

極低温寒剤に浸漬したマグネシウム合金の塑性変形挙動

都城工業高等専門学校 機械工学科
准教授 高橋 明宏
(平成 26 年度奨励研究助成 AF-2014033)

キーワード：マグネシウム合金, 極低温浸漬処理, 塑性変形挙動

1. 研究の目的と背景

国産エネルギー資源として注目されているメタンハイドレードは、メタンと水が低温・高圧の状態で結晶化した物質であり、マイナス 60℃での低温保存・管理が求められている^{1), 2)}。したがって発掘地域から消費地までの輸送効率、燃費効率の観点から、輸送機器の軽量化が要請されている。

マグネシウム合金は鉄鋼材料の 22%, アルミニウム合金の 63%の比重であり、実用金属中最も軽い金属であることから構造用材料としての利用が期待されている。しかしながら、これまで極低温下での力学的性質の評価が十分行われているとは云えない。例えば、マグネシウム合金を液化天然ガス (LNG) やメタンハイドレードを管理・運搬するための極低温用構造部材として使用するには、極低温における塑性加工性、高耐衝撃性の向上等の様々な特性改善と技術開発が必要である。

そこで著者は、現在マグネシウム合金の極低温下での衝撃靱性に関する調査³⁾⁻⁵⁾を行っているが、その際に、マグネシウム合金のユニークな現象をつきとめた。図 1 は AZ91D および AZ61 マグネシウム合金のビッカース硬度と液体窒素の浸漬時間の関係を示したものである。すなわち、展伸材あるいは鋳造材に関わらず、マグネシウム合金を液体窒素に浸漬し室温に戻してから硬度が浸漬前よりも増大したということである。

本研究では、液体窒素ならびに液体ヘリウムの極低温寒剤に浸漬処理を行ったマグネシウム合金の塑性変形挙動を包括的に理解するため、硬度変化の他に延性や加工硬化挙動の調査を行って内因的要因の観点からの評価を

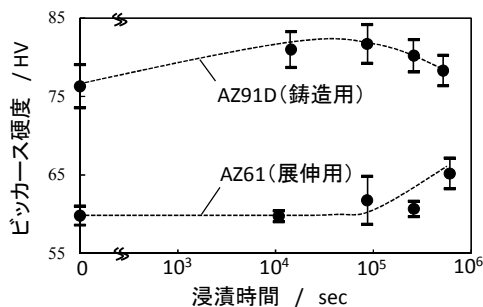


図 1 マグネシウム合金の液体窒素浸漬時間に対する硬度変化

行った。また外因的要因からの観点から、ひずみゲージを用いた残留応力の測定も行ったので、それらについて報告する。

2. 実験方法

2. 1 供試材

供試材は、市販の厚さ 10mm の AZ31B マグネシウム合金圧延材 (大阪富士工業株式会社) および厚さ 2mm の AZ91D マグネシウム合金ダイキャスト材 (株式会社スタンダードテストピース) であり、表 1 および表 2 にそれぞれの化学組成を示す。

表 1 AZ31B マグネシウム合金の化学組成(mass%)

Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu	Ni	Mg
3.08	0.76	0.15	<0.01	<0.005	<0.05	<0.005	Bal.

表 2 AZ91D マグネシウム合金の化学組成(mass%)

Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu	Ni	Mg
9.4	0.74	0.21	0.003	0.043	0.003	<0.001	Bal.

2. 2 極低温寒剤への浸漬処理方法

図 2 は、液体窒素を用いた浸漬処理方法を示したものである。引張試験片を液体窒素が 8 リットル入ったデュワー瓶に投入し、投入後の煮沸現象が収まるまでの時間

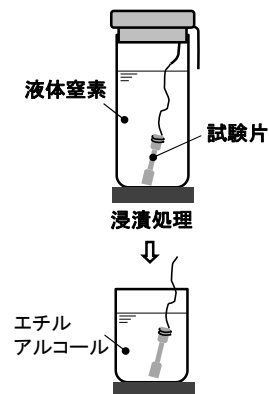


図 2 液体窒素を用いた浸漬処理方法

から起算し, 10.8ks (3h), 86.4ks (24h), 172.8ks (48h)そして 259.2ks (72h)それぞれ浸漬させた. 所定の浸漬時間の後, エチルアルコール 500ml を入れたビーカーに投入し, 常温に戻した. なお, 液体窒素による浸漬処理は AZ31B マグネシウム合金についてのみ行った. この浸漬処理における平均的な降温および昇温速度は 2.9K/sec であった.

