粗大結晶粒から成る Mg–Al 固溶体における超塑性的挙動

伊藤 勉^{*1} 佐伯潤也^{*2} 大塚正久

芝浦工業大学工学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 2 (2003), pp. 85–92
© 2003 The Japan Institute of Metals

Superplastic-Like Behavior in Coarse Grained Mg–Al Solid Solutions

Tsutomu Ito^{*1}, Junya Saeki^{*2} and Masahisa Otsuka

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology, Tokyo 108–8548

The high temperature ductility of coarse grained Mg–2.7 mol%Al and Mg–4.5 mol%Al alloys has been investigated. Both alloys showed superplastic-like elongation over 250% at 723 K. The superplastic-like deformation is rate controlled by solute drag of dislocations which often governs the creep of what is called *Class I solid solution alloys*. As for the ductility in solute drag creep, the number of slip systems is essential. The number of slip systems in magnesium alloy is only three at room temperature. However, superplastic-like behavior appears at high temperature, since non-basal slip is activated. Superplastic-like elongation observed in Mg–Al alloys is thus comparable to that observed in both Al–Mg and Al–Cu alloys.

(Received August 26, 2002; Accepted December 13, 2002)

Keywords: magnesium–aluminum alloy, *Class I solid solution*, coarse grain, hexagonal close packed (hcp) structure, solute drag creep, superplastic-like behavior, slip system

1. 緒 言

近年、資源採取、製造、廃棄に至るまでの製品のライフサイクルにおいて、製品が環境に及ぼす各種の負荷に対する定量的評価法として LCA (Life Cycle Assessment) が注目され始めている。これは有限な資源である材料の効率的利用のため、リサイクルの重要性、そして環境問題への積極的な取り組みの現われであると考えられる。また、省エネルギーの観点から輸送機器の軽量化も重要とされている。

軽量化を達成するための切り札としてマグネシウム合金が注目されている。マグネシウムの密度 (1.74 Mg/m³) は、アルミニウムの約 2/3、鉄の約 1/4 で、実用金属中最小であるため輸送機器のエネルギー効率の向上に有効である。その他、比強度、比耐力、振動吸収性、放熱性、寸法安定性、電磁遮蔽性、切削性にも優れる特性も兼ね備えている¹⁾。また、融点が低くリサイクルに要する溶融エネルギーが少なくすむため、リサイクルに係る省エネルギーにも大きく貢献する²⁾。さらに、海水からほぼ無尽蔵に採取可能である²⁾とともに、地殻表層部での存在比質量は 1.93 mass% (クラーク数が 8 位) と資源的にも豊富である¹⁾ことから、低環境負

荷型の軽量高強度材料としても関心が高まっている。

しかし、マグネシウムは強度、耐食性、塑性加工性などの面で鉄やアルミニウムに及ばないこと、また価格が比較的高価なことから使用範囲が限られていた。ただし、比剛性で比較すると Mg は Al, Ni, Fe, Ti とほぼ同程度である。また、耐食性を腐食速度で評価すると、Fe, Cu, Ni 量に非常に敏感であり、これらの元素の混入を防ぐことで腐食速度が低下することが報告されている³⁾。従って、マグネシウムの需要拡大に先立ってこれら諸問題の改善策はあるものと考えられる。

ここで、問題となるのがマグネシウムの塑性加工性である。マグネシウムは最密六方晶構造を有するため、室温での活動すべり系は 3 つに限定される。これが、室温でのマグネシウムの塑性加工能を抑制し、成形を鋳造に頼らざるを得ない理由である。

塑性加工性の改善策としては超塑性成形を含む熱間成形が考えられる。事実、マグネシウム合金の圧延や押出しは熱間で行われる。Reed–Hill ら^{4,5)}によると、この理由は高温での非底面すべりの活性化にあると考えられる。

最近のマグネシウム合金での微細結晶粒超塑性の報告例としては、AZ 系 (Mg–Al 系) 合金に限るとせん断加工 (ECAP) 法により製造された材料^{6–8)}、熱間圧延または押出し材^{9–11)}、粉末冶金法により製造された材料^{12–15)}、機械加工時に排出される切削粉を固化成形した材料^{16,17)}、複合材料^{18–20)}と多数の報告例がある。ただし、方法によっては広い板面積の確保が困難であり、バルク体の成形方法の確立が必要となる。

^{*1} 芝浦工業大学大学院生 (Graduate Student, Shibaura Institute of Technology)

^{*2} 芝浦工業大学大学院生、現在：富士重工業株 (Graduate Student, Shibaura Institute of Technology, Present address: Fuji Heavy Industries LTD.)

