

## 変形その場パルス中性子回折実験により高強度マグネシウム合金の強度増加機構を解明



ハルヨ ステファヌス

Harjo Stefanus

### 1 はじめに

中性子散乱は、物質や材料内部の結晶の状態を調べるために非常に有効な手法の1つとして広く知られている<sup>1-3)</sup>。その中では、中性子回折法は、結晶構造及び結晶構造と関連する組織情報を解析するためによく用いられている。粉末構造解析による電池材料のイオン拡散経路の解明<sup>1)</sup>、単結晶構造解析による磁気構造の解明<sup>2)</sup>等といった種々の機能材料への応用のみでなく金属構造材料や機械部品の研究<sup>3)</sup>にも応用されている。中性子回折パターンに表れるBragg反射の位置、強度、プロファイルを詳細に解析することで、材料の内部応力、相分率、転位、集合組織等、新材料の設計や構造物の信頼性評価に役立つ様々な情報を得ることができる。中性子回折法はこれらの情報の、ex-situ及びin-situ観察に適しており、工学材料研究のための強力な手段である。

中性子回折手法の金属構造材料への応用は、機械部品内の残留応力分布の測定から始まった。これは、中性子の高い透過力と原子配列を見る能力を活かしたものである。その後、J-PARC等の高強度パルス中性子源や飛行時間型(TOF)回折法の開発により、金属構造材料の多様な試験条件下でのその場観察が可能となり、多くの変形挙動や相変化等が解明されている<sup>4-7)</sup>。現代社会が求める性能に応じて、金属材料の構成相及び組織は複雑化してきた。更なる開発を進めるためには、それぞれの構成相及び組織の挙動を理解することが重要である。そのためには、

変形中その場中性子回折実験及びデータ解析も複雑さを増している。

本稿では、高強度マグネシウム(Mg)合金の高温押出加工による大幅な強度増加の機構を、引張変形その場中性子回折実験によってどのように解明したかについて紹介する。高温押出加工の条件により組織が複雑化し、構成相それぞれの組織からの強度への寄与について解説する<sup>8)</sup>。

### 2 日本が開発した高強度マグネシウム合金

Mg合金は、軽量でありながら、強度と延性のバランスの良い軽金属構造材料として注目を浴びている。Kawamuraら<sup>9)</sup>によって見出された長周期積層構造(Long-Period Stacking Ordered Structure; LPSO)型Mg合金(LPSO-Mg合金)は、展伸材として優れた機械特性を有している。代表的なLPSO-Mg合金は $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金であり、**図1**に示すMg相と体積率が約25%のLPSO相を含んでいる。LPSO相は菱面体晶18Rの構造を取っている。

高温押出加工は、Mg合金の加工方法として広く知られており、LPSO-Mg合金にも適用されている。LPSO-Mg合金の降伏強度は、高温押出加工後に大幅に増加し、その後400℃で熱処理してもほとんど変化しなかった。TEM観察によると、高温押出加工後のLPSO相には折れ曲がった構造(キंकと呼ばれる)が見られ、400℃の熱処理後も消失しなかった。高温押出加工によってLPSO相に導入されたキ

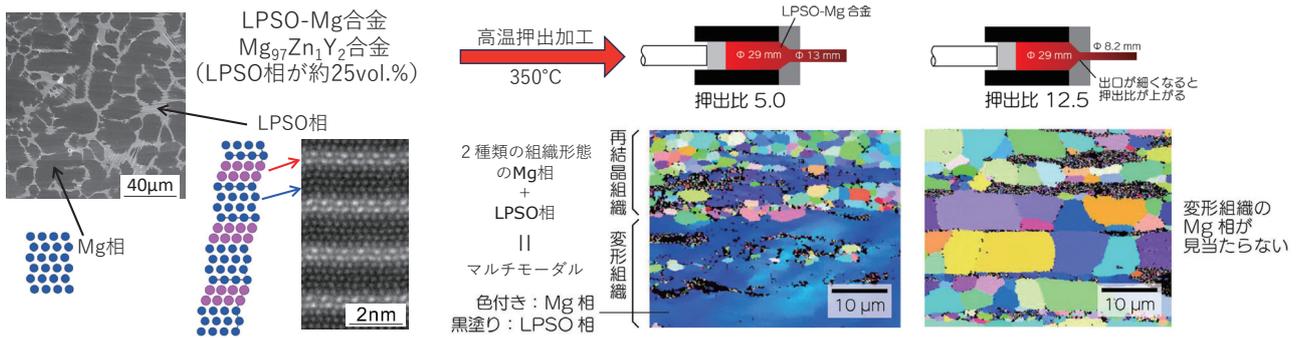


図1 代表的な LPSO-Mg 合金である  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金

$Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金には約 25 vol.% の LPSO 相を含んでいる。高温押出加工を行うと、温度と押出比の条件によって Mg 相の組織形態が変化する。高温押出条件によって Mg 相において再結晶が起こる。押出比 5.0 では、変形組織の Mg 相に加えて再結晶組織の Mg 相が共存している。押出方向に伸びている LPSO 相の存在を加えると組織状態がマルチモーダルである。押出比 12.5 では、変形組織の Mg 相が確認できない

