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

藤原 雅美^{1,*1} 高木 秀有¹ 東田 賢二^{2,*2}

¹日本大学工学部総合教育科物理学教室

²九州大学大学院工学研究院材料工学部門

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 82, No. 4 (2018), pp. 108–116

© 2018 The Japan Institute of Metals and Materials

High-Temperature Creep Mechanism of Two-Ductile-Phase Magnesium Alloy with LPSO-Phase

Masami Fujiwara^{1,*1}, Hidenari Takagi¹ and Kenji Higashida^{2,*2}

¹Division of Applied Physics, Department of General Education, College of Engineering, Nihon University, Koriyama 963–8642

²Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819–0395

The high-temperature creep mechanism in an extruded magnesium alloy consisting of the α -Mg matrix and the long-period stacking ordered (LPSO) phase is investigated by performing theoretical analysis, indentation creep tests, and FE modeling. Creep behaviors of the two-ductile-phase alloy, which is expected to be a next-generation lightweight material, are theoretically predicted using the creep properties, the volume fractions, and the creep strength of the constituent phases. The stress exponent for creep is expressed by the harmonic mean value weighted with the effective volume fractions depending strongly on the creep rate. Experimental results suggest that the creep strength of the magnesium alloy with the LPSO phase almost satisfies the mixing rule and the isostrain-rate situation. Also, the stress exponent for creep varies with the creep rate and lies between the corresponding two values of the constituent phases in the power-law creep region. The same holds right for the activation energy for creep. Thus, creep characteristics of such two-ductile-phase alloy numerically represents the mechanical contribution of the reinforcing phase to the creep strength. [doi:10.2320/jinstmet.J2017052]

(Received November 14, 2017; Accepted January 12, 2018; Published March 25, 2018)

Keywords: LPSO phase, two-ductile-phase alloy, indentation, power-law material, creep, stress exponent, activation energy, composite strengthening

1. 緒 言

地球温暖化を防ぐには CO₂排出量の削減が目下の急務であり、その有効な手段として輸送機械の軽量化による燃費改善が挙げられる。マグネシウム(Mg)は実用金属の中で最も軽量であり、地中や海水に豊富に存在し、リサイクル性にも優れるため、軽量材料の Key material として注目されている¹⁾。Mg 合金は高比強度、高比剛性、高減衰能など優れた力学特性を有しており、大型自動車部品(ドアフレーム、ギアボックス、シリンダーブロックなど)に利用されてきた²⁻⁴⁾。しかし、従来のものは靱性や耐衝撃性が劣るため、その機械的性質を改善する必要があった⁵⁾。近年、Mg 母材にある種の遷移金属とレアアースを適量添加して「合金化」し、それを押出加工により「組織制御」することで高い強度と適度な延性を発現することが見出された^{6,7)}。この三元合金は α -Mg マトリックスと新奇な長周期積層構造(Long-Period Stacking Ordered, LPSO)相から成り⁸⁾、耐熱性と難燃性を兼ね備えていることからアルミニウム合金に代わる次世代の高温用軽量構造材料として

期待されている⁹⁾。

二相合金の構成相が延性的であり、全く異なるクリープ特性をもつとき、そのクリープ挙動は純金属や単相合金に比べてたいへん複雑になる。二相合金のクリープ理論は、十分に整備されているとは言えない状況にある¹⁰⁻¹⁴⁾。今後の Mg 合金開発の進展を期するとき、延性二相合金(Two-ductile-phase alloy)の高温クリープ機構を解明するための筋道を付けることは極めて重要といえる。

Ankem ら¹⁰⁾はマトリックスおよび強化相のクリープ構成式を強度に関する複合則に当てはめ、各相間の弾性相互作用や界面すべりなどの影響を考慮し、二相合金のクリープに関する構成式を導いた。Ravichandran と Seetharaman¹¹⁾はマトリックスに硬い立方体状の強化相が一様分布した二相組織を考え、二つの強化相に挟まれた所に生じる相当応力を拘束因子で補正し、二相組織のクリープに関する構成式を導いた。後藤と McLean¹²⁾は、金属基複合材料(MMCs)においてマトリックスと補強繊維の界面が軟弱になるとクリープ強度は著しく低下し、ゼロ界面強度では荷重は繊維に全く伝達されず、クリープ強度はマトリックス単体の値よりも低下することを示した。佐藤ら^{13,14)}は硬い強化相を含む MMCs のクリープ挙動について、完全拡散緩和(高速拡散や界面すべりによって歪み勾配を完全緩和)が実現する低応力域では複合弱化と転位ビ

*1 Corresponding author, Email: fujiwara@ge.ce.nihon-u.ac.jp

*2 現在、佐世保工業高等専門学校(Present address: National Institute of Technology, Sasebo College, Sasebo)

ンニングによる分散強化が生じ、塑性緩和律速(転位すべりによって歪み勾配を部分緩和)となる高応力域では強化相への荷重移動によって複合強化が生じることを明らかにした。いずれにせよ、延性二相合金のクリープ特性値(応力指数や活性化エネルギーなど)と構成相の当該値との関係式を導き、この合金のクリープ強度に及ぼす強化相の寄与の程度を理論と実験により明らかにした論文は、著者の知る限りでは見当たらない。

本論文では LPSO 相を含む延性二相 Mg 合金(以後、二相合金と記す)の高温クリープ機構を解明するために、理論的検討、押込みクリープ試験、計算機シミュレーションを行い、次の 5 項目について調査する。

- ・二相合金のクリープ特性値と各相の当該値などに関係づける式を導出する。
- ・試料表面に円錐形圧子を押し込んだときの活動可能なすべり系を推定する。
- ・二相合金とその構成相と同じ組成をもつ単相合金のクリープ特性値を測定する。
- ・二相合金のクリープ特性値が変形速度によって変化する理由を明らかにする。
- ・二相合金のクリープ強度に及ぼす LPSO 相の寄与の程度を調べる。

