

延性二相合金におけるブリッジング現象の発現とクリープ強度への寄与

日本大学工学部 藤原 雅美

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化を防ぐには、自動車や飛行機などの輸送機械から排出される CO₂ の削減が急務である。これは輸送機械において構造合理化と材料置換による軽量化によって達成される。マグネシウム (Mg) は実用金属の中で比重が最も小さく、海水に豊富に含まれ、リサイクル性にも優れるため、次世代の軽量構造材料の key material として注目されている。最近、Mg 母材にある種の遷移金属 W, P, とレアアース Hf, を微量添加し、その合金組織を塑性加工により最適化することによって、高い強度と適度な延性を発現することが見出された。Mg-TM-RE 合金は微細結晶粒 α -Mg matrix と Long-period stacking ordered phase (LPSO phase) から構成され、力学的性質が優れるだけでなく耐熱性や難燃性も兼ね備えているため、次世代の高温用軽量構造材料 (high-temperature structural light material) として期待されている。一般に、二相合金の母相と強化相が共に延性をもち、各相が全く異なるクリープ特性をもつとき、二相全体のクリープ挙動は純金属又は単相合金に比べてたいへん複雑になる。そのため、延性二相合金 (Dual-ductile-phase alloy) のクリープ理論は十分に整備されていない状況にある。今後の新 Mg 合金の開発を期するとき、延性二相合金の高温クリープ機構を解明するための筋道を付けてことは極めて重要と言える。

2. 研究の目的

本研究では、延性二相 Mg 合金 (以後、二相合金と記す) のクリープ律速機構を明らかにし、二相合金全体のクリープ強度に及ぼす LPSO 相の寄与を定量的に知るために、理論的検討 (現象を見通す)、押し込みクリープ試験 (事実を知る)、計算機シミュレーション (実験を補う) が実施された。

3. 研究の方法

(1) 試験材料は微細粒 α -Mg 相と 18R-LPSO 相から成る二相合金 Mg₉₇-Zn₁-Y₂ (mol %) と、それに相当する単相合金; α -Mg 単相合金 Mg_{99.2}-Zn_{0.2}-Y_{0.6} (以後、 α -Mg 合金) および 18R-LPSO 単相合金 Mg₈₈-Zn₅-Y₇ (以後、LPSO 合金) である。これらは高温押出加工 (温度 723 K, 押出比 10, ラム速度 2.5 mm/s) された。押出材 (直径 9.4 mm の丸棒) は厚さ 3 mm の円板状に切断された後、鏡面状態に仕上げられた。その後、高温の Ar ガス中で焼鈍された。

(2) 押し込みクリープ試験はマイクロインデント (ADVANCE RIKO, Inc.) を用い、真空中、試験温度 586–673 K で実施された。試験直前、試料表面 (直径 9.4 mm の円形) は電解研磨によって厚さ ~40 μ m の表面層が除去された。この試料表面にダイヤモンド製の円錐形圧子 (頂角 136°) が垂直に押し込まれた。押し込み荷重 F は、

$$F = F_0 \exp(2\lambda t) \quad (1)$$

となるように電気制御された。初期荷重 $F_0 = 0.19$ N は負荷直後から圧痕内に平均的な二相組織が入るよう設定された。 λ は時間の逆数の次元の速度パラメーター、 t は負荷時間である。

(3) 汎用非線形 FE 解析プログラム ABAQUS Standard (SIMULIA) を使って計算機シミュレーションが実行された。二相組織 (α -Mg 母相 + LPSO 相) を模した FE モデルが、六面体 1 次低減積分要素 (要素数 48,000 個) を用いて作成された。母相と強化相の体積分率は、実際の組織と同じく、各々 $V_1 = 0.75$, $V_2 = 0.25$ とした。各要素では弾性変形とべき乗則クリープ ($\dot{\epsilon}_i = A_i \bar{\sigma}_i^{n_i}$, $\dot{\epsilon}_i$: 相当塑性歪み速度, A_i : 定数, $\bar{\sigma}_i$: 相当応力, n_i : 応力指数) が生じるとし、 A_i と n_i には実験値に近い値が設定された。FE