ンクが強度増加を引き起こしたと考えられる<sup>10)</sup>。

押出加工では、通常、押出比が 10.0 以上に設定されている。 $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金の場合、350 °C、押出速度 2.5 mm/s での押出加工において、押出比が 10.0 以下の条件の方が降伏強度の増加が大きかった<sup>8)</sup>。押出比が小さければ LPSO 相へ導入されるキンクの量も少ないため、LPSO 相の強化以外に Mg 相からの強度増加への寄与が大ききことを考えざるを得ない。電子逆散乱回折 (EBSD) の観察によると、押出比が 5.0 の試料では Mg 相には再結晶組織と変形組織の 2 つの組織形態の存在が確認されたが、押出比が 12.5 の試料では再結晶組織の Mg 相のみが存在した。押出比が 5.0 の試料は、2 種類の組織形態の Mg 相と LPSO 相から構成されているため、組織がマルチモーダル状態になっている。このマルチモーダル組織は、大きな降伏強度増加の鍵と考えられているが、定量的な観察は行われていない。

### 3 変形その場中性子回折実験及び解析の手法

異なる相それぞれの変形挙動を理解するために、中性子を含む量子ビームを用いた回折手法はこれまで適用されてきており、非常に有力である<sup>4,5,7)</sup>。しかし、同一相の異なる組織形態に対するデータ解析は非常に困難であり、これまでほとんど行われてこなかった。そこで、筆者らは、J-PARC 大強度パルス中性子源の施設に設置された TAKUMI 実験装置<sup>11)</sup> を使って、高温押出加工をした LPSO-Mg 合金に対して、引っ張りながら測定する「その場中性子回折実験」を行い、引張変形中の構成相及び組織それぞ

れのふるまいを調べてみた。塑性変形領域においては、従来の方法である変形を段階的に与えてクロスヘッドを止めた状態での測定とは異なり、試験片が破断するまで変形を連続的に加えた。図 2 には、J-PARC の TAKUMI での引張変形中のその場中性子回折の様子が示されている。代表的な回折パターン (図 2 中央) から見ると、Mg 相の回折ピークは強く現れ、一方で LPSO 相の回折ピークが全体的に小さく、詳細な解析に利用できるピークは限られている。また、Mg 相の回折ピークには、EBSD で観察された再結晶組織と変形組織からの寄与が含まれているが、これらを明確に区別することは困難である。

ここで筆者らは次のような解析アプローチを考え、解析手法を開発した<sup>8)</sup>。

- 1) まず、Mg 相の平均相応力を、Mg 相が単一相として仮定し、従来法のように解析して求めた。
- 2) EBSD 観察結果を参考にして、再結晶-Mg 相と変形-Mg 相の体積率を求めた。その後、それぞれの組織の集合組織状態 (結晶粒の配向) を求めた。
- 3) 変形-Mg 相は、主に引張負荷方向に向いている [10.0] 結晶粒から構成されていることが分かった。そして、再結晶-Mg 相の負荷方向の [10.0] 結晶粒の体積率も EBSD 観察結果から求め、負荷方向の Mg10.0 ピークへのそれぞれの組織形態の寄与を求めた。
- 4) 前記で得られた仮定を用いて、図 2 の右側にあるように Mg10.0 ピークの解析から変形-Mg 相の格子ひずみを求めた。その後、格子ひずみから変形-Mg 相の応力を求めた。
- 5) 再結晶-Mg 相の応力は、Mg 相の平均相応力及び

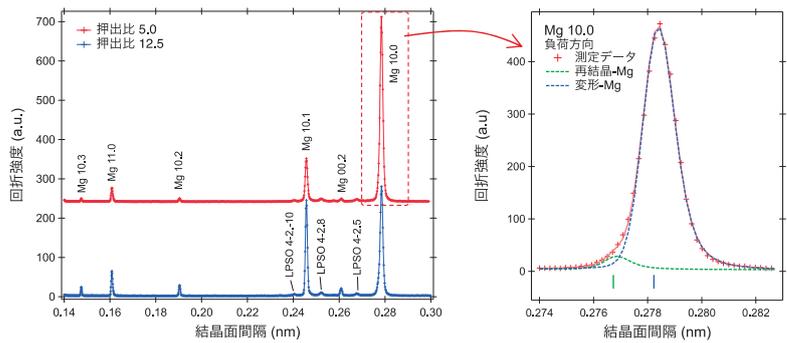
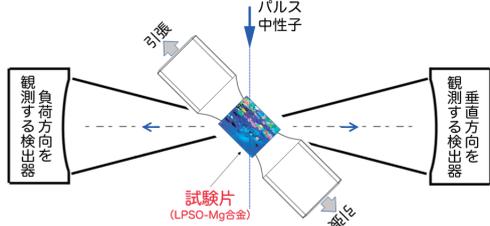


