加えて双晶変形が非常に重要な役割を果たす。また近年、強度と延性を兼ね備えた TWIP (Twinning-Induced Plasticity) 鋼と呼ばれる新規鉄鋼材料では、加工時に導入された双晶変形により優れた特性が発現することが明らかにされてきた。さらに新規軽量構造用材料として期待されている Mg-遷移金属(TM)-希土類元素(RE)系合金において、その優れた力学特性の発現要因と考えられている長周期積層(LPSO)構造を有する板状析出物相(Mg-LPSO 相)は、変形双晶と類似の変形帯(キック帯)組織を形成することが明らかにされてきたが、その形成機構の詳細については統一的な見解が得られていなかった。このように構造材料の分野における変形双晶やそれに類似の変形帯の制御がますます重要となっており、そのために変形双晶やキック帯の核生成や成長機構のより詳細な理解が必要とされてきた。bcc 金属や fcc 金属における変形双晶に関しては核生成・成長機構のモデルとして転位の運動に基づくモデル、例えば双晶転位のボールメカニズムによる増殖モデルなどが提案されているが、実際にそのようなメカニズムが働いているという実験的証拠は皆無であり、その妥当性には疑問点がある。したがって適切な実験データの取得と、それに基づく従来の転位モデル等の妥当性の検証や、転位モデル以外の双晶あるいはキック帯形成・成長モデルの構築が熱望されていた。

2. 研究の目的

申請者の研究グループでは近年、新規 Mg-TM-RE 系合金中の Mg-LPSO 相の結晶構造と塑性変形挙動に関する研究を行ってきた。これまでの研究により Mg-Al-Gd 系 LPSO 相の結晶構造が、(1)完全規則配列構造を有する構造ブロックの積層により構成される層状結晶構造を有すること、(2)各構造ブロック内では Gd と Al が  $L1_2$  型構造と同様の原子配列をもつ  $Al_6Gd_8$  原子クラスターが二次元規則配列構造をとること、(3)構造ブロックの積層関係には結晶学的に等価な複数のものが存在し、熱処理が不十分な状態ではそれらがランダムに選択され、一次元不規則構造をとることを明らかにした(図 1)。このような特徴から Mg-LPSO 相の構造は結晶学的には LPSO 構造ではなく、OD(Order-disorder)構造として記述するべきものであることを解明した。以下では OD 構造を持つものを Mg-LPSO(OD)相として表す。また塑性変形挙動に関しては、Mg 相と Mg-LPSO(OD)相からなる Mg-Al-Gd 三元合金中の Mg-LPSO(OD)相において変形双晶が活動する

ことを示唆する予備の実験結果を得た。これらの知見から Mg-Al-Gd 系 LPSO(OD)相の変形双晶形成時の原子移動機構は母構造である hcp 金属における変形双晶の場合よりも複雑な原子の協調的位置交換を伴うものであることが予想された。また予備的な走査透過電子顕微鏡観察により  $Al_6Gd_8$  原子クラスターが変形双晶内部でも保持されていることを確認した。このような予備の実験結果をもとに、Mg-LPSO(OD)相の結晶構造を個々の  $Al_6Gd_8$  クラスターを一つの単位とした回転子の集合体として捉え、それらの協調的な回転を考えること(原子クラスター回転モデル)で、結晶方位変化を伴ったせん断変形、すなわち双晶変形あるいはキック変形を記述できるのではないかという発想に至った(図 2)。そこで本研究では、Mg などの hcp 相、Mg-LPSO 相、Mg-LPSO 相と類似の層状結晶構造を有する  $Ti_3SiC_2$  MAX 相をモデル材料として選択し、これらについてバルク機械試験あるいはマイクロピラー圧縮試験を行うとともに、透過電子顕微鏡法(TEM)ならびに走査透過電子顕微鏡法(STEM)を用いた詳細な構造解析を行うことで変形双晶についての様々な実験データを取得する。得られたデータに基づき原子クラスター回転モデルの妥当性を検討し、変形双晶やキック帯の形成機構を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) Mg-Al-Gd 系合金の変形組織解析