図 3 は, 液体ヘリウムを用いた浸漬処理方法を示したものである. 液体ヘリウム用二重槽構造クライオスタット (東理社製) は豊橋技術科学大学三浦研究室所有のものを使用した. 液面計用の細孔から引張試験片を投入した後, 最初に液体窒素を用いてクライオスタット外側の液体窒素槽を十分予冷した. その後トランスファーチューブを介して液体ヘリウムをクライオスタット内側の液体ヘリウム槽に移送した. 試験片を投入後, 2 時間後に白金抵抗体によって 10K (−263℃) を示したところで液体ヘリウムの移送が完了したと設定し, そこから起算して 10.8ks (3h), 86.4ks (24h), 172.8ks (48h)そして 259.2ks (72h)それぞれ浸漬させた. 所定の浸漬時間の後, エチルアルコール 500ml を入れたビーカーに投入し, 常温に戻した. なお, 液体ヘリウムによる浸漬処理は AZ31B および AZ91D マグネシウム合金について実施した. この浸漬処理における平均的な降温および昇温速度は 3.4×10^{-2} K/sec であった.

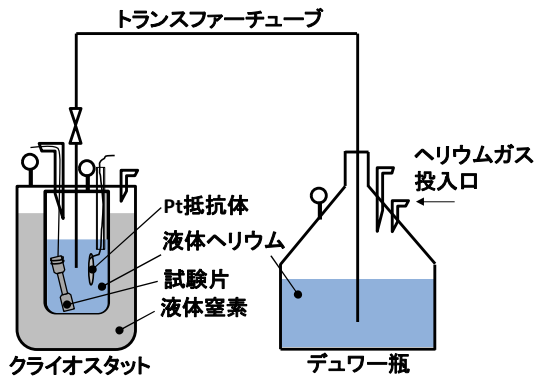


図 3 液体ヘリウムを用いた浸漬処理方法

2. 3 力学的評価方法

極低温処理後に硬度調査および引張試験を行った. 硬度はビッカース硬さ試験機 (アカシ製) を用い, 圧子荷重 9.8N, 圧子荷重保持時間 15 秒とし, 24 点の測定後, 最大値と最小値を除いた 22 点によって評価した.

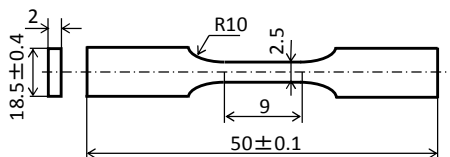


図 4 引張試験片の形状および寸法

図 4 は引張試験片の形状および寸法を示したものである. 試験片は各条件で 3 本準備した. ヤング率および降伏点を調査するため, 標点部に汎用ひずみゲージ (共和電業製) を貼付した. 引張試験機は万能試験機 (島津製作所製) を用い, 荷重はロードセル, 引張変位はクロスヘッドから取得した. また, 負荷速度 1mm/min, 常温, 大気中で試験を行った.

2. 4 残留応力測定方法

残留応力測定は, 残留応力測定専用の 3 軸ひずみゲージ (東京測器研究所製) を用い, 直接ひずみを測定することで一般的な公称応力値として求めることができる. 本研究では, ASTM E837-99 法に準拠し穿孔法⁶⁾による残留応力測定を行った. この方法によれば, 最大残留応力および最小残留応力はそれぞれ式(1)および(2)によって表すことができる.

$$\sigma_{\max} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{4A} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{4B \cos 2\theta} \quad (1)$$

$$\sigma_{\min} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{4A} - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{4B \cos 2\theta} \quad (2)$$

また ε_1 軸から最大残留応力方向への角度 θ は, 式(3)によって得られる.