他方、上述した粒界すべりを主たる変形機構とする微細結晶粒超塑性とは別に、粗大粒あるいは単結晶合金において超塑性的挙動が最近報告された²¹⁻²⁴⁾。これは、従来の微細結晶粒超塑性材料のように結晶粒微細化工程を経なくとも超塑性的伸びが得られることを意味し、工学的にも大きな意義がある。

粗大粒材料でも超塑性的挙動が現われるのは、いわゆる溶質原子と溶媒原子の寸法が大きく食違う置換型固溶体であると考えられている。この超塑性的変形を支配しているのは Cottrell-Jaswon²⁵⁾ により提案された刃状転位と溶質原子との弾性的相互作用に起因する溶質雰囲気引きずり運動 (solute drag) と考えられる。その速度式は次式^{26,27)}で表される。

$$\dot{\epsilon} = \frac{A}{e^2 c} \left(\frac{kT}{Eb^3} \right)^2 \left(\frac{D_{\text{sol}} E b}{kT} \right) \left(\frac{\sigma}{E} \right)^3 \quad (1)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、 A は材料定数、 e はミスフィットパラメータ、 c は溶質濃度、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 E はヤング率、 b はバーガースベクトルの大きさ、 σ は応力である。これから明らかなように solute drag クリープのひずみ速度は結晶粒径 (d) の影響を受けない。また、ひずみ速度は応力の 3 乗 (応力指数 $n \approx 3$) に比例する。Sherby ら²⁸⁾ は特にこの応力指数が 3~3.5 となる合金を Class I 合金、応力指数が 4~7 となる合金を Class II 合金と定義している。他方、Langdon²⁹⁾ も同様に応力指数がおよそ 3 になる合金を合金型の意味で Class A、応力指数が 5~7 となるものを純金属型の意味で Class M と定義している。本報では Sherby らに従うこととする。

ひずみ速度感受性指数 m ($m = 1/n$) の増加とともに伸びも向上する³⁰⁾ ことから、Class I 合金 ($n \approx 3-3.5$) の超塑性的伸びは微細結晶粒超塑性 ($n = 2$) の伸びには及ばないと考えられる。しかし、実際の超塑性成形で必要とされる均一伸びは、多くの場合 200% までであり、Class I 合金でも十分であると考えられる。

本研究ではミスフィット因子が 0.11 と大きく、比較的固溶限の大きい (最大固溶限約 11 mol%) Mg-Al 合金を選定した。上述のようにミスフィット因子の大きな固溶体の高温変形では solute drag クリープつまり転位のすべり運動が律速過程となるため活動すべり系の数が延性を大きく左右する可能性がある。マグネシウムのすべり系は室温では 3 に限定されるが、高温では非底面すべりが可能となる性質を利用すればマグネシウム合金でも超塑性的挙動を示すことを確認した。本報では、Mg-Al 合金の超塑性的挙動の特徴を現象論的に述べる。

2. 実験方法

供試材は Mg-2.7 mol% Al 合金と Mg-4.5 mol% Al 合金の熱間押出し材である。カント発光分析による元素分析結果を Table 1 に示す。純度 99.9% の Mg 地金と純度 99.99% の Al 地金を秤量後、マグネシウムの酸化防止として $\text{SF}_6 + \text{CO}_2$ 混合ガス (混合比 1 : 1) を坩堝内に流入させながら溶解、鋳造を行った。得られた鋳塊 ($\phi 40 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$) を温度 673 K、時間 86.4 ks で均質化処理し、 $\phi 35 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ に面削

Table 1 Chemical composition of alloys studied.

Alloy code	(mol%)					
	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Mg
Mg-2.7 mol% Al	2.71	0.006	0.002	0.021	0.002	bal.
Mg-4.5 mol% Al	4.45	0.004	0.003	0.018	0.002	bal.