図2 J-PARCのTAKUMIでの引張変形その場中性子回折

散乱角度が90°の一对の検出器バンクを使って、試験片を入射ビームに対して45°設置することで、負荷方向及び負荷方向に対して垂直方向の回折データを収集する(左図)。代表的なMg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金の回折パターンを示す(中央図)。低面間隔側のデータの表示を省略する。Mg相とLPSO相は異なる回折パターンを持っているため区別しやすいが、Mg相の再結晶組織と変形組織の区別は難しい。EBSD観察の結果を参考にしつつ、特定のMg相の回折ピークを利用して変形組織の挙動を定量解析することができた(右図)

変形-Mg相の応力から、それぞれの体積率を利用して複合法則を用いて求めることができた。

以上のデータ解析から、Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金の押出比が5.0の試料に対して、再結晶-Mg相、変形-Mg相及びLPSO相それぞれの応力を得ることができた。詳細は述べていないが、Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金の鍛造材及び押出比が12.5の試料でのMg相は、再結晶組織のみから構成されているため、Mg相とLPSO相の相応力のみを求めた。

#### 4 高強度Mg合金の各構成相・組織の変形挙動<sup>8)</sup>

前節で詳細に説明した解析により得られた各構成相及び組織の応力を図3(a)に示す。鍛造材をベースとして考えると、Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金を構成するMg相及びLPSO相とも高温押出加工によって強度が高められていることが分かった。更に、押出比が5.0のマルチモーダル組織の試料におけるMg相の2つの組織は、個別に解析した結果、それぞれの降伏強度が高いことが明らかとなった。各構成相及び組織の応力をそれぞれの体積率で乗じることで、各構成相及び組織からの強度への寄与を求めることができた。その結果を図3(b)に示す。LPSO相からの寄与は、押出加工の押出比の増加に伴わずかに単調に増加している。押出比が低い5.0の場合、Mg相の組織が2種類の形態で存在したため、Mg相からの寄与の増加が非常に大きかった。押出比が12.5になった場合、再結晶と粒成長が進んだため、Mg相からの寄与は減少したが、鍛造材に比べて同じように大きかった。

Mg相は柔らかい相として認識されているが、本研究では、硬いLPSO相等に依存せずに、押出加工等を利用して組織を制御することで、高強度化を含む機械特性の大幅な調整が可能であることが明らかになった。

### 5 まとめと今後の展望

LPSO-Mg合金のように、組織が複雑になってきた金属材料の変形挙動を、変形中その場中性子回折実験を利用して、更に得られた回折データの解析にEBSD観察結果を参考にすることによって、構成相及び組織それぞれの挙動を解析することができて強度発現機構を解明した。押出加工の条件により、Mg相及びLPSO相それぞれの組織発達が異なり、LPSO-Mg合金の強度と延性に大きく影響していることを定量的に評価することができた。高温押出等の加工によるMg相及びLPSO相の組織制御は、Mg合金の今後の開発に大きな指針を与える。

本稿では、マルチモーダル組織の金属材料の変形挙動を理解するための変形中その場中性子回折実験及び解析手法について紹介した。しかし、金属材料によっては、変形中に複数の変形モードが活性化し、変形の進行に伴い組織がマルチモーダル化するものがある。この場合、解析のアプローチや手法は異なることがある<sup>12,13)</sup>。また、本稿では主に実験に焦点を当てたが、シミュレーション、具体的には結晶塑性有限要素法等を組み合わせることで、変形メカニズムや組織の挙動をより詳細に理解することが可能である。これにより、材料の強度、靱性、疲労特性