Mg 母相中に板状の Mg-LPSO(OD)析出物相を含む Mg-Al-Gd 合金多結晶体を拘束圧縮することで Mg 母相中に変形双晶を導入し、Mg

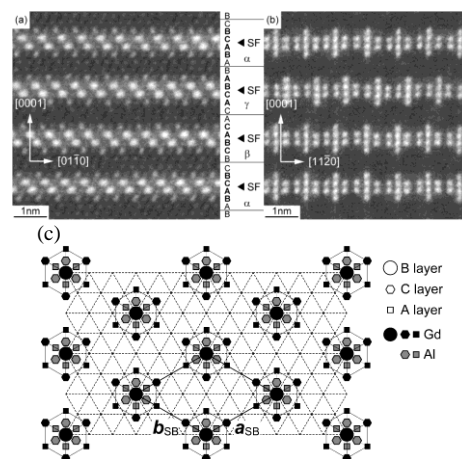


図 1. (a,b) Mg-Al-Gd 系 LPSO(OD)相の高分解能 HAADF-STEM 像((a) [2110]入射, (b) [1100]入射)と(c)構造ブロック内の規則配列構造の模式図。

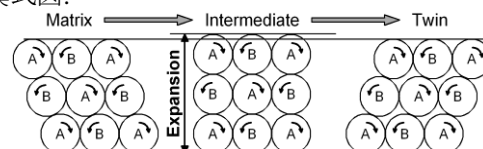


図 2. 双晶変形の回転子モデル。

母相中および Mg-LPSO(OD)析出物相中の変形双晶について TEM/STEM により詳細に解析した。

**(2) Mg-Zn-Y 系 LPSO 相のマイクロピラー圧縮試験と結晶構造と変形組織解析**

Mg-LPSO(OD)相の変形帯(変形双晶あるいはキंक帯)の形成機構を考えるうえで、L1<sub>2</sub>型の原子配列を有する原子クラスターの安定性や面内配列の影響を考慮に入れることは重要である。そこで Mg-Al-Gd 系合金に加え、これまで広く研究され、様々な構造多形を取ることで知られている Mg-Zn-Y 系合金についても対象を拡大し、様々な組成を持つ Mg-Zn-Y 系 LPSO 相について詳細な結晶構造解析、第一原理計算による理論的検討を行うとともに、マイクロピラー圧縮試験、TEM/STEM による変形組織観察を行うことで、変形帯組織形成に及ぼす L1<sub>2</sub>型原子クラスターの安定性や面内配列の影響についての検討を行った。

**(3) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX 相のマイクロピラー圧縮試験と変形組織解析**

Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX 相は Mg-LPSO 相と類似の層状結晶構造を有し、バルク多結晶を用いた研究により底面すべりの活動とキंक帯の形成が報告されているが、その変形機構の詳細には不明な点が多い。そこで Mg-LPSO 相との比較から変形帯(変形双晶あるいはキंक帯)の形成機構の考察を行う目的で Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX 相の単結晶マイクロピラー圧縮試験、TEM/STEM による構造解析を行った。

**4. 研究成果**

**(1) Mg-Al-Gd 系合金の変形組織解析**

Mg-LPSO 相を含む Mg-Al-Gd 三元合金の拘束圧縮試験後の試料の組織観察から、Mg 母相において c 軸引張双晶である {1121} 変形双晶が活動することを確認するとともに、その変形双晶と等価な変形双晶が Mg-Al-Gd OD 相でも活動しせん断変形を伝播しているこ

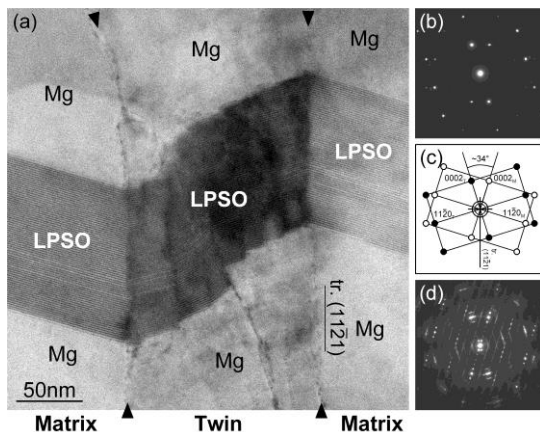


図 3. Mg-LPSO(OD)相を含む Mg-Al-Gd 合金で活動する変形双晶の(a)STEM 像と(b-d)SAED 図形((b)Mg 母相, (d)Mg-LPSO(OD)相)。

