

内部応力超塑性を利用したマグネシウム合金の塑性加工

北園 幸一*

1. 緒言

マグネシウム合金は低密度であるため、次世代の構造材料として期待されている。しかしながら結晶構造が hcp 構造であるために、アルミニウムと比較して延性に乏しく、鑄造材としての利用が主流である。マグネシウムの実用化には、低コストで短時間の塑性加工プロセスの開発が必要である。マグネシウム合金の塑性加工性を改善する手法として、結晶粒を微細化することによる粒界すべりを利用した微細粒超塑性が挙げられる[1,2]。このときの定常クリープ変形の応力指数は $n \approx 2$ と小さいので、数百%の巨大な伸びが得られている。このプロセスでは、加工前の結晶粒の微細化と安定化が重要なポイントとなる。一方、マグネシウム合金は典型的な Class-I 型クリープを示し、その応力指数は小さい ($n = 3$) ので、これを利用した塑性加工法も提案されている[3]。この場合、粗大あるいは単結晶であっても大きな伸びが得られるが、伸び、変形速度は微細粒超塑性に比べて小さい。

もう一つの超塑性として内部応力超塑性が知られている[4]。これは材料に熱サイクルを付加することにより誘起された内部応力を利用して、巨大な伸びを得る手法である。内部応力超塑性では応力指数 1 の理想的な Newton 粘性が達成されるため、ネッキングを生じることなく非常に均一な伸びが得られる。内部応力超塑性を示す典型的な材料として熱膨張率(Coefficient of Thermal Expansion: CTE)に異方性を有する多結晶材料の α -U や Zn が知られている[5,6,7,8]。マグネシウムも hcp 構造のため CTE に異方性を有するので、内部応力超塑性が誘起される可能性があり、マグネシウム合金の新しい塑性加工法が発見されるかもしれない。本研究では市販の AZ31 マグネシウム合金を用いて、内部応力超塑性の有無を調べる。また熱サイクル、等温クリープ試験データを以前報告した解析モデル[8]を用いて定量的に考察する。

2. 実験方法

大阪富士工業株式会社より AZ31 マグネシウム合金の押し出し材を購入した。化学組成は、2.99 mass%Al, 0.91 mass%Zn である。クリープ試験を行う前に 773 K のソルトバス中で 3 h の焼鈍を行った。光学顕微鏡により微細組織を観察するために、機械研磨の後、ピクリン酸アルコール溶液、酢酸、蒸留水を 8:1:1 の割合で混合した腐食液を用いて化学腐食を行った。

多結晶材料の集合組織が、熱サイクルクリープ挙動に影響することが知られているので、試験前に集合組織の測定を行った。Shultz の反射法[9]を用いて、(0002)面の極点図を作成した。ここで 40kV, 20 mA の X 線(CuK α)を表面を化学研磨された押し出し方向に垂直な面に入射させた。

すべての実験は、圧縮クリープ試験により実施した。試験片の形状は外径 8 mm, 内径 5 mm, 高さ 10 mm の円筒形である。負荷方向と押し出し方向が平行となるように切削加工した。一軸応力を石英棒を用いて試験片に付加した。高周波コイルによる誘導加熱を行い、等温熱サイクルの温度条件を達成した。R-type 熱伝対を試験片の表面にスポット溶接して温度を測定、制御した。

熱サイクルの温度プロファイルは、加熱冷却速度 ± 5 K/s, 温度幅 $\Delta T = 100$ K の三角波形である。設定温度と実際の温度の誤差は、三角波の最高と最低の温度付近で ± 4 K 以内であった。本研究ですべての試験は大気中で行ったが、723 K における等温クリープ試験のみ腐食の影響を抑えるためにアルゴン雰囲気中で行った。

熱サイクルクリープ速度は、以下のように平均ひずみ速度 $\bar{\dot{\epsilon}}$ を用いて評価される。

$$\bar{\dot{\epsilon}} = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \dot{\epsilon}(t) dt, \quad (1)$$

ここで Δt は熱サイクルの周期である。平均ひずみ速度を用いることにより、熱サイクルクリープ中の準定常変形と一定温度における定常変形を比較することが可能となる。

3. 結果

試験片の縦断面の光学顕微鏡写真を図 1(a)に示す。この材料は単相の多結晶材料であり、平均結晶粒径は 85 μm であった。(0002)面の極点図を図 1(b)に示す。ここで角度 ϕ は、[0001]軸と試験片の押し出し方向とのなす角である。この試験片は、 $\phi = 70^\circ$ の位置にピークを有する押し出し材特有の繊維集合組織を有していることがわかった。ここで得られた極密度分布を次節の計算に使用する。