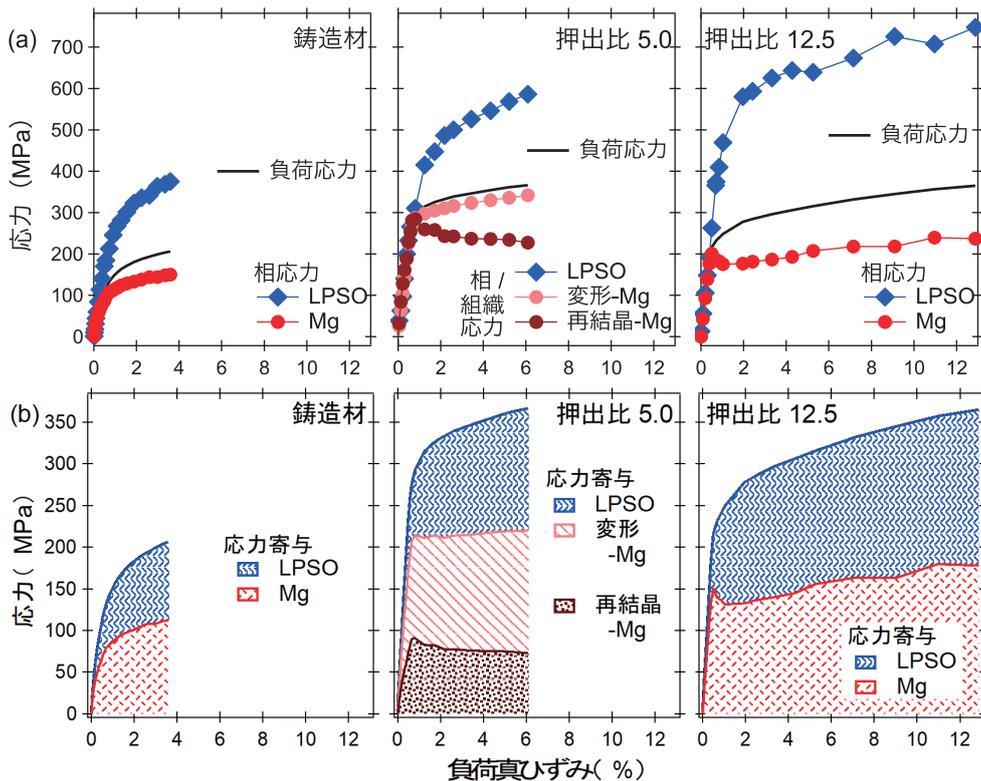


図3 Mg<sub>77</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金を構成している構成相及び組織それぞれの応力と強度へ寄与

鑄造材及び押出比 12.5 の試料の Mg 相は 1 つの相として評価されてきた。Mg 相が複数形態の組織を持つ押出比が 5.0 の試料で、変形組織と再結晶組織それぞれの応力及び強度への寄与を求めることができた。押出比が 5.0 の試料のように Mg 相の組織形態を混在させることで強度の大幅な向上が達成できる

等の重要な特性を予測し、改善するための設計指針を提供することができる。近年、多量の実験データや実験結果を解析し、機械学習によって新しい材料の設計や既存材料の特性予測が活発に行われている。しかし、機械学習モデルが正確な予測を行うには、背後にあるメカニズムや物理原理を理解することが不可欠である。そのため、その場中性子回折実験手法は、これらのメカニズムや物理原理を理解する上で重要な役割を果たすと考えられる。

### 謝辞

本稿で紹介した研究では、計画から実施、結果の解釈に至るまで、絶え間ない助言と指導をしていただいた日本原子力研究開発機構のゴン・ウー博士、川崎卓郎博士、相澤一也博士、熊本大学の山崎倫昭先生に深く感謝する。その場中性子回折実験は、J-PARC 物質・生命科学実験施設で行われた（課題番号：2021P0040 及び 2021H0019）。紹介した研究は、JST-CREST (JPMJCR2094) 及び文部科学省のデー

タ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト (JPMXP1122684766) から一部助成を受けている。

### 参考文献

- 1) Y. Kato, *et al.*, *Nat. Energy*, **1**, 16030 (2016)
- 2) K. Kaneko, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **90**, 064704 (2021)
- 3) S. Harjo, *et al.*, *Metall. Mat. Trans. A*, **48**, 4080-4092 (2017)
- 4) S. Harjo, *et al.*, *Sci. Rep.*, **7**, 15149 (2017)
- 5) T. Yamashita, *et al.*, *Mater. Sci. Eng. A*, **819**, 141509 (2021)
- 6) S. Nishida, *et al.*, *Mater. Trans.*, **62**, 667-674 (2021)
- 7) W. Gong, *et al.*, *Acta Mater.*, **250**, 118860 (2023)
- 8) S. Harjo, *et al.*, *Acta Mater.*, **255**, 119029 (2023)
- 9) Y. Kawamura, *et al.*, *Mater. Trans.*, **42**, 1172-1176 (2001)
- 10) M. Yamasaki, *et al.*, *Acta Mater.*, **61**, 2065-2076 (2013)
- 11) S. Harjo, *et al.*, *Mater. Sci. Forum*, **681**, 443-448 (2011)
- 12) M. Naem, *et al.*, *Acta Mater.*, **221**, 117371 (2021)
- 13) W. Mao, *et al.*, *J. Mater. Sci. Technol.*, **176**, 69-82 (2024)

(日本原子力研究開発機構 J-PARC センター)