とを確認した(図 3)。

Mg 母相中の{1121}変形双晶の境界部分を原子分解能 STEM 観察し、原子配列構造を明らかにした(図 4(a)). hcp 金属の{1121}変形双晶における原子移動は、<格子せん断>+<原子シャッフル>の組み合わせとしてしばしば考察されるが、観察された界面構造は従来提案されてきた原子シャッフルモデル(K<sub>1</sub>面(双晶面)に垂直かつせん断方向 η<sub>1</sub>を含む面(せん断面)内での原子シャッフルのみ)では説明できないことがわかった(図 4(b)). 観察した双晶界面構造を再現できるモデルを検討した結果、せん断面に垂直な方向への原子シャッフルも考慮に入れるなど、より複雑な原子シャッフルを伴う必要があることが分かった。このことは hcp 金属の{1121}変形双晶には本研究で発想した単純な回転子モデルでは不十分である可能性を示唆しており、せん断面に垂直な原子シャッフルも考慮に入れたモデルの拡張の必要があることが明らかとなった。

Mg-Al-Gd 系 LPSO(OD)相中の変形双晶の界面構造については精密な原子構造を議論するのに適した STEM 像を得ることができず、また双晶界面に沿った付加的なせん断変形の発生を示唆する結果が得られたため詳細なモデルの検討までには至らなかった(図 5)。

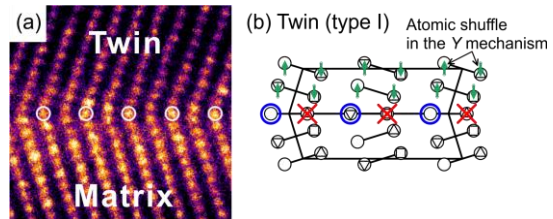


図 4. Mg 母相中の{1121}変形双晶の(a)双晶界面の原子配列構造と(b)従来型の原子移動モデル。(a)中の白丸と(b)中の青丸が対応。(b)中の×印が実験との相違点。

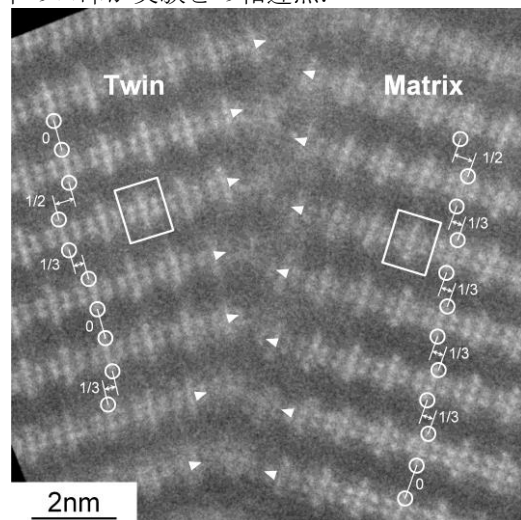


図 5. Mg-Al-Gd 系 LPSO(OD)相中の変形双晶の境界部の高分解能 STEM 観察。Gd 濃化原子層が境界面に対して対称ではないことから、付加的せん断変形の発生が示唆される。

(2) Mg-Zn-Y系LPSO相のマイクロピラー圧縮試験と結晶構造と変形組織解析

(1)の Mg-Al-Gd 系合金の実験結果から、Mg-LPSO 相の変形双晶(あるいはキンク帯)の形成機構の解明には、変形帯形成の最初段階の試料の構造解析が必要であることが分かった。そこで試料作製が比較的容易な Mg-Zn-Y 系合金へと研究対象を拡大させて検討を行った。

まず Mg-Zn-Y 系合金中に形成される Mg-LPSO 相の結晶構造について詳細な解析を行った。その結果、従来報告よりも高 Zn,Y 組成の合金において、Mg-Al-Gd 系と同様の OD 構造を持つ Mg-LPSO(OD)相の形成を確認した(図 6)。また超高分解能 STEM 観察の結果、L1<sub>2</sub>型原子配列を有する Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub>原子クラスターの中心位置が Mg,Y あるいは Zn のいずれかの原子により占有されていることが明らかにした(図 7)。このことは Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub>原子クラスターの形状を保持しないような変形が困難であること、すなわち変形帯の形成に際し、クラスターを保持するような原子移動が起きるといった仮定が妥当であることを支持しているといえる。