2. 方 法

2.1 試 料

試験材料は α -Mg マトリックスと 18R-LPSO 相から成る二相合金 $\text{Mg}_{97}\text{-Zn}_1\text{-Y}_2(\text{mol}\%)$ と、その構成相に当たる α -Mg 単相合金 $\text{Mg}_{99.2}\text{-Zn}_{0.2}\text{-Y}_{0.6}(\alpha\text{-Mg 合金})$ および 18R-LPSO 単相合金 $\text{Mg}_{88}\text{-Zn}_5\text{-Y}_7(\text{LPSO 合金})$ である。これらは押出加工(温度 723 K, 押出比 10, ラム速度 2.5 mm/s)され、熊本大学 MRC 河村研究室から供与された。供試材(直径 9.4 mm の丸棒)は厚さ 3 mm の円板状に切断された後、エメリー研磨とバフ研磨によって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。 α -Mg マトリックスの結晶方位と結晶粒径は FE-SEM/EBSD 法によって測定された。二相合金における α -Mg マトリックスの平均結晶粒径(以後、 α -Mg 粒径と記す)は、焼鈍温度を変えて $d=2.6\text{ }\mu\text{m}$, $3.0\text{ }\mu\text{m}$, $3.9\text{ }\mu\text{m}$ に調整された。 α -Mg 合金では $d=3.9\text{ }\mu\text{m}$, $6.0\text{ }\mu\text{m}$, $8.2\text{ }\mu\text{m}$ となった。粒径分布の標準偏差は $0.5d$ 以下であった。なお LPSO 合金は温度 673 K で焼鈍されたが、SEM 組織に特段の変化は認められなかった¹⁵⁾。

2.2 押込みクリープ試験

押込みクリープ試験はマイクロインデンター(アドバンスト理工工製)を用いて¹⁶⁾、温度 586~673 K, 真空中で実施された。試料表面(直径 9.4 mm)は試験直前に電解研磨され、厚さ 40 μm の表面層が除去された。この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。押込み荷重 F は電磁力で与えられ、 $F=F_0\exp(2\lambda t)$ となるように電気制御された¹⁷⁾。ここで初期荷重は $F_0=0.19\text{ N}$ であり、負荷直後から圧痕内に平均的な二相組織が入るように選定された。 λ は速度パラメーター、 t は負荷時間である。この試験法の詳細は

すでに他所で報告されている¹⁸⁾。

2.3 有限要素(FE)解析

汎用 FE 解析プログラム Abaqus/Standard(SIMULIA 製)を用いて計算機シミュレーションが実行された。平均的な二相組織(α -Mg マトリックス+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)によって作成された。マトリックスと強化相の体積分率は、実際の組織に似せて $V_1=0.75$, $V_2=0.25$ とした。各有限要素では弾性変形とべき乗則クリープ($\dot{\epsilon}=A_i\bar{\sigma}^{n_i}$, $\dot{\epsilon}$: 相当塑性歪み速度, A_i : 定数, $\bar{\sigma}$: 相当応力, n_i : 応力指数)が生じるとした。これらには実験値に近い値が設定された。変形速度と強化相の配置を変えて、相当応力, 相当塑性歪み, 相当塑性歪み速度の等高線パターンなどの時間変化が調べられた。

3. 二相合金のクリープ理論

二相合金(マトリックス+強化相)のクリープ特性値と構成相の当該値に関係づける式を導く。二相合金とそれを構成する各相において、応力 σ_i が作用したときのクリープ速度 $\dot{\epsilon}_i$ は次のべき乗則に従うとする。

$$\frac{\dot{\epsilon}_i}{\dot{\epsilon}_0} = \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_0} \right)^{n_i} \quad (1)$$

ここで n_i はクリープの応力指数, σ_0 は参照応力, $\dot{\epsilon}_0$ はそのときの歪み速度であり、次式によって与えられる。

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

ここで B_i は定数, Q_i はクリープの活性化エネルギー, R はガス定数, T は試験温度である。添字の $i=1$ はマトリックスを, $i=2$ は強化相を表す。二相合金の属性には何も付さない。

二相合金中でマトリックスと強化相は互いに協力し合いながら変形し、次の等歪み速度状態(Isostrain-rate situation)を満たすとする。

$$\dot{\epsilon}_1 = \dot{\epsilon}_2 = \dot{\epsilon} \quad (2)$$

このとき、次のフォークトモデルによる複合則(Mixing rule for creep strength)に従って荷重はマトリックスと強化相に伝達されるとする。

$$\sigma = \sigma_1 V_1 + \kappa \sigma_2 V_2 \quad (3)$$

ここで V_1 と V_2 は各相の体積分率である ($V_1+V_2=1$)。 κ は強化効率(Reinforcement efficiency, $0 \leq \kappa \leq 1$)を表し、異相界面近くでの塑性緩和の程度、強化相の形状や配置パターンなどに依存する。

最初に、二相合金で得られるクリープの応力指数 n とマトリックスおよび強化相の当該値 n_1 , n_2 との関係式を導く。式(1)を対数化するなどして、次のような式を得る。

$$\frac{1}{n} = \frac{\dot{\epsilon}}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial \dot{\epsilon}} \bigg|_T \quad (4)$$

式(1)を式(3)に代入し、それに式(2)を適用して次式を得る。

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial \dot{\epsilon}} \right|_T = \frac{1}{\dot{\epsilon}} \left(\frac{\sigma_1 V_1}{n_1} + \frac{\sigma_2 \kappa V_2}{n_2} \right) \quad (5)$$

式(4)と式(5)から、二相合金の応力指数 n は次式で表せる。

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

ここで α はマトリックスと強化相の応力比であり、次のように表せる。

$$\alpha = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \propto \dot{\epsilon}^{\frac{n_2 - n_1}{n_1 n_2}} \exp \left(\frac{n_2 Q_1 - n_1 Q_2}{n_1 n_2 R T} \right) \quad (7)$$