4 種類の温度における等温圧縮クリープ試験結果を図 2 (a)に示す。定常クリープ速度を付加応力 σ^0 に対してプロットした。等温クリープの応力指数は、すべての

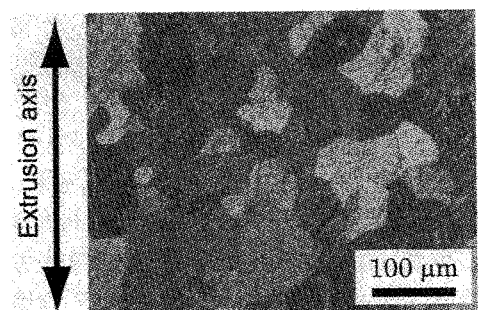
温度で3であった。この値は固溶強化合金の Class-I 型クリープ[10]が生じていることを意味する。純マグネシウムの実験結果[12]によるとひずみ速度が $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ より小さい領域では、拡散クリープ領域が出現するはずである。

3 種類の温度プロファイルにおける熱サイクルクリープ試験結果を図 2(b)に示す。平均ひずみ速度を付加応力に対してプロットした。低応力域で平均ひずみ速度は付加応力と比例関係を示した。また高応力域では、べき乗則クリープに近づいた。このような挙動は内部応力超塑性特有の挙動[4]である。

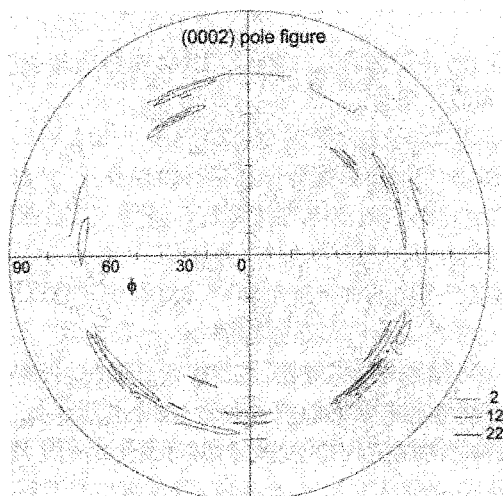
等温クリープ速度の温度依存性を $\sigma^0/G = 5 \times 10^{-4}$ の場合について図 3 にプロットした。ここで G は純マグネシウムの剛性率[11]であり、

$$G = 1.92 \times 10^4 - 8.6(T/K) \text{ MPa}, \quad (2)$$

という式で記述される。ここで T は絶対温度である。傾きより、等温クリープの活性化エネルギーは $Q_c = 124$



(a)



(b)

図 1 (a) AZ31 マグネシウム合金押し出し材を 773 K で 3 h 焼鈍した後の縦断面の光学顕微鏡写真。化学研磨により結晶粒はほぼ等軸であり、その平均粒径は、 $85 \mu\text{m}$ と算出された。(b) 押し出し方向に垂直な面における(0002)面の極点図を Schulz の反射法により描いた。

kJ/mol と算出された。この値は純マグネシウムの格子自己拡散の活性化エネルギー(134 kJ/mol [12])に近かった。

図 3 に $\sigma^0/G = 5 \times 10^{-5}$ における熱サイクルクリープの平均ひずみ速度の等価温度依存性 T_{eq}^L をプロットした。この等価温度については次節で詳しく定義する。傾きより熱サイクルクリープの見かけの活性化エネルギーは、 49 kJ/mol と算出された。この値は、純マグネシウムの格子拡散の活性化エネルギー(134 kJ/mol [12])や粒界拡散