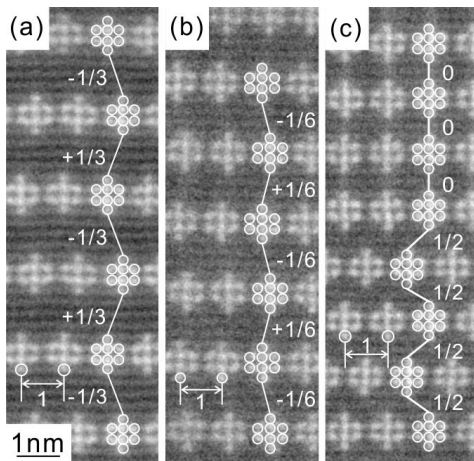


図 6. Mg-Zn-Y 合金中の Mg-LPSO(OD)相の超高分解能 STEM 像。(a)14H-LPSO 型, (b) 18R-LPSO 型, (c)10H-LPSO 型

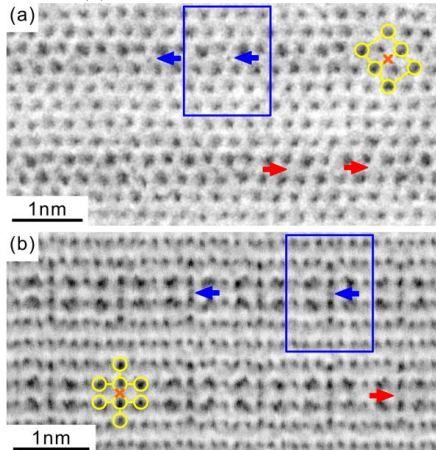


図 7. Mg-Zn-Y 合金中の Mg-LPSO(OD)相の超高分解能明視野 STEM 像。図中の青矢印の部分がクラスター中心部の追加原子に対応。

また Mg-Zn-Y 系合金中の Mg-LPSO 相から作製した単結晶マイクロピラー圧縮試験を荷重軸方位の関数として行い、Mg-LPSO 相では底面すべりと非底面すべりが活動可能であることを見出した。また積層構造に平行に荷重した場合には、多結晶押し出し材などでしばしば観察されるのと同様の変形帯組織が発達することを確認した。TEM を用いた変形帯形成初期段階の試料中の変形帯境界部の構造解析の結果、Mg-LPSO 相で発達する変形帯は、次項で示す Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX 相の変形帯と異なり、単純な Hess-Barrett 型のキンク帯形成機構ではその形成が説明できず、複雑な原子の再配列を要することを確認し(図 8)、L1<sub>2</sub>型原子クラスターの形状と位置を維持する原子シャッフルモデルを検討した。またこれらの結果から Mg-LPSO 相で観察される複雑な変形帯組織は変形双晶とそのひずみ緩和のために導入されたアコモデーションキンク(あるいは双晶)、双晶内部での二次すべり(底面すべり)の活動が重畳して形成されたものとして理解可能であることが明らかとなった(図 8)。

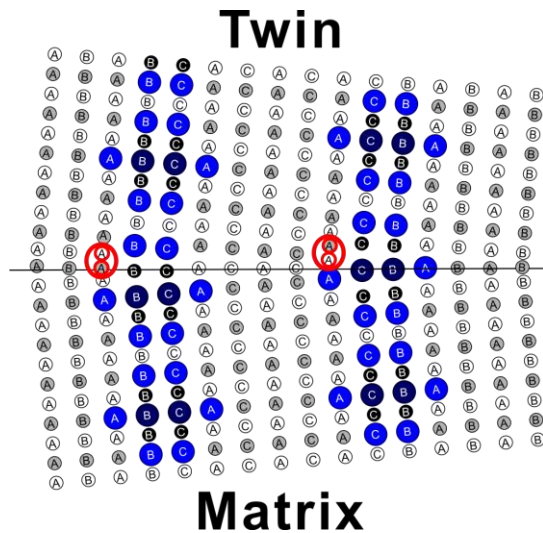


図 8 超高分解能 STEM 観察の結果に基づく Mg-LPSO(OD)相の変形双晶境界部の原子配列モデル。赤丸の部分は余分な原子。界面近傍での原子の再配列の必要性を示唆する。

