研究論文

Mg-Al 系合金のクリープ変形挙動の θ 法による評価*

内田 博幸**・新谷 智彦**

Estimation of creep deformation behavior in Mg-Al alloys
by using θ projection method*

Hiroyuki UCHIDA** and Toshihiko SHINYA**

The creep deformation behavior of magnesium and Mg-Al alloys was analyzed by using the θ projection concept based on the following equation:

$$\varepsilon = \theta_1 \{1 - \exp(-\theta_2 t)\} + \theta_3 \{\exp(\theta_4 t)\}^{-1}$$

where ε is creep strain, t time and $\theta_1 \sim \theta_4$ the parameters determined by curve fitting. The equation was able to reproduce the creep curves even in the tertiary creep stage. In solid solution hardened alloys containing up to 6 mass% Al parameters θ_1 and θ_3 were independent of temperature, but temperature dependent in the precipitation hardened alloy containing 9 mass% Al. The activation energy for θ_1 and θ_3 in Mg-9 mass% Al alloy was 30 kJ/mol, and this value was equal to that of discontinuous grain boundary precipitation of Mg₁₇Al₁₂ during aging. The activation energy for θ_2 related to strain hardening rate was 100 kJ/mol, and that for θ_4 related to recovery or weakening rate was 134 kJ/mol. The activation energy of θ_4 was almost same as that of self-diffusion in pure Mg, indicating that the recovery or weakening rate is controlled by climbing of dislocations.

Keywords: Mg-Al alloys, solid solution hardened alloy, precipitation hardened alloy, creep deformation, θ projection concept

(Received May 19, 1995)

1. 緒 言

マグネシウム合金は軽量であるため自動車のエンジン部品への適用が考えられているが、高温強度、特にクリープ強度が低いことにより、カバー類やケース類など、比較的応力のかからない部品への適用が多い。しかし、これらの部品においても締結部には使用状態で高応力が負荷されるため、マグネシウム合金の変形に伴う鋼ボルトのゆるみを生じることが危惧されており、外国ではリラクゼーション特性が調べられている¹⁾。

ボルトのゆるみはマグネシウム合金のクリープ変形によるものであり、材料の開発や選定に対して、長時間のクリープ特性が要求される。クリープ変形に関する構成式は種々提案されているが²⁾、いずれの式も3次クリープ領域まで表現できる式でないため、設計あるいはメンテナンス上重要な、短時間で急速な変形を生じる3期クリープ開始時間を予測できない欠点を有する。またクリープ曲線を表現するには多くのパラメータが必要となる。

θ 法はこの欠点をカバーする新しい手法で、種々の合金に対する適用が検討されている^{3)~6)}が、マグネシウム合金への適用について検討した例は見当たらない。さら

に得られたパラメータの冶金学的意味もまだ明確でない。

本研究ではこれらのことを考慮し、固溶、析出の両方を利用して実用材に用いられている Mg-Al 系合金に注目して θ 法の適用性について検討するとともに、得られたパラメータ値を解析し、クリープ変形のメカニズムについて考察した。さらに、その解析結果を用いて、低応力、長時間側のクリープ曲線の推定を試みた。

2. 実験方法

2.1 試験材

試験材の化学成分を Table 1 に示す。溶解はまず 99.9 mass% のマグネシウム地金を鉄製のつばに投入後、昇温し、燃焼防止のため溶湯表面にフラックスと SF₆ ガスによる保護皮膜を形成させた状態で溶解を行った。これにアルミニウム地金を添加し、さらに精錬用フラックスを入れて、953~973 K で攪拌し、精錬を行った後、それぞれの温度で 2 h 保持、沈静させた後、448 K に加熱した JIS 舟形 (金型) に鋳込んだ。熱処理は Mg-Al 系合金の共晶温度よりも約 10 K 低い 698 K で 24 h の均質化処理を行ったものを試験材として用いた。

