

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

宇宙科学研究所 宇宙輸送研究系
助手 北菌幸一

(平成11年度奨励研究助成 AF-99026)

キーワード: クリープ, 熱膨張, 集合組織

1. 緒言

マグネシウム合金は、構造用金属材料の中で最も軽量であるため、アルミニウム合金に取って代わる軽量構造材料としての大きな可能性を秘めている。しかしながらマグネシウムは hcp 構造を有するため fcc 構造のアルミニウムと比較して、冷間加工が非常に困難である。したがってマグネシウム合金の塑性加工は、主に高温域で行われることが多い。マグネシウム合金の高温延性を増大させる手法として、これまでに 2 種類の方法が提案されている。ひとつは組織制御によって微細で安定な結晶粒を作製し、その粒界すべりを利用する微細粒超塑性[1,2]である。この場合の応力指数は 2 から 3 程度である。微細粒超塑性はすでにアルミニウム、チタン合金等で実用化されている優れた塑性加工方法であるが、結晶粒を微細にする必要があるため、高温における粒界割れに弱い。またマグネシウムは活性のある金属であるため粉末冶金による微細組織の作製が困難である。もうひとつは固溶体合金の class-I 型クリープを利用したものであり、微細粒超塑性ほどではないが応力指数が 3 と小さいため比較的大きな延性が得られる[3]。この場合、結晶粒径は変形過程に影響しないため、単結晶であっても適用可能であるが純金属や介在物を含む材料に適用できない。

本研究で考察する内部応力超塑性[4]は、マグネシウムの異方性のある CTE を利用するものであり、多結晶でなければならぬが結晶粒を微細にする必要はない。熱サイクルを付加しながら引張ることにより、誘起された内部応力が変形を加速し、線形クリープが得られる。このときの Newton 流体的な挙動によって巨大延性が得られる。内部応力超塑性は大きく分けて相変態によって誘起される変態ミスマッチ超塑性と CTE の差によって誘起される CTE ミスマッチ超塑性に分類される。CTE ミスマッチは更に複合材 CTE ミスマッチと異方性 CTE ミスマッチに分類され、今回使用するのは後者である。これまでに異方性 CTE ミスマッチ超塑性が報告されている材料は、 α -U と亜鉛のみ[5,6,7,8]である。本研究では、AZ31 マグネシウム合金を用いて、その内部応力超塑性挙動を実験的に明らかにするとともに、連続体マイクロメカニクスモデル[8]による定量的解析を行う。

2. 実験方法

大阪富士工業株式会社より丸棒型の AZ31 マグネシウム合金の押し出し材を得た。化学組成は、2.99 wt%Al, 0.91 wt%Zn であり、残りが Mg である。これをソルトバス中で 773 K, 3 h 焼鈍した後、切削加工し、高さ 10 mm, 外径 8 mm, 内径 5 mm の円筒型圧縮クリープ試験を作製した。円筒軸と押し出し軸は平行である。本研究では圧縮クリープ試験のみを行った。

異方性 CTE ミスマッチ超塑性挙動は、多結晶材料の集合組織に影響されるため、X-ray 回折法により多結晶集合組織の測定を行った。Shultz の反射法[9]により(0002)面の極点図を描くために 40kV, 20 mA の CuK α 線を試験片に入射させた。入射面は押し出し軸に垂直な面であり、測定前に化学研

磨を行い表面の加工ひずみを取り除いた。

高周波コイルによる誘導加熱型のクリープ試験装置を用いて実験を行い、試験片の表面に取り付けた R-type 熱電対を用いて温度の測定と制御を行った。熱サイクルの波形はすべて加熱冷却速度 $\bar{T} \pm 5$ K/s, 温度幅 $\Delta T = 100$ K の三角波に設定した。加熱と冷却の反転の際に生じる最大の温度の誤差は ± 4 K であった。すべてのクリープ試験は大気中で行われたが、723 K における等温クリープ試験のみアルゴン雰囲気中で測定された。

熱サイクルクリープ速度は、平均ひずみ速度 $\bar{\dot{\epsilon}}$ として、

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

という式から計算される。ここで Δt は熱サイクルの周期である。準定常的な変形が達成されるときに $\bar{\dot{\epsilon}}$ は一定値を示す。

3. 結果

焼鈍後の試験片の組織写真を図 1a に示す。結晶粒は等軸でその平均粒径は 85 μm であった。このように大きな結晶粒を有しているため、粒界すべりや粒界拡散の影響は無視できる。また介在物の存在は確認されなかったため、この試験片は単相多結晶であるといえる。hcp の(0002)面の極密度を極点図を用いて図 1b に示す。角度 ϕ は [0001] 軸と試料軸とのなす角である。この試験片は、 $\phi = 70^\circ$ に比較的大きなピークを有する繊維集合組織であることがわかった。ここで得られた集合組織のデータは、次の理論的考察で使用される。