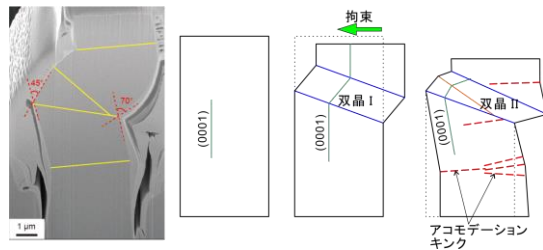


図 9. Mg-LPSO(OD)相のマイクロピラーの変形後の断面組織と変形帯形成モデル。

### (3) $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ MAX 相のマイクロピラー圧縮試験と変形組織解析

Mg-LPSO 相と類似の層状結晶構造を  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  MAX 多結晶から様々な結晶方位を有する単結晶試料を作製し、単結晶マイクロピラー圧縮試験を行った。その結果、Mg-LPSO 相の場合と異なり、MAX 相では底面すべりのみが活動可能であることが分かった。また層状構造に平行に荷重した場合には、変形の初期段階で層間剥離が生じ、その後、変形帯が形成されることが分かった。高分解能 STEM を用いた境界部の解析の結果、MAX 相で発達する変形帯は Mg-LPSO 相の変形帯と異なり、単純な Hess-Barrett 型のキンク帯として説明可能であることを明らかにした(図 10)。

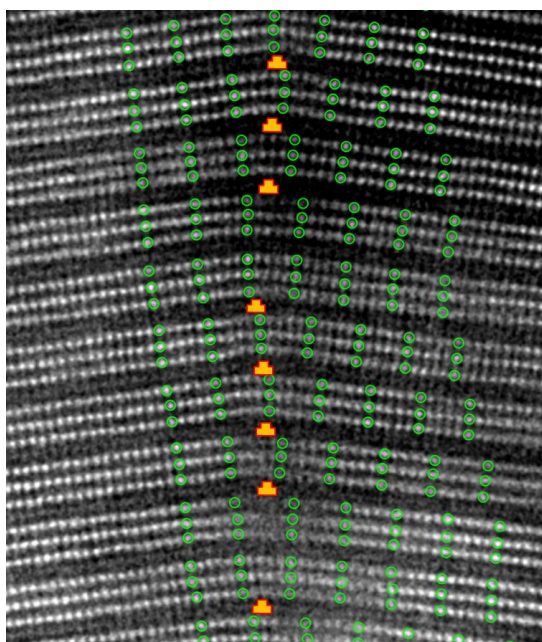


図 10.  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  MAX の変形帯境界部の高分解能 STEM 像。凸印の部分に余分な原子面が存在し、境界が刃状転位の配列による傾角粒界として記述できることが確認できる。

#### 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. Matsunoshita, Y. Sasai, K. Fujiwara, K. Kishida, H. Inui, Plastic deformation of directionally solidified ingots of binary and some ternary  $\text{MoSi}_2/\text{Mo}_5\text{Si}_3$  eutectic composites, Science and Technology of Advanced Materials, 査読有, Vol. 17 (2016) pp.517-529.  
DOI: 10.1080/14686996.2016.1218248
- ② J.Y. Zhang, K. Kishida, H. Inui, Specimen size and shape dependent yield strength in micropillar compression of Mo single

crystals, International Journal of Plasticity, 査読有, Vol. 92 (2015) pp. 45-56.

DOI: 10.1016/j.ijplas.2017.02.014

- ③ K. Kishida, K. Nagai, A. Matsumoto, A. Yasuhara, H. Inui, Crystal structures of highly-ordered long-period stacking-ordered phases with  $18R$ ,  $14H$  and  $10H$ -type stacking sequences in the Mg-Zn-Y system, Acta Materialia, 査読有, Vol. 99 (2015) pp. 228-239.  
DOI: 10.1016/j.actamat.2015.08.004
- ④ K. Kishida, K. Nagai, A. Matsumoto, H. Inui, Data in support of crystal structures of highly-ordered long-period stacking-ordered phases with  $18R$ ,  $14H$  and  $10H$ -type stacking sequences in the Mg-Zn-Y system, Data in Brief, 査読有, Vol. 5 (2015) pp. 314-320.  
DOI: 10.1016/j.dib.2015.09.005
- ⑤ K. Kishida, A. Inoue, H. Yokobayashi, H. Inui, Deformation twinning in a Mg-Al-Gd ternary alloy containing precipitates with a long-period stacking-ordered (LPSO) phase, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 89 (2014) pp. 25-28.  
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2014.06.019
- ⑥ 岸田恭輔, 乾 晴行, 解説 長周期積層構造を持つマグネシウム基金属間化合物の結晶構造, 顕微鏡, 査読有, Vol. 49 (2014) pp.181-189.  
[http://microscopy.or.jp/jsm/wp-content/uploads/publication/kenbikyoku/49\\_3/pdf/49-3-181.pdf](http://microscopy.or.jp/jsm/wp-content/uploads/publication/kenbikyoku/49_3/pdf/49-3-181.pdf)