シミュレーションでは強化相の配置を幾通りか変えて、種々の変形速度における相当応力、相当塑性歪み、相当塑性歪み速度などの等高線パターンの時間発展が比較検討された。

4. 研究成果

(1) 延性二相合金のクリープ理論

二相合金のクリープ特性値（応力指数と活性化エネルギー）と構成相の当該値を関係づける理論式を導く。二相合金とそれを構成する二相において、押し込みクリープ速度 $\dot{\epsilon}_{in(s_i)}$ と押し込み圧力 p_{s_i} は、次のべき乗則に従うとする。

$$\frac{\dot{\epsilon}_{in(s_i)}}{\dot{\epsilon}_0} = \left(\frac{p_{s_i}}{p_0} \right)^{n_i} \quad (2)$$

ここで、 n_i はクリープの応力指数。 p_0 は参照圧力、 $\dot{\epsilon}_0$ はそれに対応する押し込みクリープ速度である；

$$\dot{\epsilon}_0 = B_i \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right)$$

ここで B_i は材料定数、 Q_i はクリープの活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は試験温度である。添字の $i=1$ は母相、 $i=2$ は強化相を意味し、二相合金全体の属性には添字を付さない。二相合金において母相と強化相は協調的にクリープ変形し、定常状態変形では等歪み速度条件 (isostrain-rate condition) を満たすとする；

$$\dot{\epsilon}_{in(s1)} = \dot{\epsilon}_{in(s2)} = \dot{\epsilon}_{in(s)} = \lambda \quad (\text{一定}) \quad (3)$$

このとき、構成相と同じ組成の単相合金のクリープ強度比 α は次式で与えられる；

$$\alpha = \frac{p_{s1}}{p_{s2}} \propto \lambda^{\frac{n_2-n_1}{n_1 n_2}} \exp\left(\frac{n_2 Q_1 - n_1 Q_2}{n_1 n_2 RT}\right) \quad (4)$$

荷重は、フオークト模型に基づくクリープ強度に関する複合則 (rule of mixtures for creep strength) に従って各相に分配される；

$$p_s = p_{s1} V_1 + \kappa p_{s2} V_2 \quad (5)$$

ここで、 V_i は各相の体積分率 ($V_1 + V_2 = 1$)。 κ は強化効率 ($0 \leq \kappa \leq 1$) であり、強化相の配置などによって変化する。ところで、式 (5) は $p_s = (\alpha V_1 + \kappa V_2) p_{s2}$ と書ける。本実験のように $n_1 < n_2$ の場合、 α は変形速度 λ が遅いほど低下する。 p_s の値を極端条件で解析すると、 $\lambda \rightarrow 0$ のとき $\alpha \rightarrow 0$ となって $p_s \cong \kappa V_2 p_{s2}$ となる。この知見は低速度域では荷重の大部分を強化相が担うことを示唆する。現象論的には、微細粒 α -Mg 母相では粒界すべりが生じて荷重を支えられないため、二相合金全体のクリープ強度に及ぼす LPSO 相の寄与が一段と高まることを意味する。一方 $\lambda \rightarrow \infty$ のときは $p_s \cong V_1 p_{s1}$ となる。この知見は、高速度域では母相のクリープ強度が相対的に高まり、荷重の大部分を母相が担うことを示唆する。上記の検討結果は、次の事項を指摘する。

- 二相合金中の各相における荷重分担比は、各々の実効体積分率 αV_1 と κV_2 に依存する。
- 実効体積分率はクリープ強度比 α を通じて変形速度に依存する。

式(2)～式(5)を用いて、二相合金のクリープ特性値 (n, Q) と母相および強化相の当該値 (n_1, Q_1) 及び (n_2, Q_2) との関係を導出すると、

$$n = \frac{n_1 n_2 (\alpha V_1 + \kappa V_2)}{n_2 \alpha V_1 + n_1 \kappa V_2} \quad (6)$$

$$Q = \frac{n_2 Q_1 \alpha V_1 + n_1 Q_2 \kappa V_2}{n_2 \alpha V_1 + n_1 \kappa V_2} \quad (7)$$

を得る。両式は α を含むため、試験温度と変形速度に依存することになる。ここでは κ を一定とし、一定温度で λ を変えたときに n と Q が極限条件でどんな値になるかを調べてみる。本実験のように $n_1 < n_2$ の場合は $\lambda \rightarrow 0$ のとき $\alpha V_1 \ll \kappa V_2$ となり、式(6)と式(7)は $n \cong n_2$ 及び $Q \cong Q_2$ となる。反対に $\lambda \rightarrow \infty$ のときは $\alpha V_1 \gg \kappa V_2$ となり、両式は $n \cong n_1$ 及び $Q \cong Q_1$ となる。上記の検討結果は、次の事項を指摘する。