クリープ試験には直径 6 mm, G.L. 30 mm のつば付き標準試験片を用いた。試験条件は長時間側の推定を行う

* 軽金属学会第82回春期大会 (平成4年5月) で一部発表。

** (株)神戸製鋼所材料研究所 (神戸市)。Materials Research Laboratory, Kobe Steel Ltd. (Kobe-shi, Hyogo)。

Table 1 Chemical compositions of materials tested (mass%)

Sample	Al	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Mg
Pure Mg	—	0.008	0.003	0.006	<0.001	0.009	bal.
2Al	1.58	<0.01	<0.003	<0.01	0.001	0.006	bal.
4Al	3.67	<0.01	<0.003	<0.01	0.001	0.008	bal.
6Al	5.36	<0.01	<0.003	<0.01	0.001	0.009	bal.
9Al	9.69	—	0.005	<0.003	<0.002	0.011	bal.

Fig. 1 Microstructures of Mg and Mg-Al alloys crept at 373K.
(a) 0 mass%Al, Crept for 992 h, 40 MPa, (b) 6 mass%Al, Crept for 1007 h, 40 MPa, (c) 9 mass%Al, Crept for 696 h, 110 MPa.

際によく用いられる温度加速試験を考え、373, 423 K で最長1000 h で破断する応力とし、長時間のクリープ曲線の推定と実測データとの比較を373 Kで行った。試験前の状態ではいずれの材料も析出物は観察されないが、クリープ試験後は Fig. 1 に示すように、9Al 合金ではクリープ中に粒界、粒内に $Mg_{17}Al_{12}$ が析出する。

2.2 クリープデータの解析手法

θ 法におけるクリープ変形モデル式を以下に示す。

$$\varepsilon = \theta_1 \{1 - \exp(-\theta_2 t)\} + \theta_3 \{\exp(\theta_4 t) - 1\} \quad (1)$$

ここで、 ε はクリープひずみ (%), t は時間 (h), θ_1 , θ_2 , θ_3 および θ_4 は実測したクリープ曲線から決定されるパラメータ値である。各パラメータは実測データより、最もあてはめ性のよい値 (標準誤差が最小) を計算機より求めた。各パラメータの応力、温度依存性の解析については丸山らの手法⁵⁾を用いた。以下にその式を示す。

$$\theta_i = \text{func.}(\sigma_i/E) \exp(-Q_i/RT) \quad (2)$$

ここで、 σ_i は応力, E_i は各試験温度におけるヤング率, Q_i は活性化エネルギーである。

3. 実験結果および考察

3.1 クリープ構成式と実測データとの関係

Fig. 2 に一例として、純マグネシウムの各パラメータ

から計算により求めたクリープ曲線と、実測データとの関係を示す。3 期クリープ領域を含めた破断直前まで、計算値は実測値とよく一致している。他のマグネシウム合金においても同様な結果が得られた。

3.2 パラメータの温度、応力依存性

3.2.1 θ_1

Fig. 3 に各合金の θ_1 の応力依存性を示す。固溶強化合金 (2, 6Al) では温度に無関係に、試験応力が低下するにつれて、 θ_1 は減少する傾向を示す。同一 θ_1 を得るための応力はアルミニウム量を増すことにより高くなる。一方、クリープ中に多量の析出が生じる 9Al 合金では固溶強化合金と比較し、特異な挙動を示した。

θ_1 , θ_3 は式 (1) より、クリープ変形を律速するパラメータではなく、加工硬化量、回復量 (組織劣化の程度) を表すパラメータである。定性的に、析出強化合金の場合、析出の効果がクリープ抵抗改善に有効に作用している間はクリープひずみが小さく、粗大化により析出の効果が消失すると、クリープひずみが増加することが知られている。さらに、析出に関しては溶質元素の拡散に支配される。これらのことから、 θ_1 , θ_3 の活性化エネルギーは、 $Mg_{17}Al_{12}$ の析出の活性化エネルギーに相当しているものと推定される。

Fig. 2 Creep curves observed (dots) and calculated from eq. (1) (solid line) in pure Mg.