[学会発表] (計 1 1 + 1 1 + 1 3 件)

- ① 岸田恭輔, 異方性の強い結晶性材料にみられる変形帯組織—変形双晶とキンク—, 日本金属学会・日本鉄鋼協会 東海支部第 71 回若手材料研究会『格子欠陥研究の最前線』(招待講演), 2017.3.24, 阿保ホール(名古屋市).
- ② 岸田恭輔, 東 雅也, 桃野将伍, 岡本範彦, 乾 晴行, 層状結晶構造を有する金属間化合物の塑性変形, 日本金属学会 2017 年春期(第 160 回)講演大会, 2017.3.15-17, 首都大学東京 南大沢キャンパス.
- ③ K. Kishida, H. Inui, Plastic deformation of layered compounds – A comparison between Mg-LPSO and MAX phases -, LPSO 2016, 2016.12.4-7, Mielparque Kyoto.
- ④ 岸田恭輔, 桃野将伍, 東 雅也, 井上敦司, 岡本範彦, 乾 晴行, Mg-LPSO 相および MAX 相の単結晶マイクロピラー圧縮変形, 日本金属学会 2016 年秋期(第 159 回)講演大会, 2016.9.21-23, 大阪大学豊中キャンパス.
- ⑤ K. Kishida, H. Matsunoshita, H. Inui, Microstructure – mechanical properties relationship of  $\text{MoSi}_2/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -based eutectic composites, THERMEC' 2016 (招待講演), 2016.5.29-6.4, Graz, Austria

- ⑥ K. Kishida, H. Inui, Crystal structures of LPSO/OD phases in the Mg-Zn-Y systems, The 10th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications (Mg2015), 2015.10.11-16, Jeju, Korea.
- ⑦ 岸田恭輔, 乾 晴行, 塑性異方性結晶における変形帯—キンク帯と変形双晶, 日本金属学会 2015 年秋期(第 157 回)講演大会(基調講演), 2015.9.16-18, 九州大学伊都キャンパス.
- ⑧ 岸田恭輔, 塑性異方性の強い結晶性材料における帯状変形組織, 日本金属学会キンク研究会 平成 27 年度研究交流会(招待講演), 2015.9.8, 福岡市赤煉瓦文化館.
- ⑨ 岸田恭輔, 複雑構造を有する金属間化合物材料の塑性変形, 日本金属学会 2015 年春期(第 156 回)講演大会(受賞講演), 2015.3.18-20, 東京大学駒場 I 地区キャンパス.
- ⑩ 岸田恭輔, TEM/STEM による Mg-TM-RE 系 LPSO/OD 相の結晶構造解析, 日本金属学会 2015 年春期(第 156 回)講演大会(基調講演), 2015.3.18-20, 東京大学駒場 I 地区キャンパス.
- ⑪ 岸田恭輔, 乾 晴行, Mg 基 LPSO 相における変形帯 —変形双晶の役割—, 第 58 回日本学術会議材料工学連合講演会(招待講演), 2014.10.27-28, 京都テルサ.
- ⑫ K. Kishida, H. Inui, Deformation twinning in a Mg-Al-Gd ternary alloy containing LPSO platelet precipitates, The 2nd International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials (LPSO2014), 2014.10.5-8, Hotel Nikko Kumamoto.
- ⑬ 岸田恭輔, 横林秀幸, 永井海人, 乾 晴行, Mg-TM-RE 系 LPSO/OD 相の形成過程と安定構造, 日本金属学会 2014 年秋期(第 155 回)講演大会, 2014.9.24-26, 名古屋大学東山キャンパス.

[その他]

ホームページ等

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

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岸田恭輔 (KISHIDA, Kyosuke)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20354178

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者