次に、二相合金で得られるクリープの活性化エネルギー Q と各相の当該値 Q_1 , Q_2 との関係式を導く。式(1)から、次のような式を得る。

$$Q = - \frac{n R T^2}{\sigma} \left. \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|_{\dot{\epsilon}} \quad (8)$$

式(1)を式(3)に代入し、それに式(2)を適用して次式を得る。

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|_{\dot{\epsilon}} = - \frac{1}{R T^2} \left(\frac{Q_1 \sigma_1 V_1}{n_1} + \frac{Q_2 \sigma_2 \kappa V_2}{n_2} \right) \quad (9)$$

式(8)と式(9)から、二相合金の活性化エネルギー Q は次のように表される。

$$Q = \frac{n_2 Q_1 \alpha V_1 + n_1 Q_2 \kappa V_2}{n_2 \alpha V_1 + n_1 \kappa V_2} \quad (10)$$

二相合金のクリープ特性値 n と Q は α を含むため、変形速度 $\dot{\epsilon}$ と温度 T に依存することになる。ここでは一定温度で $\dot{\epsilon}$ を極端に変えたとき、 n と Q はどのような値になるか考えてみる。 $\kappa \equiv 1$ とすると、四通りの組合せが設定可能である。先ず $n_1 < n_2$ の場合であるが、 $\dot{\epsilon}$ が極めて遅いときは $\alpha \rightarrow 0$ 、故に $\alpha V_1 \ll \kappa V_2$ となり $n \equiv n_2$, $Q \equiv Q_2$ となる。一方、 $\dot{\epsilon}$ が極めて速いときは $\alpha \rightarrow \infty$ 、故に $\alpha V_1 \gg \kappa V_2$ となり $n \equiv n_1$, $Q \equiv Q_1$ となる。次は、 $n_1 > n_2$ の場合である。 $\dot{\epsilon}$ が極めて遅いときは $\alpha \rightarrow \infty$ 、故に $\alpha V_1 \gg \kappa V_2$ となり $n \equiv n_1$, $Q \equiv Q_1$ となる。一方、 $\dot{\epsilon}$ が極めて速いときは $\alpha \rightarrow 0$ 、故に $\alpha V_1 \ll \kappa V_2$ となり $n \equiv n_2$, $Q \equiv Q_2$ となる。このようにクリープ特性値の表れ方は、 n_1 と n_2 の大小関係によって逆になることが分かる。いずれにせよ、実際のべき乗則クリープ域 ($\dot{\epsilon} = 10^{-4} \sim 10^{-2}/s$) では¹⁹⁾、二相合金のクリープ特性値は構成相の当該値の間になることが示唆される。

この検討結果から分かるように、二相合金のクリープ特性値 n と Q から、この合金全体のクリープ律速機構を特定することはできないことに留意すべきである。各相のクリープ特性値が異なる場合、二相全体が同じクリープ律速機構で支配されるとは限らないからである。

次に、二相合金のクリープ特性値 n と Q の物理的な意味を考えてみよう。簡単化のため、式(6)で $\alpha V_1 = \kappa V_2$ とすると、二相合金の応力指数は各相の当該値の調和平均： $2/n = (n_1 + n_2)/n_1 n_2$ で表せる。式(10)において $\alpha V_1 = \kappa V_2$, $n_1 = n_2$ とすると、二相合金の活性化エネルギーは各相の当該値の相

加平均： $2Q = Q_1 + Q_2$ で表せる²⁰⁾。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 αV_1 と κV_2 で重み付けした平均で表せることから、二相合金のクリープ強度に及ぼす強化相の寄与を知るための目安となり得る。つまり、二相合金の n 値と Q 値が強化相の当該値 n_2 , Q_2 に近いほど、複合強化機構が有効に機能していることを示唆する。

4. 結果と考察

4.1 二相合金の組織観察

Fig. 1 に二相合金の組織を立体的に表した SEM 写真を示す。押出方向 ED に平行な縦断面には α -Mg マトリックス (濃灰色) 中に不連続繊維状の LPSO 相 (薄灰色) が ED に沿って並んでいる。一方、ED に垂直な横断面には α -Mg マトリックスにラメラ状の LPSO 相が一様に現出している。この二相組織において α -Mg マトリックスの面積率はどの断面でも約 75% であることから、その体積分率は $V_1 \equiv 0.75$ である。よって、LPSO 相の体積分率は $V_2 \equiv 0.25$ となる。なお、この値は熱処理の前後で不変であった。

Fig. 2 の上段に FE-SEM/EBSD 法による結晶方位マップを

Fig. 1 Three-dimensional composite SEM image of the two-phase Mg alloy extrusion. The light gray streaky LPSO phases are aligned along the extrusion direction, ED, in the α -Mg matrix shown in dark gray.

Fig. 2 Crystal orientation map and the corresponding inverse pole figure of the extruded Mg alloy. (a) the longitudinal section, and (b) the cross section.

示す。(a)は縦断面、(b)は横断面である。 α -Mg 粒は結晶方位に対応した彩色で表示され、ここでは LPSO 相を黒色で表す。 α -Mg マトリックスは等軸的な微細結晶粒で成り立っており、LPSO 相は α -Mg 粒数個分の狭い間隔で押出方向 ED に沿って並列している。各図の下段に α -Mg マトリックスに関する逆極点図を示す。縦断面には α -Mg 粒の(0001)面が、横断面には $\{10\bar{1}0\}$ 面が配向する集合組織を形成している。なお LPSO 相についても、 α -Mg マトリックスと同様に結晶配向することが報告されている²¹⁾。

Fig. 3 に、円錐形圧子が試料の横断面に押し込まれたときの圧痕直下の縦断面における結晶方位マップを示す。試験温度は最も高い $T=673$ K、負荷時間は $t=5.4$ ks である。このとき異常粒成長は起きておらず、微視亀裂も見出されない。この実験事実は、押し込みクリープ試験が熱的に安定な組織に対してなされたことを示している。なお、二相組織中には熱間押出加工した際の未再結晶 α -Mg 粒も少々混在しているが、横断面の押し込み試験に及ぼす影響は小さいと考えられる。