Fig. 3 Stress dependence of parameter θ_1 .

Fig. 4 は 9Al 合金の 423, 473 および 523 K で時効試験を行い, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ の析出量が一定になるのに要する時間を導電率から求め, アレニウス式で整理したものである。その傾きから求めた活性化エネルギーはおよそ 30 kJ/mol であった。このような活性化エネルギーの求め方をしたのはクリープ変形が析出量に依存するためである。この値を用いて θ_1 を再整理したものを Fig. 5 に示す。9Al 合金においても, 2, 6Al 合金と同様に, 試験応力が低下するにつれて θ_1 が低下する傾向が認められた。

3.2.2 θ_2

Fig. 6 は各合金の θ_2 の応力, 温度依存性を示したものである。クリープ変形中の加工硬化速度を示す θ_2 の活性化エネルギーはおよそ 100 kJ/mol であった。アルミニウム量が増すにつれて, 同一 θ_2 を示す応力は高くなっており, アルミニウムの添加はクリープ変形中の加工硬化速度を増加させて, クリープ抵抗を改善している。9Al 合金では高応力側で異常な値が認められるが, 破断材の組織観察の結果, 本試験片は低温かつ短時間破断材のため, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ の析出が認められておらず, これが影響したものと考えられる。この挙動から, 9Al 合

Fig. 4 Temperature dependence of time to make the same amount of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ precipitates in Mg-9 mass%Al alloy.

Fig. 5 Stress and temperature dependence of parameter θ_1 for Mg-9mass%Al alloy.

Fig. 6 Stress and temperature dependence of parameter θ_2 .

金の θ_2 の改善効果は主に析出によるものと考えられる。純マグネシウムの非拡散過程でのクリープ変形の活性化エネルギーとして 59 kJ/mol (室温, 転位の交切機構)

Fig. 7 Electron micrographs of pure Mg crept at 423 K and 20 MPa. (a) 40 h, (b) 170 h

が報告されている⁷⁾。一方、高温クリープの活性化エネルギーとしては、105~130 kJ/mol (転位の上昇機構) が報告されている⁸⁾。さらに I. G. Crossland⁹⁾らは423~823 Kでの純マグネシウムの活性化エネルギーについて検討し、623 K以下の温度における活性化エネルギーは92 kJ/molと報告している。 θ_2 の活性化エネルギーはI. G. Crosslandらが報告した値に近い。彼らは純マグネシウムの自己拡散の活性化エネルギーに相当する134 kJ/molよりも低い値を示した理由について考察し、転位によるパイプ拡散を考えている。 θ_2 は加工硬化速度を示すものであり、加工硬化が転位の導入によるものであることを考慮するとこのメカニズムは理解できる。Fig. 7(a)に一例として、純マグネシウムの423 K, 20 MPaで40 hクリープ変形後、中断した試験片の組織を示す。加工硬化域に相当する40h中止材の粒内の転位密度は予想どおり非常に高くなっていた。

以上のことから、 θ_2 の活性化エネルギーは転位によるパイプ拡散のそれに相当しているものと考えられる。

3.2.3 θ_3

Fig. 8は各合金の θ_3 の応力、温度依存性を示したものである。アルミニウム量が6 mass%以下の合金ではある応力までは θ_3 は一定値を示すが、それ以下の応力になると増加する傾向が認められた。一方、9Al合金では高応力側では他の合金よりも小さい値を示すが、応力が低下する(試験時間が長くなる)につれて、他の合金に近づく傾向が認められた。9Al合金の θ_3 は温度依存性を有しており、データ点は少ないが、その活性化エネルギーを求めたところ32 kJ/molとなり、Fig. 4で求めた値に近い。Fig. 9は活性化エネルギーを30 kJ/molと

Fig. 8 Stress dependence of parameter θ_3 .

