Mg-Li 合金圧延材における非底面すべりの活動性の評価

宮野 遙¹・竹本 圭佑¹・津志田 雅之²
北原 弘基^{3,4*}・安藤 新二⁴Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 70, No. 4 (2020), 117-121
© 2020 The Japan Institute of Light Metals

Evaluation of non-basal slip activity in rolled Mg-Li alloys

Haruka MIYANO¹, Keisuke TAKEMOTO¹, Masayuki TSUSHIDA²
Hiromoto KITAHARA^{3,4*} and Shinji ANDO⁴

Tensile tests of rolled Mg-6.2mol%Li and Mg-11.7mol%Li alloys were carried out at room temperature to clarify effects of lithium addition on the relationship between mechanical properties and activities of slip systems. Ductility was found to increase with increasing lithium content. 0.2% proof stress increased when 6.2mol%Li was added. However, Mg-11.7mol%Li showed low 0.2% proof stress compared to pure magnesium. On the other hand, maximum stress decreased with increasing lithium content. Frequency of non-basal slips increased with increasing lithium content. Also, first order pyramidal $\langle c+a \rangle$ slip showed the highest frequency among non-basal slips in Mg-Li alloys. Critical resolved shear stresses for non-basal slips, which were reduced by lithium addition, resulted in high ductility and low tensile strength of magnesium.

(Received August 28, 2019 Accepted January 23, 2020)

Keywords: rolling texture; pyramidal slip; prismatic slip; basal slip; CRSS

1. 緒 言

マグネシウムの主すべり系は底面すべり (BS: basal slip) である。しかしながら, BSのみでは独立したすべり系は2つしかなく, von Misesの条件を満足することができない。そのため, マグネシウムは冷間加工性が悪いという欠点がある。このような延性の改善を目的として, 希土類元素を添加したマグネシウム合金の研究が行われている¹⁾⁻⁵⁾。Sandlöbesら¹⁾は, イットリウムの添加により, マグネシウムと同程度の強度を維持しつつ, 延性が5倍になることを報告している。その理由として, イットリウム添加による $\langle c+a \rangle$ 転位の活性化を挙げている。Rikihisaら²⁾は, イットリウム添加量の異なるMg-(0.6-1.3) mol%Y合金単結晶において底面に平行な方向で引張試験を行い, Mg-(0.6-0.9) mol%Y合金単結晶では, $\{10\bar{1}1\} \langle 11\bar{2}3 \rangle$ 一次錐面すべり (FPCS: first order pyramidal $\langle c+a \rangle$ slip) により降伏することを明らかにしている。さらに, 底面集合組織を有するMg-0.9mol%Y合金板材の引張試験を行った結果, イットリウムの添加によりFPCSの活動頻度が増加することを明らかにしている。これらの結果から, Mg-Y合金の延性の増加はFPCSの活動頻度が増加したためと報告している。

Andoら⁶⁾は, リチウム添加量の異なるMg-(3.5-14.0)mol%Li合金単結晶の $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 引張試験を行い, $\{11\bar{2}2\} \langle 11\bar{2}3 \rangle$ 二次錐面すべり (SPCS: second order pyramidal $\langle c+a \rangle$ slip) の降伏応力がリチウム添加量の増加とともに低下することを報告している。また, Yoshinagaら⁷⁾とAhmadiéhら⁸⁾は, リチウム添加により $\{1\bar{1}00\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 柱面すべり (PS: prismatic slip) の臨界分解せん断応力 (CRSS) が低下することをそれぞれ報告している。以上の報告から, リチウム添加により非底面すべりの活動性を向上させることで, マグネシウムの延性の増加が期待される。しかしながら, Mg-Li合金多結晶材において活動するすべり系や, すべり系に与えるリチウム添加の影響について明らかになっていない点が多い。そこで本研究では, Mg-Li合金多結晶材における機械的性質と活動するすべり系の関係を調査した。