4.2 円錐形圧子を押し込んだときの活動可能すべり系

Daniels と Dunn²²⁾は、ビッカースタイプの圧子を単結晶に押し込んだとき圧子直下では転位すべりに伴って結晶回転を生じるが、これを圧子斜面が抑制する可能性について言及した。Brookes ら²³⁾は Daniels らが導いた式の一部を修正し、当該すべり系の活動度をシュミット因子 $S_F = \cos\phi\cos\theta$ と結晶回転の自由度を表す係数 $f = 1/2 \cdot (\sin\gamma + \cos\psi)$ との積 P によって相対評価することを提案した。

$$P = \frac{1}{2} \cos\phi\cos\theta (\sin\gamma + \cos\psi) \quad (11)$$

ここで、 ϕ は圧子斜面の最も急峻な方向 $\mathbf{F}$ とすべり面の法線方向 $\mathbf{n}$ とのなす角度、 θ は $\mathbf{F}$ とすべり方向 $\mathbf{s}$ とのなす角度、 γ は $\mathbf{F}$ に垂直で圧子斜面に平行な方向 $\mathbf{H}$ と $\mathbf{s}$ とのなす角度、 ψ は $\mathbf{H}$ と結晶回転軸 $\mathbf{r}$ とのなす角度である。 f 値が最大になるのは $\mathbf{H} \perp \mathbf{s}$ で $\mathbf{H} \parallel \mathbf{r}$ のときであり、それが最小になるのは $\mathbf{H} \parallel \mathbf{s}$ で $\mathbf{H} \perp \mathbf{r}$ のときである。活動可能すべり系の臨界せん断応力 CRSS の値が同じなら、 P 値 ($0 \leq P \leq 0.5$) が大きなすべり系ほど容易に活動できることになる。この評価基準が妥当なことは、種々の単結晶材料で確認されている^{24,25)}。

二相合金の集合組織 $\{10\bar{1}0\}$ 表面に円錐形圧子を垂直に押し込んだときの P 値を、Mg の軸比 ($c/a=1.624$) を用いて算出してみる。底面 $\langle a \rangle$ すべり系では結晶学的に等価な三すべり系

の中の一つは $\mathbf{F} \cdot \mathbf{s} = 0$ で $P = 0$ であり、他の二つでは $S_F = 0.30$ のとき $P_{\max} = 0.26$ である。詳細は省くが、柱面 $\langle a \rangle$ すべり系では $S_F = 0.49$ のとき $P_{\max} = 0.49$ 、錐面 $\langle a \rangle$ すべり系では $S_F = 0.43$ のとき $P_{\max} = 0.40$ 、錐面 $\langle c+a \rangle$ すべり系では $S_F = 0.47$ のとき $P_{\max} = 0.46$ である。このように活動可能すべり系の $P_{\max}$ 値は同程度であり、それゆえ各々の活動度は CRSS の高低によって決まると言えよう。

鈴木ら²⁶⁾は、高温の α -Mg 合金では底面 $\langle a \rangle$ すべり系だけでなく非底面 $\langle a \rangle$ すべり系も活動することを報告している。小池ら²⁷⁾は、高温の微細粒 Mg 合金では粒内全域で底面および非底面 $\langle a \rangle$ すべり系が活動するだけでなく、粒界すべりも活発化することを見出している。LPSO 合金については、萩原ら²⁸⁾が 673 K 以上になると底面 $\langle a \rangle$ すべり系だけでなく柱面 $\langle a \rangle$ すべり系も活動することを見出している。また、非底面 $\langle a \rangle$ すべり系の CRSS またはキンクバンド形成応力は、673 K 付近になると底面 $\langle a \rangle$ すべり系の CRSS の 5 倍程度にまで低下することを報告している^{29,30)}。以上から、二相合金に円錐形圧子を押し込んだとき、微細粒 α -Mg マトリックスでは底面および非底面 $\langle a \rangle$ すべり系の活動による粒内すべりだけでなく粒界すべりも生じ、LPSO 相では同様なすべり系の活動による粒内すべりが生じると考えられる。

4.3 二相合金クリープにおける複合強化

Fig. 4(a) に、二相合金、 α -Mg 合金、LPSO 合金における押し込み変位 u (試料表面から圧子先端までの距離) の時間変化を示す。以後、これを押し込みクリープ曲線という。ここではクリープに及ぼす α -Mg 粒径 d の影響を除くために、二相合金と α -Mg 合金では $d=3.9 \mu\text{m}$ の試料が用いられた。この図を見ると、 α -Mg 合金の u 値が常に最も大きく、LPSO 合金で最も小さい。二相合金の測定値はそれらの中間に位置している。各々において荷重 F のときの変位を u_i とすると、押し込み圧力は $p_i \propto F/u_i^2$ で表せる。これと圧子直下の代表点における相当応力 $\bar{\sigma}_i$ とは $\bar{\sigma}_i \equiv p_i/3$ の関係にあるので³¹⁾、押し込み試験においてもクリープ強度に関する複合則：

$$p = p_1 V_1 + \kappa p_2 V_2 \quad (12)$$

Fig. 4(a) Indentation creep curves (solid lines) of α -Mg alloy, LPSO alloy, and their two-phase alloy. The broken line curves are drawn using the mixing rule with a reinforcement efficiency of $\kappa=0.5$ or $\kappa=1.0$.

Fig. 3 Crystal orientation map in the longitudinal section immediately under the indentation mark.

Fig. 4(b) Indentation time change in indentation pressure, p , and indentation creep rate, $\dot{\epsilon}_{in}$, of the alloys. These curves become constant after a certain indentation time.