$$\theta = \frac{1}{2} \tan^{-1} \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3 - 2\varepsilon_2}{\varepsilon_3 - \varepsilon_1} \quad (3)$$

ここで, A および B は定数であり, 以下の式(4)および(5)が用いられる.

$$4A = -\frac{(1+\nu)d^2}{2ER^2} \quad (4)$$

$$4B = -\frac{2d^2}{ER^2} + \frac{3(1+\nu)d^4}{8ER^4} \quad (5)$$

ここで, ν はポアソン比 (0.3), R はゲージ中心半径 (5.13mm), d は穿孔径 (実測値), E はヤング率 (40GPa) である.

なお, 残留応力測定用の試料寸法は, AZ31B および AZ91D マグネシウム合金について, 長さ 100×幅 100×厚さ 10mm および長さ 100×幅 100×厚さ 2mm をそれぞれ機械加工を施して準備した. これらに焼きなましなどの熱

処理は行っていない。極低温寒剤は液体窒素とし、10.8ks(3h)，86.4ks(24h)，172.8ks(48h)そして259.2ks(72h)それぞれ浸漬処理を行った。また穿孔は縦型フライス盤を使用し、ダイスにセットした両試料に対して呼び径3mmのエンドミルを使用し、回転数1800rpm、送り速度0.025mm/secとし、0.1mmごとに10回の穿孔加工を実施し、最大深さは両試料ともに1mmとした。この深さ1mmに至るまで、穿孔における加工ひずみをチェックしながら慎重に実験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 極低温寒剤による浸漬処理と力学的性質の変化

図5はAZ31BおよびAZ91Dマグネシウム合金の極低温寒剤を用いた浸漬処理とそれに伴うビッカース硬度の変化を示す。浸漬時間とともに硬度が緩やかに増大していくことが認められた。しかしながら、いずれに実験条件における硬度の増分は5~12HV程度であった。22点の硬度値の標準偏差が3HV程度であったため、t検定による統計的処理の観点からは誤差範囲内の増分という結果となった。

図6は、液体窒素浸漬処理0hと24h、液体ヘリウム浸漬処理24h施したAZ91Dマグネシウム合金の応力ひずみ曲線である。ダイキャスト製法による鑄造欠陥に起因すると考えられる変形挙動が散見されるが、いずれも負荷初期段階から直線的な応力ひずみ応答を示し、降伏現象を呈した後、最大応力値で破断した。負荷初期段階のひずみ ϵ が 5×10^{-4} から 1.0×10^{-3} の範囲のヤング率を求めたところ、すべて39GPaであった。また0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ は特に極低温寒剤の浸漬時間との相関がなく、すべて135から141MPaの範囲内にあった。