2. 実験方法

2種類のMg-Li合金は, 高周波誘導加熱真空溶解炉を用いて, 試薬として購入した純度99.9%以上のリチウム (ナカライテック社) およびTable 1に示す組成のマグネシウムインゴットから铸造した。ICP発光分光分析装置を用いて合金組成を分析した結果, Mg-6.2mol%LiおよびMg-11.7mol%Liで

¹ 熊本大学大学院自然科学教育部材料・応用化学専攻大学院生 (熊本市) Graduate Student of Science and Technology, Kumamoto University (Kumamoto-shi, Kumamoto)² 熊本大学工学部技術部 (熊本市) Faculty of Engineering, Kumamoto University (Kumamoto-shi, Kumamoto)³ 熊本大学パルスパワー科学研究所 (〒860-8555 熊本市中央区黒髪2-39-1) Institute of Pulsed Power Science, Kumamoto University (2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555)⁴ 熊本大学先進マグネシウム国際研究センター (熊本市) Magnesium Research Center, Kumamoto University (Kumamoto-shi, Kumamoto)

* 責任著者 E-mail: kitahara@msre.kumamoto-u.ac.jp

Table 1 Chemical composition of pure magnesium ingots. (mass%)

Zn	Ni	Si	Mn	Fe	Cu	Al	Mg
0.0607	0.1017	0.3875	0.0804	0.1178	0.1231	0.2911	Bal.

あった。作製したMg-Li合金に対して、平均結晶粒径を約50 μm に制御するために、熱間圧延と焼鈍を行った。熱間圧延では、523 Kで複数回の圧延パスを行い、合計圧下率を72%とした。熱間圧延後のMg-Li合金は水中で急冷した。その後の焼鈍は、Mg-6.2mol%Li合金では723 Kで1.5 ksの条件、Mg-11.7mol%Li合金では748 Kで1.2 ksの条件でそれぞれ行った。

Fig. 1に、本研究で用いた引張試験片の形状を示す。試験片の平行部は、#400～#4000のエメリー紙で研磨後、MD-Nap研磨盤およびダイヤモンドスプレー3, 1, 0.25 μm (Struers)を用いて機械研磨を行った。機械研磨後の試験片表面は、化学研磨液 ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 5 : 7 : 20$) を浸漬させた綿布を用いた酸研磨盤により鏡面に仕上げた。その後、ピクリン酸溶液 ($\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 : \text{CO}_3\text{COOH} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 5 : 10 : 60 : 10$) による腐食を行った。試験前の結晶粒の方位を同定するために、試験片の板面 (ND面) のFE-SEM/EBSD解析 (JEOL-JIB4601F) を行った。方位解析にはTSL OIM Analysis7 (TexSEM Laboratories) を用いた。引張試験は、室温 (298 K)、初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 8.4 \times 10^{-4} / \text{s}$ の条件で行った。引張方向は圧延方向 (RD) と平行である。すべり線は、ノルスキー型微分干渉顕微鏡 (Nikon ECLIPSE LV 150N) により観察した。所定のひずみを付与後、EBSDであらかじめ測定した各結晶粒の初期方位と各結晶粒内で観察されたすべり線を用いて、活動したすべり系を決定した。本研究では、各ひずみ段階でのすべり系の同定および活動したすべり系のSchmid因子は、試験前の初期結晶方位を用いて求めた。

3. 実験結果

Fig. 2に、(a)Mg-6.2mol%Liと(b)Mg-11.7mol%Liの(0002)および $\{10\bar{1}0\}$ 極点図を示す。Mg-Li合金はc軸がNDに強く配向する底面集合組織を形成していた。同様の底面集合組織は、純マグネシウムで報告されているが、その最大強度は純マグネシウムで約23²⁾であることから、リチウム添加により集合組織が弱化していることがわかった。また、リチウム添加量の違いによる底面集合組織の最大強度の差は非常に小さいこともわかった。