が成り立つとして、次式が導かれる。

$$u = \frac{u_1 u_2}{\sqrt{u_2^2 V_1 + \kappa u_1^2 V_2}} \quad (13)$$

図中の破線で描いた曲線は、上式で $\kappa=0.5$ または $\kappa=1.0$ としたときの u の時間変化を表す。二相合金 (α -Mg マトリックス + LPSO 相) の押し込みクリープ曲線は、 $t > 3.5$ ks になると破線で描いた 2 本の曲線の間にある。この実験事実は LPSO 相が α -Mg マトリックスの変形を抑制し、二相合金のクリープ強度は $\kappa=0.5 \sim 1.0$ で複合強化されることを示す。

Fig. 4(b) は、図(a)の押し込みクリープ曲線から得られた押し込みクリープ速度 $\dot{\epsilon}_{in(t)} = \dot{u}_i / u_i$ と押し込み圧力 p_i の時間変化を示す。 $\dot{\epsilon}_{in(t)}$ は負荷時間とともに一定値 $\dot{\epsilon}_{in(s)} \approx \lambda$ に近づき、それに応じて p_i も一定値 p_{si} に近づく。このとき圧子下では擬定常状態変形が生じることが知られている³¹⁾。二相合金と α -Mg 合金では $t > 2$ ks において $p_s = 31.8$ MPa, $p_{s1} = 22.4$ MPa となる。LPSO 合金では $t > 3.5$ ks において $p_{s2} = 77.6$ MPa となり、このときの変形応力は $\sigma_2 \approx p_{s2}/3 = 25.9$ MPa と見積られる。この値は一方凝固 LPSO 合金で底面 $\langle a \rangle$ すべり系が 673 K 付近で活動開始するときの変形応力 24.2 MPa にほぼ一致する²⁹⁾。この実験事実は、押し込みクリープの初期段階では高応力のため他のすべり系も活動する可能性があるが、定常状態変形になると主として底面 $\langle a \rangle$ すべり系が活動することを示唆している。

このときの強化効率 κ を式(12)から求めると 0.77 である。他の結果も含めると、 $T=673$ K, $\lambda = 1.5 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ /s において $\kappa = 0.82 \pm 0.07$ であった。一方向連続繊維強化材料の繊維方向では $\kappa = 1$ 、その垂直方向では $\kappa = 0$ 。不連続繊維のランダム分布では $\kappa = 0.2 \sim 0.4$ である³²⁾。これから分かるように、本実験で得られた κ 値はかなり高い水準にあり、LPSO 相は強化相として有効に機能していると言える。

4.4 二相合金のクリープ挙動に及ぼす α -Mg 粒径の影響

Fig. 5 に、二相合金で α -Mg 粒径が $d = 2.6 \mu\text{m}$, $3.0 \mu\text{m}$, $3.9 \mu\text{m}$ の押し込みクリープ曲線を示す。 $T = 586$ K のとき三本の押し込みクリープ曲線は重なっており、 d の影響は認められない。

Fig. 5 Indentation creep curves of the two-phase alloy. The creep behaviors are compared with the curves corresponding to changing α -Mg grain diameter and test temperature.

しかし、 $T = 600$ K では d が微細なほど押し込み変位は負荷時間とともに増加する。 $T = 673$ K になると、その差異はいつそう顕著になる。このように $T \geq 600$ K になると、 α -Mg 粒径が微細なほどクリープは容易になる。つまり、高温になると原子拡散が活発化するため、単位体積中に α -Mg 粒界面積の占める割合 ($\propto 1/d$) が増すほどクリープ強度は低下することになる。この実験事実は、二相合金のクリープ挙動に α -Mg マトリックスにおける粒界すべりが大きく関与することを示している。Mg 合金の粒界すべりによる超塑性挙動については、すでに報告されている³³⁾。

4.5 単相合金のクリープ解析

円錐形圧子を荷重 $F = F_0 \exp(2\lambda t)$ で試料表面に押し込んだとき、圧子直下では相当応力や相当塑性歪みの等高線パターンが自己相似性を保ちながら拡がっていく擬定常状態変形が生じる^{17,18)}。このとき単相合金では、押し込みクリープ速度 $\dot{\epsilon}_{in(s)} \approx \lambda$ 、押し込み圧力 p_{si} 、結晶粒径 d 、試験温度 T の間に次の構成方程式が成り立つ。

$$\dot{\epsilon}_{in(s)} = A_0 \left(\frac{p_{si}}{E_i} \right)^{n_i} \left(\frac{b}{d} \right)^{q_i} \exp \left(-\frac{Q_i}{RT} \right) \quad (14)$$

ここで A_0 は定数、 E_i はヤング率、 b はバーガース・ベクトルの大きさ、 q_i は粒径指数、他は前記の通りである。なお、引張クリープ試験における応力 σ_s と定常歪み速度 $\dot{\epsilon}_s$ との間に $p_{si} \propto \sigma_s$ および $\dot{\epsilon}_{in(s)} \propto \dot{\epsilon}_s$ が成り立つことが知られている³¹⁾。

Fig. 6 に、 α -Mg 合金 ($d = 3.9 \mu\text{m}$) における押し込みクリープ速度 $\dot{\epsilon}_{in(s)}$ と押し込み圧力をヤング率で規格化した p_{si}/E の両対数プロットを示す。ただしヤング率には、便宜上 Mg の各温度における E の値³⁴⁾ を用いた。実験点は温度ごとに一本の直線上に乗っており、各々の直線は互いに平行である。その勾配は応力指数 n_1 に対応し、この温度域では $n_1 = 2.4$ である。なお $d = 6.0 \mu\text{m}$, $8.2 \mu\text{m}$ の結果も含めると、 $n_1 = 2.4 \pm 0.1$ であった。Fig. 7 に、 α -Mg 合金 ($d = 3.9 \mu\text{m}$) における $\dot{\epsilon}_{in(s)} (E/p_{si})^{n_1}$ 値のアレニウスプロットを示す。この直線グラフの勾配から得られるクリープの活性化エネルギーは、 $Q_1 = 123$ kJ/mol である。この値は Mg の粒界拡散の活性化エネルギー $Q_{\text{boundary}} =$

92 kJ/mol より大きく¹⁹⁾, Mg 中の Zn 原子の拡散の活性化エネルギー $Q_{\text{solute}} = 120$ kJ/mol, Mg の自己拡散の活性化エネルギー $Q_{\text{self}} = 135$ kJ/mol に近い値である³⁵⁾. Fig. 8 は, α -Mg 合金の結晶粒径 ($d = 3.9 \mu\text{m}$, $6.0 \mu\text{m}$, $8.2 \mu\text{m}$) の逆数に対する $\dot{\epsilon}_{\text{in(s)}}(E/p_{\text{s}})^{n_1}$ 値の両対数プロットである. この直線グラフの勾配は粒径指数 q_1 に対応し, $q_1 = 1.9$ である.