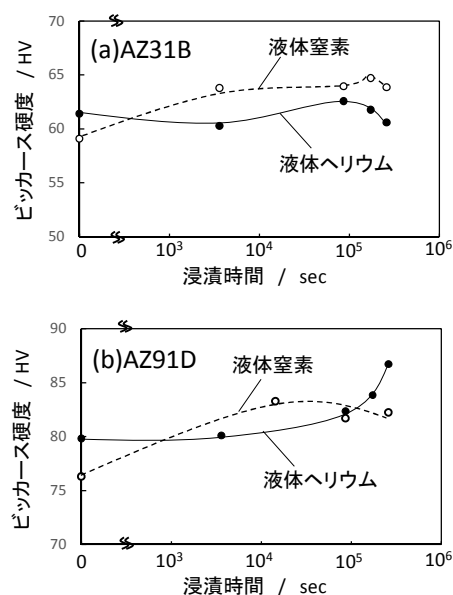


図5 極低温寒剤(液体窒素と液体ヘリウム)を用いた浸漬処理後のビッカース硬度変化

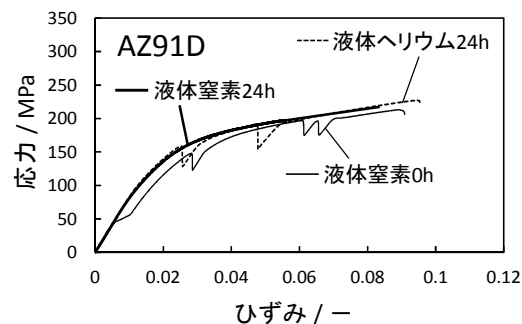


図6 極低温寒剤を用いた浸漬処理後の代表的なAZ91Dマグネシウム合金の引張応力-ひずみ曲線

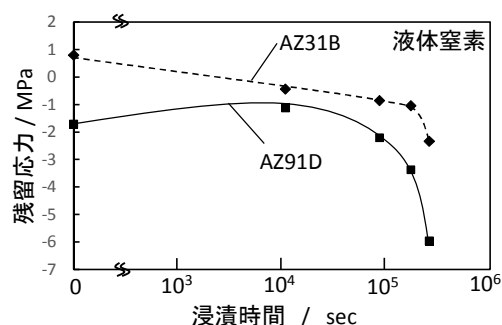


図7 液体窒素による浸漬処理時間とAZ31BおよびAZ91Dマグネシウム合金の残留応力の変化

3.2 残留応力測定結果

図7は、極低温寒剤を用いてAZ31BおよびAZ91Dマグネシウム合金に所定時間の浸漬処理を施した後、ASTME837-99法に準拠して行った穿孔法による残留応力値を示したものである。浸漬処理を施していない受け入れ状態では、両マグネシウム合金の製法が大きく影響した残留応力値を示すと考えられる。そして両合金とも浸漬処理時間が長くなるにつれて、残留応力値はマイナスを示し圧縮残留応力を呈することがわかった。AZ31Bマグネシウム合金では表面の応力が3.1MPa変化し、AZ91Dマグネシウム合金では表面の応力が4.3MPa変化した。表面から深さ1mmまでの圧縮残留応力の存在は、ビッカース硬度の増大につながる。佐藤⁷⁾は多種にわたるアルミニウム合金のビッカース硬度と引張強度との相関を詳細に調査し、次の式(5)を提案している。

$$\sigma_B = 0.40HV \quad (5)$$

ここで σ_B は引張強度である。この式を応力と硬度の関係式と捉えれば、極低温寒剤浸漬処理の硬度増分が5~12HVであったため、応力は2.0~4.8MPaの変化と考えることができる。一方、図5から圧縮残留応力の変化は3.1~4.3MPaの変化とわかっている。定性的ではあるが、極

低温寒剤浸漬処理による硬度変化から換算した応力と穿孔法から得られた圧縮残留応力がおおよそ一致することがわかった。

3.3 極低温寒剤浸漬処理による硬度変化の考察

極低温寒剤による浸漬処理がマグネシウム合金の硬度向上に寄与するかどうかを考察する。まず硬度データの t 検定による統計処理解析によれば、ビッカース硬度結果の誤差範囲であるという結果となった。また引張試験から得られるヤング率、降伏点、 n 値、加工硬化挙動の調査結果を総合し、内因的要因による硬度変化とはいいいがたい結果が得られた。一方、本研究の浸漬実験によって生じる圧縮残留応力をひずみゲージを用いた穿孔法で求めた結果、圧縮残留応力とビッカース硬度の変化が定性的に一致したことから、極低温寒剤浸漬処理による硬度変化は、外因的要因による影響が大きいと考えられる。しかしながら、Asl ら⁸⁾は AZ91D マグネシウム合金に極低温寒剤による浸漬処理を行い、Mg-Al 系介在物である β 粒子 ($Mg_{17}Al_{12}$) がマトリックスである α 相内に浸透し、 β 粒子の形態が変化することを報告している。そしてその変化に伴い、特にクリープ特性の向上と表面の摩耗性の変化があったとしている。また、Gariboldi ら⁹⁾は AZ91D マグネシウム合金のクリープ挙動の改善に極低温処理 (Deep Cryogenic Treatment; DCT) を提案し、クリープ特性の変化が微細な β 粒子が DCT によって変化するからと報告している。ともにクリープ特性の変化を内因的要因による変化として取り扱っていた。またこれらの研究は、極低温寒剤による試料の平均的な降温速度および昇温速度を $8.3 \times 10^{-3} \text{ K/sec}$ として実施されている。本研究は液体窒素寒剤であれば 350 倍以上、液体ヘリウムでは 40 倍以上も早く降温および昇温速度で極低温処理を行っており、その点については注意を要するものの、極低温処理の速度と β 粒子等の試料性状との関連性の調査が必要である。今後、十分なミクロ組織観察による β 粒子の変化の調査が新たな課題であり、それに伴う力学的性質について検討したい。