- 二相合金のクリープ特性値は α を媒介変数として変形速度に依存する。
- 二相合金のクリープ特性値はべき乗則クリープ域では各相の当該値の間になる。
- これらの特性値から二相全体を支配するクリープ律速機構を特定することはできない。

更に、二相合金のクリープ特性値 n 、 Q の物理的な意味について検討してみる。式(6)において各相の実効体積分率が同じ($\alpha V_1 = \kappa V_2$)とすると、 n 値は構成相の当該値の調和平均で表せる；

$$\frac{2}{n} = \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \quad (8)$$

また、式(7)において $n_1 = n_2$ 、 $\alpha V_1 = \kappa V_2$ とすると、 Q 値は構成相の当該値の相加平均で表せる；

$$Q = \frac{Q_1}{2} + \frac{Q_2}{2} \quad (9)$$

上記の検討結果は、次の事項を指摘する。

- 二相合金のクリープ特性値は各相の当該値を実効体積分率で重み付けした平均である。
- これらの特性値は各相のクリープ強度比 α の変形速度依存性と連動して変化する。
- これらの特性値は全体のクリープ強度に及ぼす強化相の寄与を知るための指標となり得る。
- これらが強化相の当該値に近いほど、複合強化機構が有効に働くことを示唆する。

(2) 押し込みクリープ試験の結果

Fig. 1は、二相合金、 α -Mg合金、LPSO合金における $\dot{\epsilon}_{in(si)}$ 対 p_{si}/E の両対数プロットを示す。 α -Mg合金のクリープ強度 p_{s1} (□印)が最も低く、LPSO合金の p_{s2} 値(◇印)が最も高く、二相合金の p_s 値(○印)は常にその中間に位置している。図中に示された式(3)の等歪み速度条件に対応する水平線と各単相合金の実験点が乗る二本の直線の交点から、 λ 値を変えたときの p_{s1} と p_{s2} の値が得られる。図中には、式(5)から算出された p_s 値が太い曲線で描かれている。この計算では実験から得られた $\kappa = 0.82$ が用いられた。得られた曲線は二相合金の実験点(○印)を首尾よくフォローしている。この曲線の接線勾配は応力指数に対応するため、二相合金の応力指数は変形速度によって変化することが示されている。この実験結果は、次の事項を指摘する。

- 二相合金の構成相とそれと同じ組成の単相合金のクリープ挙動は同等と見做せる。
- 実験事実は等歪み速度条件とクリープ強度に関する複合則が成立することを示唆する。

二相合金の複合強化度 $\chi = p_s / p_{s1}$ は、式(5)から次式で与えられる。

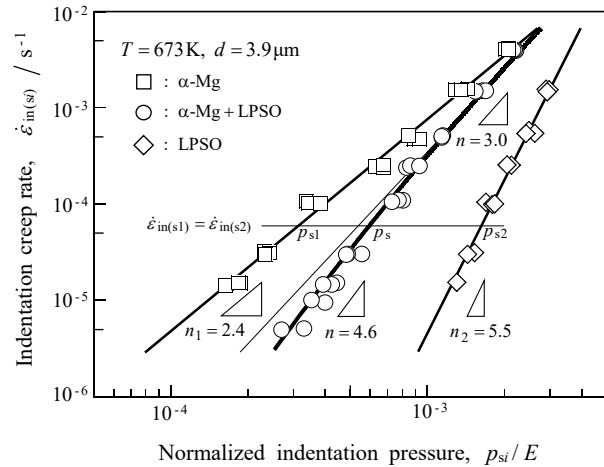


Fig.1. Log-log plots of the experimental creep data for the α -Mg alloy, LPSO alloy, and their dual-phase alloy. Data points for the dual-phase alloy follow the thick curve, which is obtained by applying the rule of mixtures and the isostrain-rate condition to the straight lines.

$$\chi = V_1 + \kappa V_2 / \alpha \quad (10)$$

図中の二本の直線グラフから $\alpha = 2.1 \lambda^{0.23}$ が得られる. これを用いて χ 値を計算すると, $\lambda = 10^{-2} / \text{s}$ では $\chi = 1.03$, $\lambda = 10^{-3} / \text{s}$ では $\chi = 1.23$, $\lambda = 10^{-4} / \text{s}$ では $\chi = 1.56$ となる. 上記の実験結果は, 次の事項を指摘する.