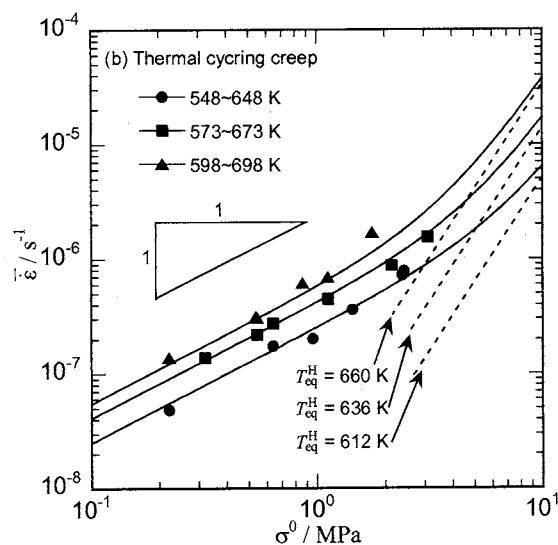
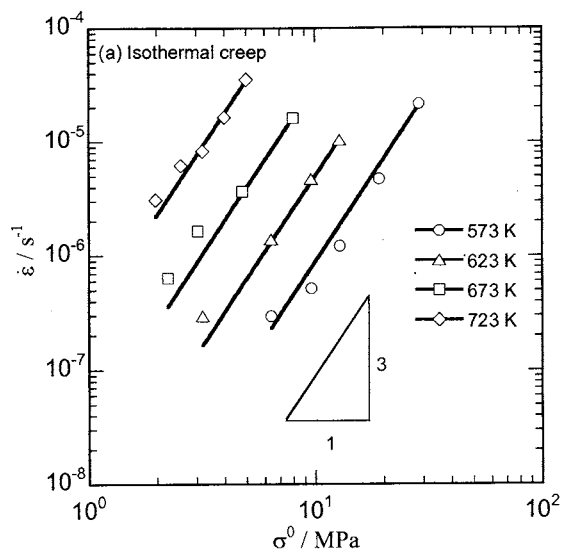


図 2 (a)等温クリープ試験結果。(b)熱サイクルクリープ試験結果。4 種類の等温クリープ試験結果は、すべての温度において、典型的な応力指数 3 の Class-I 型クリープを示した。3 種類の熱サイクルクリープ試験結果は、低応力域において応力指数 1 の線形クリープを示した。高応力域では、式 (6b) で定義される熱サイクルの等価温度に相当する等温クリープの線に近づいた。

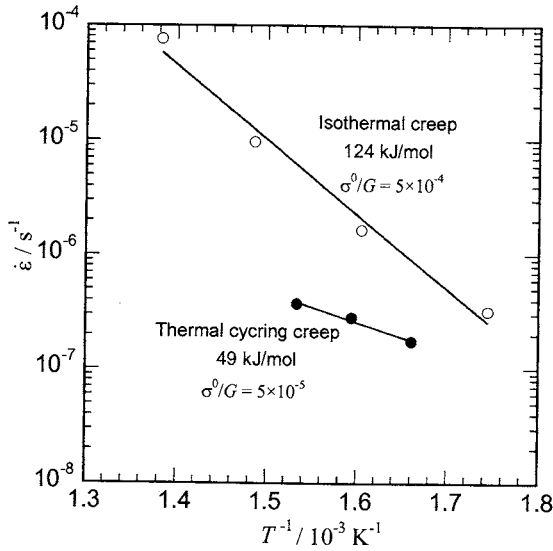


図3 等温クリープと熱サイクルクリープにおけるひずみ速度の温度依存性. 等温クリープのみかけの活性化エネルギーは, 124 kJ/mol, 熱サイクルクリープの見かけの活性化エネルギーは 49 kJ/mol であった.

の活性化エネルギー(92 kJ/mol [1])に比べて非常に小さかった. したがって, 熱サイクルクリープにおいて見られた線形クリープ挙動は, 拡散クリープ[13, 14]や Harper-Dorn クリープ[15]と全く異なる変形機構によるものであることがわかった.

4. 考察

本研究で得られた実験結果を解析するために, 以前提案した内部応力超塑性の解析モデル[8]を使用する. 最初に CTE に異方性がある一個の結晶粒を多数の結晶粒が取り囲んでいると仮定する. ここで CTE の異方性として, hcp 構造のように a, b 軸方向が等しく c 軸方向が異なると考える($\alpha_a = \alpha_b \neq \alpha_c$). また粒界拡散や粒界すべりの影響を無視できるくらい結晶粒径が大きいとする. 等温条件では, CTE はクリープに関与しないので, この多結晶材料の定常クリープ速度は,

$$\dot{\epsilon} = K \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \left(\frac{\sigma^0}{G}\right)^n, \quad (3)$$

というべき乗則で記述される. ここで K は温度に依存しない定数である. 本研究における実験では Q_c と n の値はそれぞれ 124 kJ/mol と 3 となる.