上記の実験事実 ($n_1 = 2.4$, $Q_1 = 123$ kJ/mol, $q_1 = 1.9$) は, α -Mg 合金のクリープ速度が格子拡散支配による粒界すべり ($n_1 = 2$, $Q_1 \cong Q_{\text{self}}$, $q_1 = 2$)³⁶⁾ によってコントロールされることを示唆する. この結果は, 前節の二相合金のクリープ挙動

Fig. 6 Stress exponent for creep of the α -Mg alloy.

Fig. 7 Activation energy for creep of the α -Mg alloy.

Fig. 8 Grain diameter exponent for creep of the α -Mg alloy.

に及ぼす α -Mg 粒径の影響の解釈とも矛盾しない. α -Mg マトリックスにおいて粒界すべりが生じることで c 軸方向の歪み成分が補完され, LPSO 相との界面における連続性が維持されて適度に延性が保たれると考えられる.

LPSO 合金の押込みクリープ試験結果によれば³⁷⁾, $T = 623 \sim 673$ K, $\dot{\epsilon}_{\text{in(s)}} = 10^{-4} \sim 10^{-2}$ /s のとき, $n_2 = 5.5 \pm 0.7$, $Q_2 \cong 308 \pm 50$ kJ/mol であった. この実験事実は LPSO 合金のクリープ律速機構が転位上昇による回復律速 ($n_2 = 5$, $Q_2 \cong Q_{\text{self}}$) や, 溶質雰囲気を引きずるすべり律速 ($n_2 = 3$, $Q_2 \cong Q_{\text{solute}}$) では説明できないことを示唆する³⁶⁾. なお, この詳細については他所で報告する予定である.

4.6 二相合金のクリープ解析

Fig. 9 は二相合金における $\dot{\epsilon}_{\text{in(s)}}$ 対 p_s/E の両対数プロットである. 実験点は温度ごとに一本の曲線上に乗っており, これらを横方向に平行移動するとほぼ重なり合うことが分かる. この曲線の接線勾配は応力指数 n に相当し, 押込みクリープ速度 $\dot{\epsilon}_{\text{in(s)}}$ が $1.5 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ /s に減少すると n 値は $3.0 \sim 4.5$ に増大している. Fig. 10 は二相合金における $\dot{\epsilon}_{\text{in(s)}}(E/p_s)^n$ 値のアレニウスプロットである. 実験点は $\dot{\epsilon}_{\text{in(s)}}$ ごとに一本の直線上に乗っている. $\dot{\epsilon}_{\text{in(s)}}$ が減少するにつれて, この直線勾

Fig. 9 Both logarithmic plots of indentation creep rate and normalized indentation pressure on the two-phase alloy. Creep data lies on one curve at each temperature, whose tangential slope corresponds to the stress exponent for creep.

Fig. 10 Activation energy for creep of the two-phase alloy.

配から得られるクリープの活性化エネルギーは $Q = 163 \sim 207$ kJ/mol に増大している。これらの実験事実は、二相合金のクリープ特性値 n と Q は温度の影響をほとんど受けないが、変形速度が遅くなるにつれて LPSO 相の当該値 ($n_2 = 5.5$, $Q_2 \cong 308$ kJ/mol) に近い値をとることを明示している。

クリープの応力指数や活性化エネルギーが変形速度によって変化することは、従来の純金属や単相合金に関するクリープ理論では説明できない。以下では、このようなクリープ挙動が生じるメカニズムについて検討する。

Fig. 11 は、二相合金、 α -Mg 合金、LPSO 合金における $\dot{\epsilon}_{in(s)}$ 対 p_{si}/E の両対数プロットである。 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) はそれらの中間に位置している。各単相合金の実験点が乗る二本の直線グラフで、図中に水平線で模式的に示すように

$$\dot{\epsilon}_{in(s1)} = \dot{\epsilon}_{in(s2)} = \dot{\epsilon}_{in(s)} = \lambda \quad (\text{一定}) \quad (15)$$

として p_{s1} と p_{s2} の値を求め、式(12)から算出した $\dot{\epsilon}_{in(s)}$ 対 p_s/E の関係を太い曲線で表す。このとき、 $\kappa = 0.82$ とした。二相合金の実験点 (○印) は、この曲線の上に首尾よく乗ることが示される。この実験事実は、二相合金の構成相とそれに当たる各単相合金のクリープ挙動は同等と見なせること、また二相合金では式(12)と式(15)が近似的に成り立つことを示唆する。

式(12)から、二相合金における複合強化度 $\chi = p_s/p_{s1}$ は次式で与えられる。

$$\chi = V_1 + \kappa V_2 / \alpha \quad (16)$$

上の図から得られたクリープ強度比 $\alpha = p_{s1}/p_{s2} = 2.1 \lambda^{0.23}$ を用いて複合強化度を計算すると、 $\lambda = 10^{-2}/s$ では $\chi = 1.03$ 、 $\lambda = 10^{-3}/s$ では $\chi = 1.23$ 、 $\lambda = 10^{-4}/s$ では $\chi = 1.56$ となる。この実験事実は、二相合金のクリープ強度は変形速度が遅いときほど高くなることを示している。

ところで、二相合金のクリープ特性値 n と Q は α を通じて温度にも依存することが予想される。しかし、前節においてこれらが温度の影響を受けないように見えたのは何故か。式(7)に $T = 673K$ における $\alpha = 2.1 \lambda^{0.23}$ などを適用することにより $\alpha = 4.91 \lambda^{0.23} \exp(-4.75 \text{ kJ}/RT)$ を得る。これから試算する

Fig. 11 Log-log plots of the experimental data of α -Mg alloy, LPSO alloy, and their two-phase alloy. Creep data of the two-phase alloy lie on a thick curve, which is graphically obtained by applying the mixing rule and the isostrain-rate situation to the straight lines.