- 二相合金の応力指数は変形速度が遅いときほど LPSO 相の値に近づく.
- 二相合金における LPSO 相はクリープ速度が遅いときほど強化相として有効に働く.

Fig. 2 は, 温度 673K における変形速度に対する二相合金の応力指数と活性化エネルギーの関係を示す. 図中の逆 S 字状曲線は, 実験値 ($n_1 = 2.4$, $Q_1 = 123 \text{ kJ/mol}$, $n_2 = 5.5$, $Q_2 = 308 \text{ kJ/mol}$, $\alpha = 2.1 \lambda^{0.23}$, $\kappa = 0.82$) を式(6)と式(7)に代入して得られた. ここで縦軸の目盛りを $Q_1 = n_1$, $Q_2 = n_2$ とすると, 式(6)は式(7)と同じになる. このようにすることで, 便宜上, n と Q の変形速度依存性は一本のマスターカーブで表すことができる. 図中にはべき乗則クリープ域が太い曲線部分によって表されている. 図中には, 実験から得られた n 値 (○印) と Q 値 (□印) がプロットされている. 実験データと太い曲線部分 ($\lambda = 10^{-5} - 10^{-3} / \text{s}$) はよく対応している. 上記の実験結果は, 次の事項を指摘する.

- 二相合金のクリープ特性値の変形速度依存性は, 理論式によって予測できる.
- 二相合金の応力指数と活性化エネルギーは変形速度に対して同様に変化する.
- それらは変形速度が遅いときほど OSVR 相の当該値に近くなる.

(3) FE シミュレーションの解析結果

Fig. 3 は, 二相組織モデルと FE 解析結果を示す. 式(5)の κ の性質を調べるために, FE シミュレーションが実行された. このモデルでは, 二つの強化相 (長さ l , 幅 w , $l/w = 2.3$ の矩形) が間隔 S で長さ L だけ平行に並ぶように配置されている. この例は, $S = 0.13w$, $L = 0.95l$ であり, 一定な引張歪み速度 $\dot{\epsilon}$ で $\epsilon = 0.08$ まで歪ませたときに生じた相当塑性歪み $\bar{\epsilon}_i$ の等高線パターンを示す. なお, 各要素に設定されたクリープ特性値 ($\dot{\epsilon}_i = A_i \bar{\sigma}_i^{n_i}$ の A_i と n_i) から,

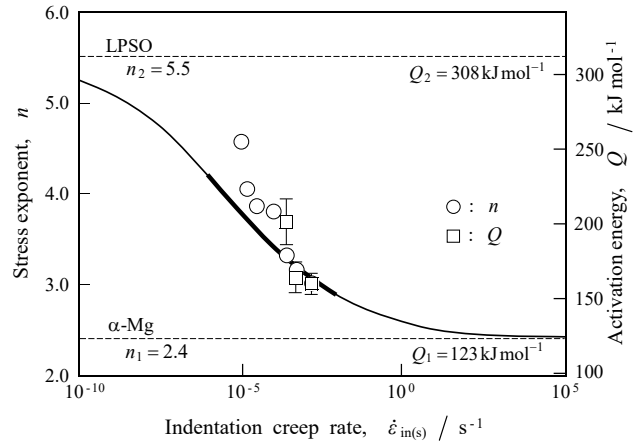


Fig. 2. Creep characteristics of the dual-phase alloy as a function of the indentation creep rate, where the experimental data follow the theoretical curve (thick portion) well.