Fig. 3に、代表的な公称応力-公称ひずみ曲線を示す。比較のため、純マグネシウムとMg-0.9mol%Y合金の結果²⁾も示す。図中の横矢印と縦矢印は、0.2%耐力と破断点をそれぞれ示している。純マグネシウムに比べ、Mg-Li合金の加工硬化率は、小さいことがわかる。どちらのMg-Li合金も6.0%の引張ひずみまでは加工硬化を示し、Mg-6.2mol%Li合金は破断したが、Mg-11.7mol%Li合金は破断せずに、ほぼ一定の流動応力で変形した。**Fig. 4**に、リチウム添加量の増加に伴う、0.2%耐力、最大強度および破断ひずみの変化を示す。純マグネシウムと比較して、0.2%耐力は、Mg-6.2mol%Li合金では増加し、Mg-11.7mol%Li合金では低下した。また、リチウム添加量の増加に伴い、最大応力が低下する一方で、延性は増加した。

Fig. 1 Schematic illustration of tensile test specimen. **Fig. 2** (0002) and $\{10\bar{1}0\}$ pole figures of (a) Mg-6.2mol%Li and (b) Mg-11.7mol%Li alloys before tensile tests. **Fig. 3** Stress-strain curves of (a) pure magnesium, (b) Mg-6.2mol%Li, (c) Mg-11.7mol%Li and Mg-0.9mol%Y alloys.

Fig. 5に、Mg-Li合金で観察された、すべり線の光学顕微鏡写真を示す。いずれの合金においても、BS, PS, FPCS, SPCSおよびレンズ状形態をしている $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が観察された。BSのすべり線は多くの結晶粒で観察され、結晶粒内全面で均一に観察された。Fig. 5(b)に示すように、FPCSのすべり線は、BSのすべり線に比べ微細であり、結晶粒内全面ではなく、粒界近傍に局所的に観察される場合が多かった。一方、PSおよびSPCSのすべり線は短く、その多くが結晶粒界付近

Fig. 4 0.2% proof stress, maximum stress, fracture strain as a function of lithium content in Mg-Li alloys.

Fig. 5 Optical micrographs of slip lines and $\{10\bar{1}2\}$ twins on the surfaces of (a) Mg-6.2mol%Li and (b) Mg-11.7mol%Li. Slip lines were crystallographically analyzed and identified to the corresponding slip system: basal slip (BS); prismatic slip (PS); first order $\langle c+a \rangle$ pyramidal slip (FPCS); and second order $\langle c+a \rangle$ pyramidal slip (SPCS).

でのみ観察された。 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶が観察された結晶粒の個数の割合は、Mg-6.2mol%Li 合金 ($\epsilon=3.6\%$) では観察した結晶粒の内 50%, Mg-11.7mol%Li 合金 ($\epsilon=3.0\%$) では 8% であり、リチウム添加量の増加に伴い減少することがわかった。ここで、高い延性を示した Mg-11.7mol%Li 合金では、双晶が観察された結晶粒の割合は少ない。また、Mg-6.2mol%Li 合金の双晶の活動頻度は 50% であるが、1つの結晶粒内の双晶の面積比は 15% 程度であり、試験片全体の面積比は 7.5% 程度であった。さらに、試験片は底面集合組織を持っていることから、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶によるひずみは底面に平行、すなわち引張方向である圧延方向には圧縮ひずみを生じることになる。仮に、この双晶によるひずみが延性に寄与するとしても、マグネシウムにおける $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のせん断ひずみは 13% であり、底面に平行な垂直ひずみとしては 6.8% である。以上のことから、双晶により生じたひずみ量は面積比を考慮すると 0.5% 程度となり、Mg-6.2mol%Li 合金の伸びに対しては少ないと考えられる。したがって、今回用いた圧延材では、双晶による延性への寄与は非常に小さいといえる。