4 種類の温度における等温圧縮クリープ速度と付加応力 σ^0 の関係と 3 種類の温度域における熱サイクル圧縮クリープ速度と付加応力の関係を両対数グラフで図 2 に示す。等温クリープは、測定した温度と応力範囲で応力指数 3 の典型的な Class-I 型クリープ[10]を示した。これに対して熱サイクルクリープは、低応力域における線形クリープと高応力域におけるべき乗則クリープの 2 つの領域が見られた。線形クリープ領域におけるひずみ速度は、対応する温度の等温クリープ速度よりも非常に大きかった。このような熱サイクルクリープの特徴は、典型的な内部応力超塑性挙動[4]と一致する。

等温クリープ変形の活性化エネルギーを調べるために $\sigma^0/G = 5 \times 10^{-4}$ におけるひずみ速度と温度の関係を調べた[図 3]。ここで G は純マグネシウムの剛性率[11]であり、その温度依存性は

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

という式を用いて計算できる。図 3 の傾きより、等温クリープ変形の活性化エネルギーを、 $Q_c = 124$ kJ/mol とみつめることができた。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])とほぼ等しい。

図 3 において $\sigma^0/G = 5 \times 10^{-5}$ における熱サイクルクリープ速度を等価温度 T_{eq}^L に対してプロットした。ここで等価温度は、式(4)で定義される。このプロットの傾きから、熱サイクルクリープの活性化エネルギーは、49 kJ/mol と算出された。この値は

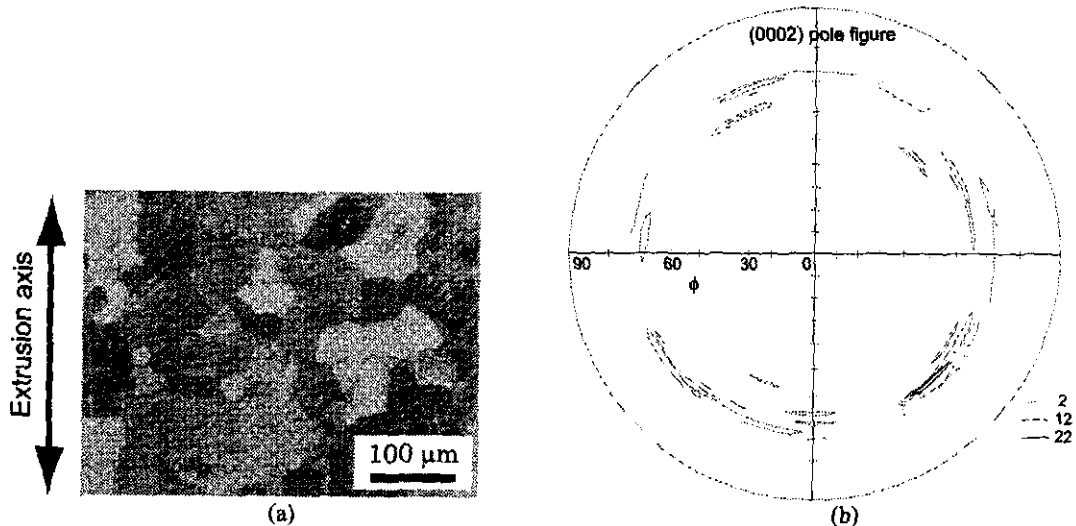


図1 (a)773 K, 3 hの熱処理を行った試料の押し出し方向に平行な断面の光学顕微鏡写真。結晶粒は等軸で、平均粒径は85 μmである。(b)押し出し方向に垂直な断面に対して X-ray を入射させて測定した(0002)面の極点図。ほぼ押し出し軸に対称な繊維集合組織を形成していた。

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])や粒界拡散の活性化エネルギー(92 kJ/mol [1])と比べてずっと小さい。したがって本実験で得られた線形クリープは拡散クリープ[13,14]や Harper-Dorn クリープ[15]によるものではないといえる。また線形クリープを示した領域で引張り試験を行えば、Newton 流体的な変形により巨大延性が得られることが示唆される。

4. 考察

本実験により得られた実験結果を過去に提案した異方性 CTE ミスマッチ超塑性の変形モデル[8]を用いて考察する。ここで単相多結晶材料を考え、結晶粒の形状は等軸であるとする。また CTE は結晶学的方位 a, b, c に対して $\alpha_a = \alpha_b \neq \alpha_c$ という異方性を有すると考える。具体的には六方晶や正方晶の材料である。また結晶粒径は十分に大きく、粒界拡散や粒界すべりの寄与は無視できると仮定する。等温条件下で