さて, 小さな温度変化が材料に加わった場合, 結晶粒に CTE ミスマッチによる熱応力が発生する. この熱応力が周りを取り囲んでいる多結晶体の power-law クリープ変形によりその場で素早く緩和されるとすると, 加熱または冷却中に準定常状態が達成される. このような準定常変形において, 内部応力は空間的に不均一であるが

時間的には一定となる. そして, この内部応力が外部からの付加応力に比べて十分に大きい場合, 材料は線形クリープを示すのである. そのときの平均ひずみ速度は,

$$\bar{\dot{\epsilon}} = K^{1/n} \exp\left(-\frac{Q_c}{nRT_{eq}^L}\right) \left(\frac{\sigma^0}{G}\right) \left|\Delta\alpha^P \bar{T}\right|^{1-1/n} F^P, \quad (4)$$

となる. ここで $\Delta\alpha^P$ は hcp 構造の a 軸と c 軸方向の CTE ミスマッチ, T_{eq}^L は熱サイクルの等価温度 F^P は多結晶材料の集合組織に依存する幾何学的因子である. 押し出し材のように試料が繊維集合組織を有している場合, 幾何学因子 F^P は,

$$F^P = \int_0^{\pi/2} \left[\{\beta(\phi)\}^{1-1/n} + \frac{9(n-1)}{25} \{\beta(\phi)\}^{-1/n} (\cos^2 \phi - \xi_3)^2 \right] P(\phi) \sin \phi \, d\phi \quad (5a)$$

$$\beta(\phi) = \frac{6}{5} \left[\frac{1}{4} \left\{ \int_0^{\pi/2} P(\phi) \sin^3 \phi \, d\phi \right\}^2 - \frac{1}{2} \sin^2 \phi \left\{ \int_0^{\pi/2} P(\phi) \sin^3 \phi \, d\phi - \frac{2}{3} \right\} \right]^{1/2} \quad (5b)$$

$$\xi_3 = 1 - \int_0^{\pi/2} P(\phi) \sin^3 \phi \, d\phi, \quad (5c)$$

となる. ここで $P(\phi)$ は(0002)面の極密度であり, 図1(b)の極点図を用いて計算することができる. それによると本実験で用いた AZ31 マグネシウム合金の F^P は 0.74 となった. 偶然にも今回の値は集合組織のない完全に結晶方位がランダムな多結晶材料における F^P の値[8]とほぼ同じであった.

2 種類の等価温度(T_{eq}^L, T_{eq}^H)は, 熱サイクルの温度プロフィールに依存し, 今回のような加熱冷却速度一定の三角波の場合,

$$\exp\left(-\frac{Q_c}{nRT_{eq}^L}\right) = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_{min}}^{T_{max}} \exp\left(-\frac{Q_c}{nRT}\right) dT, \quad (6a)$$

$$\exp\left(-\frac{Q_c}{RT_{eq}^H}\right) = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_{min}}^{T_{max}} \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) dT, \quad (6b)$$

という式から計算できる. ここで T_{max} と T_{min} は熱サイクルの最高温度と最低温度であり, $\Delta T = T_{max} - T_{min}$ である. 式(6)に等温クリープ試験で得られた $n = 3, Q_c = 124$ kJ/mol を代入すると, 3 種類の熱サイクルに対応する等価温度は,

$$598 \sim 698 \text{ K} \quad T_{eq}^L = 652 \text{ K}, T_{eq}^H = 660 \text{ K} \quad (7a)$$

$$573 \sim 673 \text{ K} \quad T_{eq}^L = 627 \text{ K}, T_{eq}^H = 636 \text{ K} \quad (7b)$$

$$548 \sim 648 \text{ K} \quad T_{eq}^L = 602 \text{ K}, T_{eq}^H = 612 \text{ K} \quad (7c)$$

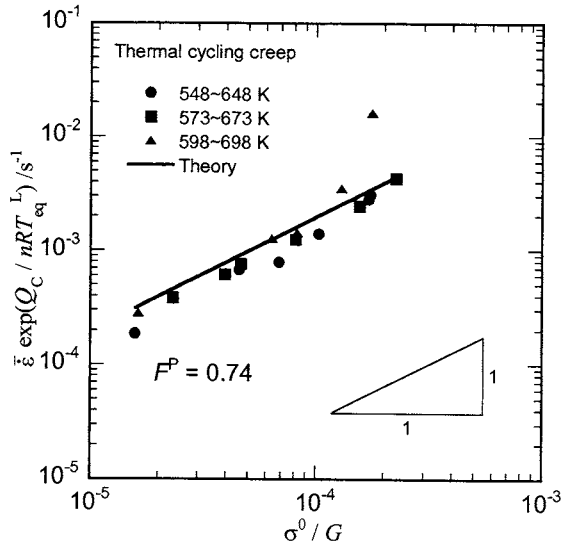


図4 規格化した熱サイクルクリープ速度と式(4)を用いて計算した理論値(実線)との比較. 実験結果は理論値の約70%であり, よい一致を示した.

となる.