Fig. 6 に、純マグネシウム²⁾、Mg-Li 合金および Mg-0.9mol%Y 合金²⁾ の各すべり系の活動頻度とひずみ量の関係を示す。ここで活動頻度とは、観察領域中の結晶粒の個数に対するすべり線が観察された結晶粒の個数の割合と定義した。Mg-0.9mol%Y 合金は、Mg-11.7mol%Li 合金と同程度の延性を示すことから、比較材として示している。純マグネシウムの破断ひずみである $\epsilon=4.0\%$ 付近では、BS が約 50% であり、最も高い活動頻度を示す。SPCS、FPCS および PS も活動しているが

Fig. 6 Relationship between frequency of activated slips and nominal strain in pure magnesium, Mg-6.2mol%Li, Mg-11.7mol%Li and Mg-0.9mol%Y alloys.

Fig. 7 Number fraction of grains where basal slips were activated as a function of Schmid factor for basal slip in (a) Mg-6.2mol%Li and (b) Mg-11.7mol%Li alloys.

いずれも数%である。また、高い延性を示す Mg-0.9mol%Y 合金 ($\epsilon=12.5\%$) は、純マグネシウムに比べ、各すべり系の活動頻度が高いことが報告²⁾されている。特に BS の活動頻度は 90% 以上²⁾ と非常に高い。これらの合金の BS の活動に対して、Mg-Li 合金の BS の活動頻度は 30~40% 程度であり、純マグネシウムや Mg-0.9mol%Y 合金に比べ減少した。一方で、Mg-Li 合金の FPCS と PS の活動頻度は、Mg-0.9mol%Y 合金と比較しても高く、非底面すべりの中で FPCS が最も高い値を示した。また、リチウム添加量の増加に伴い FPCS と PS の活動頻度は増加しているが、SPCS の頻度は増加しなかった。

Fig. 7 は、各ひずみ量において BS が活動した結晶粒の割合を 0.1 刻みの Schmid 因子で、系統的に整理したものである。ここで、黒の棒は、引張試験前に EBSD により観察した各結晶粒における BS の Schmid 因子のうち最大の値について、全結晶粒に対する割合として表している。つまり、黒の棒から、引張試験前の組織は、BS の Schmid 因子の小さい結晶粒が多いことがわかる。これは Mg-Li 合金が強い底面集合組織を形成しているためである。また、引張試験中のひずみ段階ごとに、BS が活動した結晶粒の割合を棒グラフで示している。引張試験中には、比較的 Schmid 因子の高い結晶粒から順に BS が活動しており、BS の活動性は Schmid 則に従うことがわか

る。

Fig. 8に、Mg-Li合金の約3%のひずみにおいて活動した各非底面すべりに作用する分解せん断応力 (RSS) を示す。ここで、RSSは活動したすべり系のSchmid因子と流動応力を用いて算出したが、今回は単軸応力と仮定しているため、実際にすべり面に作用しているせん断応力とは異なる可能性がある。図中の破線は、Mg-7.0mol%LiとMg-10.6mol%Li合金のSPCSのCRSSであり、それぞれ約36 MPaと約29 MPaである。これらのCRSSは、Andoら^{6),9)}が報告しているMg-Li合金単結晶の $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 引張試験から得られる降伏応力を用いてそれぞれ算出した。また、図中の実線は、Mg-7.9mol%Li合金とMg-12.9mol%Li合金におけるPSのCRSSの報告値であり、それぞれ約30 MPa⁸⁾と約24 MPa⁸⁾である。その結果、Mg-Li合金のSPCSとPSが活動したほとんどの結晶粒において、見かけ上、CRSSより高いRSSがすべり面に作用していたことがわかる。ここで、Mg-Li合金におけるFPCSのCRSSは不明であるが、Mg-Li合金単結晶は $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 引張においてSPCSにより降伏することが報告^{6),9)}されており、FPCSのCRSSはSPCSよりも高いことが考えられる。そのため、FPCSが活動した結晶粒の半数以上は、見かけ上、CRSS以下のRSSにおいて活動していることになる。ここで、Andoら^{6),9)}はMg-Li合金単結晶の $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 引張試験においてSPCSが活動する際、加工硬化を示すことを報告している。そのため、3%変形した状態を考慮すると、Fig. 8中のCRSSを示した線は上昇すると考えられる。したがって、さらに多くの結晶粒において、FPCSがCRSS以下のRSSで活動していることになる。また、すべり線観察から、FPCSが活動していた結晶粒の周囲ではBSのすべり線が観察されていた。以上のことから、BSによる粒界付近への応力集中により、FPCSは見かけ上、CRSS以下のRSSで活動したと考えられる。