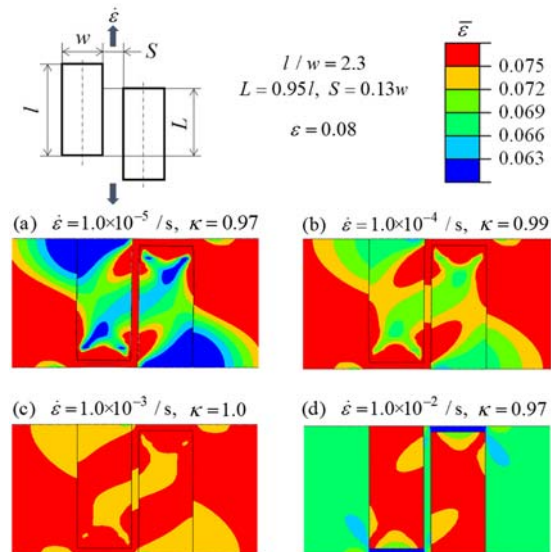


Fig. 3. Results of FE analysis for the dual-phase structure. The region within the two rectangles represents the reinforcing phase. The contour patterns indicate the equivalent plastic strain, $\bar{\epsilon}$, in the whole region at a tensile strain of $\epsilon = 0.08$. Note that the bridging phenomenon occurs between the two reinforcing phases in (c) and then $\kappa = 1.0$.

なお, 各要素に設定されたクリープ特性値 ($\dot{\epsilon}_i = A_i \bar{\sigma}_i^{n_i}$ の A_i と n_i) から,

$\dot{\varepsilon} \geq 3.0 \times 10^{-3} / s$ では $\alpha \geq 1$ であり、この二相組織では母相のクリープ強度 σ_1 の方が強化相の強度 σ_2 よりも高いことが注目される。図(a)では $\alpha = 0.18$ であり、強化相は母相よりも強いため変形は相対的に小さい。FE 解析結果によると、強化相に生じた平均の相当応力 $\bar{\sigma}_2$ は母相の相当応力 $\bar{\sigma}_1$ ($\cong \sigma_1$) よりも 5.4 倍大きい。つまり $\beta = \bar{\sigma}_2 / \bar{\sigma}_1 = 5.4$ であった。したがって $\dot{\varepsilon} = 10^{-5} / s$ では、 $\kappa \cong \alpha \beta$ により $\kappa \cong 0.97$ である。図(b)と図(c)では $\dot{\varepsilon}_1 \cong \dot{\varepsilon}_2 \cong \dot{\varepsilon}$ が成り立ち、強化相どうしが連結しているように見える「ブリッジング現象」が発現している。図(c)の $\dot{\varepsilon} = 10^{-3} / s$ では $\alpha = 0.72$ 、 $\beta = 1.4$ であり、故に $\kappa \cong 1.0$ である。図(d)の $\dot{\varepsilon} = 10^{-2} / s$ では $\alpha = 1.4$ 、 $\beta = 0.69$ であり、この場合は $\kappa \cong 0.97$ に低下する。また、ブリッジング現象は消失する。 $\alpha \geq 1$ であり、強化相の方が大きく変形している。上記の解析結果は、次の事項を指摘する。

- 低変形速度域では強化相が、また高変形速度域では母相が荷重の多くを担う。
- ブリッジング現象が発現する条件では $\kappa \cong 1.0$ となり、強化相が有効に機能する。

(4) 結論

本研究で得られた主な結果は以下の通りである。

- α -Mg マトリックスでは格子拡散支配による粒界すべりが生じて c 軸方向の歪み成分が補完され、異相界面における連続性が適度に維持されることになる。LPSO 相が定常状態変形するとき、主に底面 (a) すべり系が活動する。
- 二相合金のクリープ特性値は、 α -Mg マトリックスおよび LPSO 相の当該値を各々の実効体積分率で重み付けした平均となる。この値は二相合金のクリープ強度に対する LPSO 相の寄与を測る指標となる。
- 二相合金のクリープ特性値は変形速度によって変化し、べき乗則クリープ域では構成相の当該値の中間をとる。この合金では変形速度が遅いときほど LPSO 相が荷重を多く担うため、この相のクリープ特性値に近い値をとるようになる。
- 二相合金における強化効率は高温下でも高い値をとる。べき乗則クリープ域では LPSO 相同士が連結しているかのように見えるブリッジングが発現している可能性がある。
- 二相合金では LPSO 相が α -Mg マトリックスを複合強化し、高いクリープ強度が実現される。これを向上させるには LPSO 相の更なる高温強化が重要となる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Masami Fujiwara, Hidenari Takagi and Kenji Higashida: High-temperature creep mechanism of dual-ductile-phase magnesium alloy with long-period stacking ordered phase, *Materials Transactions, Reviewed*, **60**(2019)503-512. [DOI:10.2320/matertrans.M2018366]
- ② 藤原雅美, 高木秀有, 東田賢二: LPSO 相を含む延性二相マグネシウム合金の高温クリープ機構, *日本金属学会誌*, 査読有, **82**(2018)108-116. [doi:10.2320/jinstmet.J2017052]
- ③ Hidenari Takagi, Masami Fujiwara: Deformation behavior immediately after indentation load change in ultrafine-grained Al-Mg solid solution alloys, *J. of Materials Engineering and Performance, Reviewed*, **25**(2016)2230-2235. [DOI:10.1007/s11665-016-2062-z]