このような多結晶材料は、

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

という式で記述できるべき乗則クリープ変形する。ここで K は温度に依存しない定数である。本研究で用いた AZ31 マグネシウム合金では、図 3 に示された実験結果より、 $Q_c = 124$ kJ/mol, $n = 3$ である。

さて、式(3)に従って変形している材料に温度変化を与えた場合、隣り合う結晶粒の間にミスマッチひずみが生じ、内部応力が誘起される。定常変形を達成するためにはこの内部応力を何らかの方法で速やかに緩和させなければならない。我々のモデルでは、内部応力はこの結晶粒のべき乗則クリープ変形によって緩和されると考えた。そして内部応力は空間的に平均し、時間平均することにより平均ひずみ速度を算出した。その際、付加応力と内部応力の大小によって場合わ

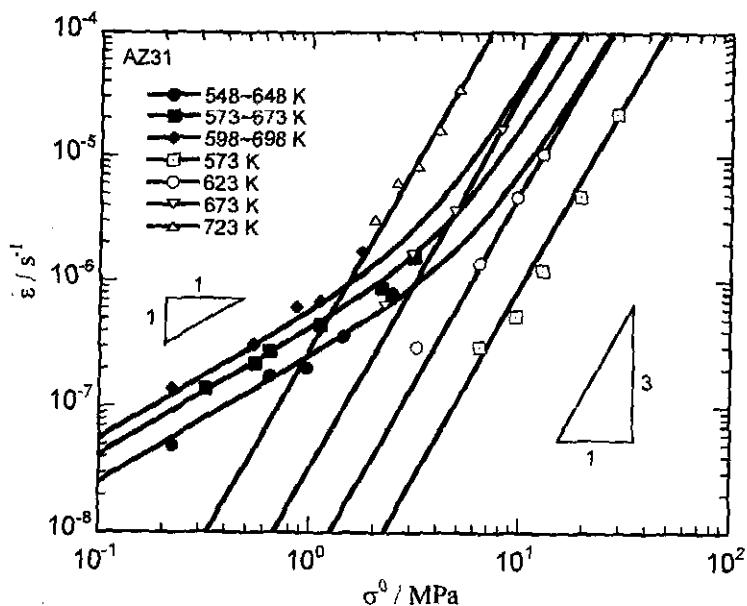


図2 等温(白印)、熱サイクル(黒印)クリープ試験結果。等温クリープは応力指数3のClass-1クリープを示した。熱サイクルクリープは、低応力域において線形クリープが得られた。

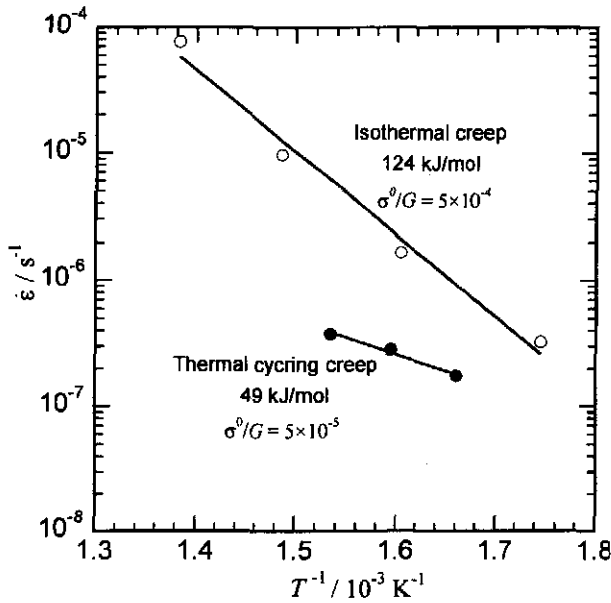


図3 等温、熱サイクルクリープ速度の温度依存性。等温クリープの活性化エネルギーは、124 kJ/mol、熱サイクルクリープの活性化エネルギーは、ずっと小さな49 kJ/molと測定された。

けを行った。結局、誘起された内部応力が、付加応力よりもずっと大きい場合、材料の巨視的な変形は線形クリープとなり、その構成方程式は、

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

と記述された。ここで $\Delta\alpha^p$ は単結晶マグネシウムにおける a 軸方向と c 軸方向のCTEの差である。一般にCTEの異方性は、 a 軸と c 軸の軸比が理想軸比からずれるほど大きくなる。また T_{eq}^L は、熱サイクルの等価温度、 F^p は底面の極密度の分布から計算される無次元の幾何学的パラメータである。我々の解析[8]に寄れば、幾何学的パラメータは、任意の集合組織に関して導出されているが、ここでは繊維集合組織を有するため、より簡単な形式で、