と、 $\lambda = 10^{-4} \sim 10^{-2}/s$ のとき $T = 637 \pm 37K$ の温度範囲で変化させても、 n 値と Q 値は 1 % 程度しか増減しないことが分かる。

Fig. 12 に、二相合金における押込みクリープ速度に対する応力指数 n と活性化エネルギー Q の関係を示す。図中に描かれた逆 S 字状の曲線は、本論文で導かれた式(6)および式(10)に実験値： $n_1 = 2.4$, $Q_1 = 123$ kJ/mol, $n_2 = 5.5$, $Q_2 = 308$ kJ/mol, $\alpha = 2.1 \lambda^{0.23}$, $\kappa = 0.82$ を代入して得られたものである。式(10)において仮に $Q_1 = n_1$, $Q_2 = n_2$ と置くと、式(6)に一致する。つまり、この図のように両方の縦軸目盛りを揃えることで、二相合金のクリープ特性値 n と Q の変形速度に対する変化は一本の曲線によって表せることになる。この曲線の値域は、二相合金の構成相のクリープ特性値の中間 ($n_1 \sim n_2$, $Q_1 \sim Q_2$) をとることが分かる。図中に、二相合金の実験で得られた n 値 (○印) と Q 値 (□印) をプロットする。べき乗則クリープ域に相当する太い曲線部分は、それぞれの実験点によく対応している。これらは変曲点付近 ($\dot{\epsilon}_{in(s)} \cong 1.4 \times 10^{-4}/s$) にあるため、変形速度の増減によって大きく変化することが示されている。

次に、二相合金の特性値が変形速度に応じて変化することの物理的な意味を考えてみよう。クリープ強度の複合則は $p_s = (\alpha V_1 + \kappa V_2) p_{s2}$ と書き直せる。 κ 値はべき乗則クリープ域ではほぼ一定と見なせる³⁸⁾。また式(7)から、 α 値は $n_1 = 2.4$, $n_2 = 5.5$ のとき変形速度が遅くなるにつれて急激に低下することになる。したがって変形速度が極めて遅いとき、LPSO 相の実効体積分率 κV_2 は α -Mg マトリックスの当該値 αV_1 よりも大きくなるため $p_s \cong \kappa V_2 p_{s2}$ となり、二相合金には LPSO 相のクリープ特性が表れるようになる。一方、変形速度が極めて速い場合は $\alpha V_1 \gg \kappa V_2$ となるため $p_s \cong V_1 p_{s1}$ となり、二相合金には α -Mg マトリックスのクリープ特性が表れるようになる。このように、二相合金のクリープ特性値が変形速度によって変化するのは、クリープ強度比 α が変形速度によって変化し、強化相が担う荷重の大きさが増減するためである。当然、構成相のクリープ特性が全く同じなら $\alpha = 1$ であるため、このようなことは起こり得ない。

Fig. 13 に二相組織の FE 解析結果を示す³⁸⁾。この FE モデルではマトリックス中に 2 個の強化相 (長さ l , 横幅 w , 厚さ

Fig. 12 Change in creep characteristics of the two-phase alloy due to indentation creep rate. The experimental results tend to almost agree with the theoretical thick curve.

Fig. 13 FE analysis results for the two-phase structure. The regions within the two rectangles represent the reinforcing phase. The contour lines represent equivalent plastic strain, $\bar{\epsilon}$, in each phase at a tensile strain of 0.08. It should be noted that the so-called bridging phenomenon occurs between the reinforcing phases in Figure(c).

1の直方体)が間隔 S だけ離れ、一部が長さ L だけ隣り合うように並列している。マトリックスと強化相の界面は完全結合とする。この図は $L=0.95l$, $S=0.13w$ の場合であり、変形速度 $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \sim 10^{-3}/s$ で塑性歪み $\epsilon = 0.08$ まで引張ったときの相当塑性歪み $\bar{\epsilon}$ の等高線パターンを示す。(a)ではマトリックスの相当塑性歪み速度 $\dot{\bar{\epsilon}}_1$ が $\dot{\epsilon} = 10^{-5}/s$ とほぼ同じため、この領域では $\bar{\epsilon} \approx 0.08$ (赤の部分)となる。一方、強化相に生じる相当応力は $\kappa\sigma_2$ であり、相当塑性歪み速度は $\dot{\bar{\epsilon}}_2 = \dot{\epsilon}\kappa^{n_2}$ (ただし、 $n_2=5.5$, $\kappa < 1$) である。このとき $\dot{\bar{\epsilon}}_2 < \dot{\epsilon}$ のため、強化相では $\bar{\epsilon} < 0.08$ (緑と青の部分)となる。(c)では $\kappa \approx 1.0$ であり、 $\dot{\bar{\epsilon}}_1 \approx \dot{\bar{\epsilon}}_2 \approx \dot{\epsilon}$ となるため、全域において $\bar{\epsilon} \approx 0.08$ (赤と黄の部分)となる。このときは等歪み速度状態が成り立つことになる。二つの強化相の狭間にあるマトリックスの変形は著しく抑制されて、強化相同士が連結したように見えるブリッジングが発現している。変形速度がさらに速くなると、この現象は消失する。強化相の形状に不連続性を低減するような効果があると、変形速度の広い範囲でブリッジングが発現し、高い強化効率 κ が得られることになるであろう。実際、二相合金では少し振れた筋状の LPSO 相が α -Mg 粒数個分の狭い間隔で並列しており、そのため $\kappa = 0.82 \pm 0.07$ という高い値が得られたと推定される。これらの知見は、実用的な延性二相合金のクリープ挙動を理解する上で役立つものと思われる。