して再整理し直したものである。温度補償を行うと9Al合金の θ_3 は一つの直線で整理できた。9Al合金の θ_3 は応力が低下するにつれて増加する傾向にあり、本合金系に析出する $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ の粗大化が速い事実とよい対応が得られた。このことから、 θ_3 はクリープ中に析出する析出物の安定性を知る重要なパラメータとして利用できるものと考えられる。なお、9Al合金の析出物は粒界反応型析出により生じており、低い活性化エネルギーはこれによるものと考えられる。

3.2.4 θ_4

Fig. 10は各合金の θ_4 の応力、温度依存性を示したものである。 θ_4 の活性化エネルギーは134 kJ/molであり、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に相当する。高温クリープにおける固溶体合金のクリープの活性化エネルギーはほぼ自己拡散の活性化エネルギーに等しいことが報告されており、この場合のクリープ

Fig. 9 Stress and temperature dependence of parameter θ_3 for Mg-9 mass%Al alloy.

Fig. 10 Stress and temperature dependence of parameter θ_4 .

変形のメカニズムは転位の上昇運動に伴う回復によるとされている⁸⁾。Fig. 7(b)に示すようにクリープの後半に相当する170 hで中断した試料の粒内の転位密度は短時間で中断したものと比較して、著しく低下し、セルが形成されている。活性化エネルギーが θ_2 よりも大きくなったのは転位の回復により、格子拡散が支配的になったためと考えられる。

9Al合金のクリープ中の回復速度を表す θ_4 は6Al合金と同じであった。9Al合金に析出する $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 化合物の析出完了後のアルミニウムの固溶量は6Al合金とほぼ同じであることから、回復速度に及ぼす析出物の効果はないものと考えられる。

3.3 クリープ特性に及ぼすアルミニウム量の影響

マグネシウム合金におけるアルミニウムの添加は、固溶強化合金の場合には θ_1 、 θ_2 および θ_4 のパラメータに影響を及ぼし、同一硬化速度、回復速度を得るに必要な応力を増加させ、加工硬化、回復の両面で優れた効果を有する。一方、アルミニウムを過剰に添加し、化合物の

Fig. 11 Creep curves of Mg-6 mass%Al alloy observed (dots) and calculated from eq. (1) (solid line). (a) ranging from 0 to 1000 h, b) ranging from 0 to 100000 h.

析出がクリープ中に生じると、加工硬化に対しては有効に作用するが、回復速度にはほとんど影響せず、 θ_3 を減少させる効果として、回復に影響を及ぼしている。 θ_3 は、 θ_4 と比較して回復の抑制効果は小さく、さらに θ_3 を減少させる効果は応力が低下する（同一温度で考える場合には時間が長くなる）につれて消失する傾向にある。これらのことから、本合金系に析出する $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ は高温あるいは長時間のクリープ強度に対する効果は期待できないものと考えられる。

θ 法のパラメータ中で、 θ_4 はクリープ破断寿命を支配する重要なパラメータであるが、 θ_4 に対してはアルミニウム量がおよそ6 mass%までしか改善効果は認められない。Mg-Al系合金におけるアルミニウムの添加量は長時間破断寿命および使用中の延性低下を考慮すると6 mass%程度で十分と考えられる。一方、ボルトのゆるみの点からは、使用中に生じるわずかなクリープ変形が問題となる。このような場合には θ_4 よりも加工硬化速度を示す θ_2 の方がより重要となる。この場合はFig. 6にみられるように9Al合金が最適である。このように θ 法は合理的な材料選定を行う道具としても非常に有効と

Fig. 12 Creep curves of Mg-9 mass%Al alloy observed and calculated from eq. (1) (solid line).