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

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

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

と記述される。図1aに示されている(0002)極点図から式(5)を用いて F^p を導出すると0.74となる。

式(4)に出てきた等価温度は、熱サイクルの温度プロファイルに依存する。本実験では加熱冷却速度一定の温度プロファイルを使用したので等価温度は、

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

という方程式を解くことにより求めることができる。ここで T_{max} と T_{min} は、熱サイクルの最高、最低温度であり、 $\Delta T = T_{max} - T_{min}$ である。等温クリープ試験で得られた応力指数 $n=3$ と活性化エネルギー $Q_c = 124$ kJ/molを式(6)に代入することにより、3種類の熱サイクル条件における等価温度は、

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

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

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

と計算される。計算された等価温度は熱サイクルの中間温度よりもやや高い。

この理論的解析モデルによれば、熱サイクルクリープの見かけの活性化エネルギーは、等温クリープの活性化エネルギーの $1/n$ になることが予測される[16]。等温クリープの活性化エネルギーは、 $Q_c = 124$ kJ/mol、応力指数は $n=3$ であるので、熱サイクルクリープの見かけの活性化エネルギーは、41 kJ/molと計算される。この値は、図3で得られた実験値の49 kJ/molと非常によく一致する。この事実、本実験で得られた線形クリープが、内部応力超塑性によるものであることを示している。したがって、AZ31 マグネシウム合金が内部応力超塑性を示すことが実験的に証明された。

実験結果を定量的に予測値と比較するために、極点図から計算された $F^p = 0.74$ 、式(7)から得られた等価温度 T_{eq}^L 、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、平均ひずみ速度を計算した。その結果を実線で図4に示す。ここで平均ひずみ速度は温度で、付加応力を剛性率で規格化してある。得られた理論的予測値は実験値と2倍位以内でよく一致した。また実験値を上回る原因については、加熱冷却の反転の際に生じる遷移過程[18]が原因と考えられる。したがって今回の実験結果は定量的に過去のモデルとよく一致することが示されたため、異方性CTEミスマッチ超塑性が誘起されたこと、解析モデルが妥当であることが証明された。

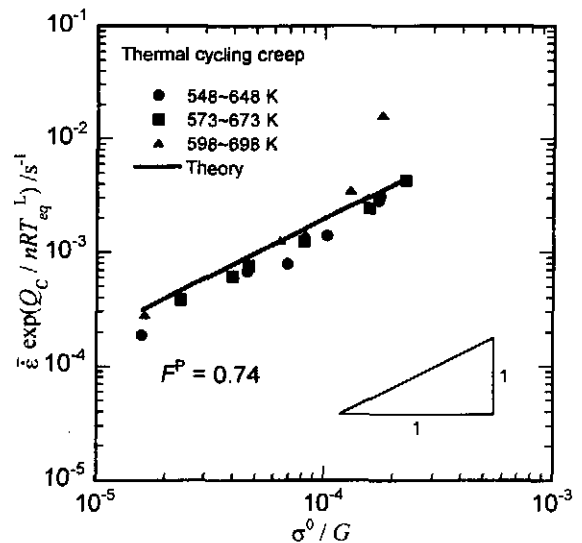


図4 活性化エネルギーで規格化された熱サイクルクリープ速度と剛性率で規格化した付加応力の関係。実線は、理論的に計算された結果である。実験値は理論的予測と2倍以内の精度でよく一致した。

5. 結論

等温、熱サイクル圧縮クリープ試験を行うことにより、AZ31マグネシウム合金の内部応力超塑性に関する研究を行った。等温クリープは典型的な Class-I 型クリープ ($n=3$) を示し、活性化エネルギーは純マグネシウムの格子自己拡散の活性化エネルギーとほぼ等しい $Q_c = 124 \text{ kJ/mol}$ であった。熱サイクルクリープは低応力域における線形クリープと高応力域におけるべき乗則クリープの種類の領域を示した。低応力域における活性化エネルギーを測定した結果、 49 kJ/mol であった。この値は等温クリープのそのほぼ $1/n$ であり、内部応力超塑性独特の結果であった。したがって低応力域における線形クリープが内部応力超塑性であることが定性的に証明された。また異方性 CTE ミスマッチ超塑性の定量的解析モデル [8] と実験結果を比較した結果よく一致した。これはモデルの妥当性を意味し、異方性 CTE ミスマッチ超塑性が誘起されたことを意味している。マグネシウムは亜鉛などと比べて CTE の異方性が小さいため、得られたひずみ速度も小さかったが、本研究によりマグネシウムも内部応力超塑性変形可能であることが初めて証明された。

謝辞

本研究は、解析において宇宙科学研究所の佐藤英一助教授に、実験において千葉工業大学大学院生の平坂玲央奈君に多大な御協力をいただいた。

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.* (in press).
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.