5. 結 言

LPSO 相を含む延性二相 Mg 合金のクリープ機構を解明するために、二相合金のクリープ特性値に関する理論式を導出し、押込みクリープ試験を実施し、FE シミュレーションを行った。主な結果は、次の通りである。

(1) 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 $\langle a \rangle$ すべり系が活動する。

(2) 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。この値から、二相合金のクリープ強度に及ぼす

LPSO 相の寄与の程度を推定することができる。

(3) 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。

(4) 二相合金における強化効率 κ 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。

(5) 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。

本研究は、JSPS 科研費新学術領域 (JP23109008) および基盤研究 C (JP16K06707) の助成を受けて実施された。実験は大学院生の竹田大介君と渡邊貴久君によって、また FE 解析は齋藤康平君によって行われた。ここに特記して深甚なる謝意を表す。

文 献

- 1) B. L. Mordike and T. Ebert: Mater. Sci. Eng. **A302**(2001) 37-45.
- 2) M. K. Kulekci: Int. J. Adv. Manuf. Technol. **39**(2008) 851-865.
- 3) S. Kamado: J. JILM **60**(2010) 100-105.
- 4) W. J. Joost and P. E. Krajewski: Scr. Mater. **128**(2017) 107-112.
- 5) S. R. Agnew and J. F. Nie: Scr. Mater. **63**(2010) 671-673.
- 6) Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans. **42**(2001) 1172-1176.
- 7) S. Yoshimoto, M. Yamasaki and Y. Kawamura: Mater. Trans. **47**(2006) 959-965.
- 8) E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi and A. Inoue: Acta Mater. **50**(2002) 3845-3857.
- 9) Y. Kawamura: Materia Japan **54**(2015) 44-49.
- 10) S. Ankem, H. Margolin, C. A. Greene, B. W. Neuberger and P. G. Oberson: Prog. Mater. Sci. **51**(2006) 632-709.
- 11) K. S. Ravichandran and V. Seetharaman: Acta Metall. **41**(1993) 3351-3361.
- 12) S. Goto and M. McLean: Acta Metall. **39**(1991) 165-177.
- 13) K. Kawabata, E. Sato and K. Kuribayashi: Acta Mater. **51**(2003) 1909-1922.
- 14) E. Sato, K. Kawabata, K. Kitazono and K. Kuribayashi: Mater. Trans. **45**(2004) 2295-2303.
- 15) T. Itoi, T. Seimiya, Y. Kawamura and M. Hirohashi: Scr. Mater. **51**(2004) 104-111.
- 16) M. Fujiwara: J. JILM **52**(2002) 282-290.
- 17) H. Takagi, M. Dao and M. Fujiwara: Acta Mech. Solida Sinica **21**(2008) 283-288.
- 18) H. Takagi, M. Dao and M. Fujiwara: Int. J. Modern Phys. **B24**(2010) 227-237.
- 19) H. J. Frost and M. F. Ashby: *Deformation-Mechanism Maps*, (Pergamon Press, Oxford, England, 1982) pp. 43-49.
- 20) K. Maruyama: Bull. Japan Inst. Metals **20**(1981) 106-115.
- 21) D. Takeda, H. Takagi, M. Fujiwara, K. Higashida and Y. Kawamura: Collected Abstracts of the 2010 Spring Meeting of the Japan Inst. Metals(2010) p. 264.
- 22) F. W. Daniels and C. G. Dunn: Trans. Am. Soc. Metals **41**(1949) 419-442.
- 23) C. A. Brookes, J. B. O'Neill and B. A. W. Redfern: Proc. Roy. Soc. London **A322**(1971) 73-88.
- 24) K. Nakano, H. Matsubara and T. Imura: J. Japan Inst. Metals **41**(1977) 38-44.
- 25) M. Fukuchi and K. Watanabe: J. Japan Inst. Metals **46**(1982) 12-16.
- 26) M. Suzuki, T. Kimura, J. Koike and K. Maruyama: Mater. Sci. Eng. **A387-389**(2004) 706-709.
- 27) J. Koike, R. Ohyama, T. Kobayashi, M. Suzuki and K. Maruyama: Mater. Trans. **44**(2003) 445-451.
- 28) K. Hagihara, Y. Fukusumi, M. Yamasaki, T. Nakano and Y. Kawamura: Mater. Trans. **54**(2013) 693-697.
- 29) K. Hagihara, N. Yokotani and Y. Umakoshi: Intermetallics **18**

- (2010) 267-276.
- 30) K. Hagihara, M. Yamasaki, M. Honnami, H. Izuno, M. Tane, T. Nakano and Y. Kawamura: *Philos. Mag.* **95**(2015) 132-157.
- 31) H. Takagi, M. Dao and M. Fujiwara: *Mater. Trans.* **55**(2014) 275-286.
- 32) W. D. Callister, Jr.: *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, (John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA, 2005) p. 643.
- 33) H. Watanabe, T. Mukai and K. Higashi: *Kinzoku* **71**(2001) 502-508.
- 34) S. S. Vagarali and T. G. Langdon: *Acta Metall.* **29**(1981) 1969-1982.
- 35) W. F. Gale and T. C. Totemeier: *Smithells Metals Reference Book*, (Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, GB, 2004) pp. 10-13 and pp. 13-23.
- 36) K. Maruyama and H. Nakashima: *Koonkyodo no Zairyokagaku*, (Uchida Rokakuho, Tokyo, Japan, 1997) p. 94.
- 37) H. Takagi and M. Fujiwara: Abstracts of Int. Sym. on LPSO Structure and Its Related Mater. 2016, (Kyoto, Japan, 2016) p. 40.
- 38) K. Saito, M. Fujiwara, H. Takagi and K. Shirai: *Proc. JSPE Semestrial Meeting 2015S*, (2015) pp. 873-874.