4. 考 察

リチウム添加によるマグネシウム圧延材の機械的性質と各すべり系の活動性の変化について考察する。本研究では、Fig. 4に示したように、0.2%耐力はMg-6.2mol%Li合金では増加したが、Mg-11.7mol%Li合金では低下した。Fig. 9に、これまで報告されている純マグネシウム¹⁰⁾⁻¹²⁾、Mg-Li⁶⁾⁻⁹⁾およびMg-Y合金^{2),13)}における各すべり系のCRSSを示す。純マグネシウムにリチウムを添加した場合、BS ($\diamond$)のCRSSは6.6mol%⁷⁾のリチウム添加で増加するが、15.0mol%⁷⁾添加してもBSのCRSSはほとんど変わらない。一方、PS ($\square$)およびSPCS ($\triangle$)のCRSSは、リチウム添加量の増加に伴い減少する。そのため、Mg-6.2mol%Li合金の0.2%耐力は、BSのCRSSが上昇したことで増加するが、Mg-11.7mol%Li合金では非底面すべりのCRSSの減少が大きく、0.2%耐力が減少したと考えられる。

Fig. 10に、今回の実験結果を基に、集合組織、合金元素の添加によるすべり系の活動性、強度および延性の変化を模式的に示す。純マグネシウムにリチウムを添加することにより、延性は増加したが強度は低下した。ここで、Mg-11.7mol%Li合金は20%の延性を示し、Mg-0.9mol%Y合金の延性²⁾と同程度であった。Fig. 10(a)のユニットセルで示すように、強い底面集合組織を有するマグネシウム圧延材の場合、BSのSchmid因子が0に近いと強度は高くなるが、BS

Fig. 8 Resolved shear stresses (RSSs) for non-basal slips at a nominal strain of approximately 3.0% in Mg-6.2mol%Li and Mg-11.7mol%Li alloys.

Fig. 9 Relationship between CRSSs and content of alloy elements in Mg-Li and Mg-Y alloys.

の活動性が低いため延性は低くなる。そこで延性を増加させる方法として、Fig. 10(b)に示すように、底面の配向を引張方向に対し傾けることが有効であると考えられる¹⁴⁾。しかしながら、底面の配向が引張方向に対して傾くと、BSのSchmid因子が増加し、BSの活動が容易になるため、延性は増加するが強度は減少する。一方、Fig. 3に示したように、イットリウムを添加すると強度は低下することなく延性が改善することが報告されている²⁾。高い延性の理由として、Fig. 10(c)のように、イットリウムの添加により集合組織が弱化すること、Fig. 6に示したようにBSの活動頻度が増加し、それに加えて非底面すべりの活動頻度も増加したためと考えられる。しかしながら、イットリウムの添加により、BSおよび非底面すべりのCRSSがともに増加したため、(0002)集合組織が弱化したにもかかわらず、Fig. 9で示したように、強度が低下しなかったと考えられる。一方、Fig. 10(d)に示すように、リチウムを添加した場合、マグネシウムと同様の強い底面集合組織を示すため、Fig. 6で示したように、BSの活動頻度は30~40%程度であった。それに対し、非底面すべりの活動頻度が純マグネシウムおよびMg-0.9mol%Y合金に比べて高いことから、延性が増加したと考えられる。リチウム添加により、BSのCRSSは多少増加するものの、非底面すべりのCRSSが大きく減少することから強度が減少したと考えられる。こ

Fig. 10 Schematic illustrations of texture and tensile properties of rolled pure magnesium and magnesium alloys.