考えられる。

3.4 低応力、長時間側のクリープ曲線の推定と検証

Fig. 3, Fig. 6, Fig. 8 および Fig. 10 より、固溶強化合金の一例として 6Al 合金の 373 K, 40 MPa でのそれぞれのパラメータ値を求め、推定値と実測値を比較した結果を Fig. 11(a) に示す。両者の間には 2 倍程度の差がみられるが、この程度のひずみ量では測定上の誤差が大きい（実測値に矢印に示すようにデータが飛んでいるのがみられる）こと、解析したデータ数が少ないことなどを考慮すると、推定精度は良好と考えられる。

Fig. 11(b) は時間軸を 10 万時間まで拡大したものである。実測値はまだ一次クリープ領域にあり、最小クリープ速度は 4 万時間以降より観察される。

Fig. 12 は同様に、析出強化合金の例として、9Al 合金の 373 K, 90 MPa における実測値と推定値との関係を示したものである。両者は非常によく一致している。

以上のことから、温度加速試験で得られた短時間データをベースに θ 法を用いて、長時間側のマグネシウム合金のクリープ変形を予測することは十分可能であると考えられる。

4. 結 言

マグネシウムおよび Mg-Al 合金のクリープ曲線を θ 法を用いて解析し、以下の結果を得た。

(1) クリープ構成式中のパラメータ θ_1 と θ_3 は固溶合金の場合には温度依存性はなく、加工硬化量を示す θ_1 は応力が低下するにつれて小さくなる。回復量の目安となる θ_3 はある一定応力まではほぼ同じ値を有するが、その応力以下では値が大きくなる傾向を示した。

(2) 析出強化合金の場合には θ_1 , θ_3 とも温度依存性を有し、その活性化エネルギーはおよそ 30 kJ/mol であり、これは時効中に生じる $Mg_{17}Al_{12}$ の粒界反応型析出の活性化エネルギーに相当した。温度補償を行った場合、 θ_1 の応力依存性は固溶強化合金と同様に、応力が低下するにつれて小さくなる傾向を示した。 θ_3 は本合金中に析出する化合物の粗大化が速いことを反映し、応力が低くなるほどその値が大きくなる傾向を示した。

(3) 硬化速度、回復速度のパラメータである θ_2 および θ_4 はいずれも温度依存性を有し、本合金系の場合、 θ_2 の活性化エネルギーはおよそ 100 kJ/mol であった。この値は転位によるパイプ拡散が律速過程となることを示唆するものと考えられた。 θ_4 のそれはおよそ 134 kJ/mol であり、これは純マグネシウムの格子拡散の活性化エネルギーに相当した。

(4) 本合金系の 373~423 K でのクリープ変形機構は転位の上昇運動によるものと考えられた。

(5) 373 K および 423 K の高応力側のデータを用いて、373 K での低応力側のクリープ変形を予測し、検証したところよく一致した。

(6) クリープ変形挙動に及ぼすアルミニウム添加の影響を加工硬化、回復の観点から考察し、両者に対して、最も効果的な手法は固溶強化であり、 $Mg_{17}Al_{12}$ による析出強化は回復速度に対する改善効果はなく、高温、長時間側の強化因子としては不適切と考えられた。

参 考 文 献

- 1) Anders Wickberg and Rolf Ericsson: SAE Technical Paper, (1985), #850418.
- 2) 平 修二: 金属材料の高温強度, 養賢堂, (1961), 11.
- 3) R. W. Evans, J. D. Parker and B. Wilshire: Recent Advances in creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, Ed. by B. Wilshire and D. R. J. Owen, Pineridge Press, Swansea, UK, (1982), 135.
- 4) 丸山 公一, 及川 洪: 日本金属学会誌, 55 (1991), 1189.
- 5) 丸山 公一, 及川 洪: 鉄と鋼, 73 (1987), 26.
- 6) 小林 謙一, 平田 正幸: 機論, 58-546, A (1992), 208.
- 7) W. F. Sheely and R. R. Nash: Trans. AIME, 218 (1960), 417.
- 8) W. J. McG. Tegart: Acta Met., 9 (1961), 614.
- 9) I. G. Crossland and R. B. Jones: Met. Sci. J. 6 (1972), 162.