[学会発表] (計 14 件)

- ① 藤原雅美: 延性二相合金におけるクリープ強度の変形速度依存性の機構解明, 日本大学工学部学術研究報告会, 2018. 12.
- ② 藤原雅美: LPSO 相を含む延性二相マグネシウム合金の高温クリープ機構, 日本材料学会高温強度部門委員会, 2018. 6. 【招待講演】

- ③ 藤原雅美: Mg 基延性二相合金における LPSO 相の複合強化寄与率, 日本大学工学部 学術研究報告会, 2017. 12.
- ④ 石井康夫, 高木秀有, 藤原雅美: Mg 基 LPSO 合金の高応力域における回復速度の測定, 軽金属学会秋期大会, 2017. 11.
- ⑤ 石井康夫, 高木英有, 藤原雅美: Mg 基 LPSO 合金における瞬間塑性歪みの発現と有効応力の有無, 日本金属学会秋期大会, 2017 .9.
- ⑥ 五十嵐仁, 高木英有, 藤原雅美: 押し込み荷重急変法による純粋な加工硬化率と回復速度の測定, 日本金属学会春期大会, 2017. 9.
- ⑦ 石井康夫, 高木秀有, 藤原雅美: Mg 基 LPSO 合金及び純 Mg における荷重急変直後の塑性変形挙動の比較, 軽金属学会春期大会, 2017. 5.
- ⑧ Hidenari Takagi and Masami Fujiwara: Comparison of creep characteristics of Mg-based LPSO alloy and pure Mg, Inter. Sym. on LPSO-Structure and Its Related Materials 2016, 2016,12.
- ⑨ 藤原雅美, 高木秀有: マグネシウム基長周期積層構造化相の転位挙動とクリープ律速機構, 日本大学工学部学術研究報告会, 2016. 12.
- ⑩ 高木秀有, 藤原雅美: Mg 基 LPSO 合金に形成されるキックバンドとその高温変形に対する影響, 日本大学工学部学術研究報告会, 2016. 12.
- ⑪ 石井康夫, 板橋怜史, 高木秀有, 藤原雅美純 Mg および Mg 基シンクロ型 LPSO 合金のクリープ特性の比較, 軽金属学会秋期大会, 2016. 11.
- ⑫ 板橋怜史, 石井康夫, 高木秀有, 藤原雅美: Mg 基 LPSO 合金における荷重急増直後の瞬間塑性歪みと加工硬化率の測定, 日本金属学会秋期大会, 2016. 9.
- ⑬ 石井康夫, 板橋怜史, 高木秀有, 藤原雅美: 計装化押し込み試験法による純マグネシウムの高温クリープ特性評価, 軽金属学会春期大会, 2016. 5.
- ⑭ 高木秀有, 板橋怜史, 藤原雅美: マグネシウム基 LPSO 合金押し出材における押し込み荷重急増直後の塑性変形挙動, 軽金属学会春期大会, 2016. 5.

[図書] (計 1 件)

- ① 河村能人 (代表編著): LPSO 型マグネシウム合金の材料科学, 日経 BP コンサルティング, 2018, 224, (藤原雅美分担執筆 pp.149-152). [ISBN 978-4-86443-128-6]

[社会貢献]

- ① 県北技塾 (主催: 福島商工会議所) にて社会人を対象に講演, 2016.10, 2017.10, 2018.10.
- ② 県南技塾 (主催: 産業サポート白河) にて社会人を対象に講演, 2016.11, 2017.11, 2018.11.

[その他]

研究室 HP: <http://www.gc.ce.nihon-u.ac.jp/materials/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 雅美 (FUJIWARA, masami), 日本大学工学部, 教授, 40156930

(2) 連携研究者

高木 秀有 (TAKAGI, hidenari), 日本大学, 工学部, 准教授, 40409040

(3) 海外研究協力者

Ming Dao, マサチューセッツ工科大学, 工学部, 主任研究員

以上