内部応力超塑性モデルによると, 熱サイクルクリープの活性化エネルギーが Q_c/n となることが理論的に導出されている. これは内部応力超塑性特有の特性である[16]. 本研究における AZ31 マグネシウム合金は $Q_c = 124$ kJ/mol, $n = 3$ であったので, $Q_c/n = 41$ kJ/molとなる. この値は, 図3に示された 49 kJ/molと非常に近いので, 熱サイクルクリープにおける線形クリープが, 内部応力超塑性によって誘起されたものであることを示しており, マグネシウム合金が内部応力超塑性変形することが初めて証明された.

極点図から計算した F^p と等価温度 T_{eq}^L , そして CTE ミスマッチ $\Delta\alpha^p = 1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [17]を式(4)に代入して計算すると, 平均ひずみ速度の理論値を導出できる. 図4は理論値と実験値の定量的比較を試みた図である. ここで温度について規格化された平均ひずみ速度を σ^0/G に対してプロットした. 実線が式(4)から計算した理論値である. 実験データは理論値とよく一致していたが, その大きさは理論値の70%と全体的に小さかった. このわずかな誤差は, 熱サイクル中の加熱冷却の反転における遷移過程が原因と考えられる[18]. つまり, モデルは準定常変形が常に成り立つと仮定しているが, 加熱から冷却または冷却から加熱へと変化する際に, 内部応力場の形成にいくらかの時間が必要なのである. この分だけ, 理論値よりも実験値が小さかったと考えられる.

5. 結論

多結晶 AZ31 マグネシウム合金の内部応力超塑性について, 等温, 熱サイクルクリープ試験を行うことにより

考察した. 等温クリープ試験結果より, AZ31 マグネシウム合金は応力指数3の典型的な Class-I 型クリープを示すことがわかった. またこのクリープの活性化エネルギーは $Q_c = 124$ kJ/molであった. 一方, 熱サイクル条件下の低応力域で AZ31 マグネシウム合金は, 線形クリープを示し, その平均ひずみ速度は等温クリープ速度に比べてずっと大きかった. 熱サイクルクリープの見かけの活性化エネルギーは 49 kJ/molであった. この値は内部応力超塑性の理論値[8]である $Q_c/n = 41$ kJ/molと非常によく一致した. したがって, AZ31 マグネシウム合金の熱サイクルクリープにおける線形クリープは, 内部応力超塑性が誘起されたためであると証明された. 本研究によりマグネシウム合金の新しい塑性加工法が提案された.

謝辞

本研究の一部は, 天田金属加工機械技術振興財団の研究開発助成(平成11年度奨励研究助成)によって行われたことを記し, ここに謝意を表する.

参考文献

- 1) M. Mabuchi, T. Asahina, H. Iwasaki and K. Higashi, Mater. Sci. Tech. 1997;13:825.
- 2) H. Watanabe, T. Mukai and K. Higashi, Scripta mater. 1999;40:477.
- 3) J. Saeki and M. Otsuka, Proceedings of IMSP '97, 1997:69.
- 4) O. D. Sherby and J. Wadsworth, Mater. Sci. Tech. 1985;1:925.
- 5) G. W. Greenwood and R. H. Johnson, Proc. Roy. Soc. London 1965;A283:403.
- 6) R. C. Lobb, E. C. Sykes and R. H. Johnson, Met. Sci. J. 1972;6:33.
- 7) M. Y. Wu, J. Wadsworth and O. D. Sherby, Metall. Trans. 1987;18A:451.
- 8) K. Kitazono, R. Hirasaka, E. Sato, K. Kuribayashi and T. Motegi, Acta mater. 2001;49:473.
- 9) L. G. Schulz, J. Appl. Phys. 1949;20:1030.
- 10) S. S. Vagarali and T. G. Langdon, Acta metall. 1982;30:1153.
- 11) S. S. Vagarali and T. G. Langdon, Acta metall. 1981;29:1969.
- 12) R. B. Jones, Nature 1965;207:70.
- 13) C. Herring, J. Appl. Phys. 1950;21:437.
- 14) R. J. Coble, J. Appl. Phys. 1963;34:1679.
- 15) J. Harper and J. E. Dorn, Acta metall. 1957;5:654.
- 16) K. Kitazono, E. Sato and K. Kuribayashi, Acta mater. 1999;47:1653.
- 17) Ed. by G. V. Raynor, The Physical Metallurgy of Magnesium and Its Alloys, Pergamon Press, London, 1959:8.
- 18) K. Kitazono and E. Sato, Acta mater. 1998;46:207.