4. 結言

本研究では、AZ31B および AZ91D マグネシウム合金に対して液体窒素ならびに液体ヘリウムの極低温寒剤を用いた浸漬処理を行った。両試料の塑性変形挙動を包括的に理解するため、硬度変化の他に延性や加工硬化挙動の調査を行い、内因的要因の観点からの評価を行った。また外因的要因の可能性を調査するため、ひずみゲージを用いた残留応力の測定も行った。本研究にて得られた結果を以下にまとめる。

- 1) 極低温寒剤による一定時間の浸漬処理後のマグネシウム合金の硬度変化について t 検定による統計処理解析を行ったところ、ビッカース硬度結果の誤差範

囲であるという結果となった。

- 2) 極低温寒剤浸漬処理後に引張試験を行い、ヤング率、降伏点、 n 値、加工硬化挙動の調査結果を総合し、内因的要因による硬度変化とはいいいがたいという結果が得られた。
- 3) 圧縮残留応力とビッカース硬度の変化が定性的に一致したことから、極低温寒剤浸漬処理による硬度変化は、外因的要因による影響が大きいと考えられる。

謝 辞

本研究は天田財団の奨励研究助成 (AF-2014033) によって行われました。ここに付記し、財団および関係各位に深く感謝の意を表します。また豊橋技術科学大学三浦博己教授、小林正和准教授にはマグネシウム合金に関するご助言等を多数いただきました。厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 久本隆之, 高野宰, 伊藤真人: ハイドレート生成圧搾装置で製造した CO₂ ハイドレートの基礎特性, 三井造船技法, No. 211, pp. 7-12, 2014.
- 2) 井田博之, 水上剛志, 池田純亮: ネオホワイトハイドレート法による二酸化炭素分離・回収技術, JFE 技報, No. 32, pp. 50-53, 2013.
- 3) A. Takahashi, N. Yamamoto, T. Toshinobu and M. Kobayashi : Low Temperature Toughness of AZ61 Magnesium Alloy, Proceedings of the 3rd JTSTE, Vol. 3 pp. 153-156, 2015.
- 4) A. Takahashi, N. Yamamoto and T. Toshinobu : Fundamental Study on Impact Toughness of Magnesium Alloy at Cryogenic Temperature, International Journal of Innovations in Engineering and Technology, Special issue, pp. 1-6, 2015.
- 5) 谷啓貴, 小林正和, 青葉知弥, 三浦博己, 高橋明宏 : 降溫多軸鍛造 AZ80Mg 合金の衝撃破壊挙動に関する研究, 軽金属学会第 129 回講演会概要集, pp. 357-358, 2015.
- 6) 三上隆男 : 穿孔法による残留応力測定について (その 1), IIC REVIEW, No. 48, PP. 53-65, 2012.
- 7) 佐藤四郎, 遠藤隆 : アルミニウム合金の引張強さと硬さの関係, 軽金属, NO. 36, pp. 29-35. 1986.
- 8) Kaveh Meshinchi Asl, Alireza Tari and Farzad Khomamizadeh : Effect of Deep Cryogenic Treatment on microstructure, Creep and wear behaviors of AZ91 Magnesium alloy, Materials Science and Engineering A, No. 523, pp. 27-31, 2009.
- 9) E. Gariboldi, Q. Ge, N. Lecis, S. Spigarelli and M. El Mehtedi : Creep Behavior of Deep Cryogenic Treated AZ91 Magnesium Alloy, Metallurgical Science and Technology, Vol. 30, pp. 19-27, 2012.