ここで、Mg-Li合金とMg-Y合金ともに、非底面すべりの中で活動頻度が高いのはFPCSおよびPSであった。しかしながら、Rikihisaら²⁾によると、FPCSとSPCSに比べPSが高い活動頻度を示したMg-1.2mol%Y合金は、Mg-0.9mol%Y合金に比べ延性が低く、延性の向上にはFPCSの活動が必要であるとしている。本研究のMg-Li合金のFPCSとPSの活動頻度は同程度であるが、Fig. 5に見られるようにFPCSによるすべり線はPSよりも広い領域で観察されることから、Mg-Li合金の変形にはFPCSの寄与が高いと考えられる。しかしながら、いずれのすべり系が延性向上に寄与するかについては不明確であり、今後の検討課題とする。

5. 結 言

Mg-6.2mol%Li合金とMg-11.7mol%Li合金圧延材の引張試験を行い、Mg-Li合金多結晶材における機械的性質と活動するすべり系の関係を調査し、以下の結言を得た。

(1) リチウム添加量の増加に伴い、延性は増加し、強度は低下した。

(2) リチウム添加量の増加に伴い、非底面すべりの活動頻度は増加した。特に、一次錐面すべりが最も活動した。

(3) Mg-11.7mol%Li合金における底面すべりの活動頻度は純マグネシウムと同程度であった。一方で、非底面すべりの活動頻度は、Mg-0.9mol%Y合金と比較して高いことから、主に非底面すべりの活動により延性が増加する。

(4) Mg-Li合金の強度の低下は、非底面すべりのCRSSの低下によるものである。

参 考 文 献

- 1) S. Sandlöbes, S. Zaefferer, I. Schestakow, S. Yi and R. Gonzalez-Martinez: Acta Mater., **59** (2011), 429-439.
- 2) H. Rikihisa, T. Mori, M. Tsushida, H. Kitahara and S. Ando: Mater. Trans., **58** (2017), 1656-1663.
- 3) S.R. Agnew, M.H. Yoo and C.N. Tome: Acta mater., **49** (2001), 4277-4289.
- 4) Y. Chino, M. Kado and M. Mabuchi: Mater. Sci. Eng. A, **494** (2008), 343-349.
- 5) J. Bohlen, M.R. Nürnberg, J.W. Senn, D. Letzig and S.R. Agnew: Acta Mater., **55** (2007), 2101-2112.
- 6) S. Ando, M. Tanaka and H. Tonda: Mater. Sci. Forum., **419-422** (2003), 87-92.
- 7) H. Yoshinaga and R. Horiuchi: Trans. JIM., **4** (1963), 134-141.
- 8) A. Ahmadiéh, J. Mitchell and J.E. Dorn: Trans. AIME, **233** (1965), 1130-1138.
- 9) S. Ando and H. Tonda: Mater. Trans. JIM., **41** (2000), 1188-1191.
- 10) S. Miura, S. Imagawa, T. Toyoda, K. Ohkubo and T. Mohri: Mater. Trans., **49** (2008), 952-956.
- 11) 安藤新二, 中村寛治, 高島和希, 頼田英機: 軽金属, **42** (1992), 765-771.
- 12) J.F. Stohr and J.P. Poirier: Philos. Mag., **25** (1972), 1313-1329.
- 13) A. Kula, X. Jia, R.K. Mishra and M. Niewczas: Int. J. Plast., **92** (2017), 96-121.
- 14) X. Huang, K. Suzuki, A. Watazu, I. Shigematsu and N. Saito: J. Alloy. Compd., **470** (2009), 263-268.