した。その後、コンテナ温度 693 K、押出し速度 5 mm/min で熱間押出し (押出し比 25 : 1) を行い $\phi 7 \text{ mm}$ の丸棒を得た。この丸棒から全長 45 mm、ゲージ部 $\phi 3.5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の引張試験片を作製し、温度 773 K、時間 3.6 ks で最終焼鈍を行った。

高温引張試験にはインストロン型引張試験機を用いた。試験条件は、大気中、温度範囲 423~523 K、初期ひずみ速度範囲 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。どの試験温度も組織的に単相状態である。あらかじめ試験片表面を後述の方法で鏡面とし、試験温度に予熱した電気炉中に試験片を入れ、治具に固定し、昇温速度およそ 3 K/min で昇温し、試験温度に達したことを確認してから所定の初期ひずみ速度において試験を行った。

組織観察には、エメリー紙で粗研磨したのちバフ研磨 (DP 粒度 : 3 μm , 1 μm) または電解研磨 (電解研磨液 ; リン酸アルコール溶液 : 溶積比 ; リン酸 : エタノール = 37.5 : 62.5, 電解研磨条件 : 298 K, 電圧 4 V, 時間 4~7 min) により鏡面とした後、腐食液として溶積比 ; 6% ピクリン酸アルコール溶液 : 酢酸 : 蒸留水 = 7 : 1 : 1 を使い、およそ 10 s 腐食した後、メチルアルコールで洗浄し光学顕微鏡を用いた。

ここで、Fig. 1 に横断面の初期組織写真を示す。いずれの面でも同様に真の粒径³¹⁾は、Mg-2.7 mol% Al 合金では 157 μm 、Mg-4.5 mol% Al 合金では 137 μm の等軸かつ粗大粒組織を有している。

3. 実験結果

3.1 応力-ひずみ曲線

Fig. 2 に両合金とも最高破断伸びを示した温度 723 K における真応力-真ひずみ曲線を示す。(a) は Mg-2.7 mol% Al 合金、(b) は Mg-4.5 mol% Al 合金である。両合金とも低ひずみ速度ほど伸びが増加する傾向を示し、Mg-2.7 mol% Al 合金ではひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ そして Mg-4.5 mol% Al 合金では $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ において真ひずみでおよそ 130% の最高破断伸びを示す。ただし、最高破断伸びを示したひずみ速度以下では両合金とも伸びが減少する傾向を示している。

また、両合金とも変形曲線形状は緩やかに応力が低下する加工軟化型の曲線形状を示している³²⁾。特に、伸びが 100% 以上を示す変形条件ではほぼどの応力-ひずみ曲線上にも変形初期にわずかな高温降伏現象^{33,34)}が生じている。この特徴は前報²²⁾の Al-Mg 合金と一致する結果である。

3.2 破断伸びと初期ひずみ速度の関係

Fig. 3 に破断伸びと初期ひずみ速度の関係を示す。(a) は Mg-2.7 mol% Al 合金、(b) は Mg-4.5 mol% Al 合金であ

Fig. 1 Microstructure of undeformed samples for (a) Mg-2.7 mol%Al alloy and (b) Mg-4.5 mol%Al alloy.

Fig. 2 True stress-true strain curves for (a) Mg-2.7 mol%Al alloy and (b) Mg-4.5 mol%Al alloy at 723 K.

る。両合金とも温度 623 K と 673 K ではどのひずみ速度でも伸びは 200%に満たない。他方、温度 723 K では両合金ともひずみ速度範囲 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ において 200%以上の超塑性的伸びを示している。各合金における最高破断伸びは Mg-2.7 mol%Al 合金ではひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で 268%, Mg-4.5 mol%Al 合金ではひずみ速度 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で 285%である。

最高破断伸びは溶質濃度が多いほどわずかではあるが向上する傾向を示し、また、最大破断伸びを示すひずみ速度は溶質濃度が多いほど低ひずみ速度側で現われる傾向がある。

3.3 初期ひずみ速度と規格化応力の関係

Fig. 4 に初期ひずみ速度と引張強さ(σ_{TS})を純マグネシウムのヤング率(E)で規格化(σ_{TS}/E)した関係を示す。(a)は Mg-2.7 mol%Al 合金、(b)は Mg-4.5 mol%Al 合金である。ここで、ヤング率は純マグネシウムの剛性率(G)の実験式³⁵⁾を式(3)³⁶⁾で表される変換式から得られる式(4)より各温度でのヤング率を求めた。

Fig. 3 Elongation to fracture as a function of initial strain rate for (a) Mg-2.7 mol%Al alloy and (b) Mg-4.5 mol%Al alloy.

$$G(\text{MPa}) = 1.9 \times 10^4 - 8.6 \times T \quad (2)$$

$$E(\text{MPa}) = 2G(1 + \nu) \quad (3)$$

$$E(\text{MPa}) = 5.2 \times 10^4 - 23 \times T \quad (4)$$

ここで、 ν はポアソン比で今の場合 0.34 を用いた。

図より、両合金とも高温変形特有の高温・低ひずみ速度ほど応力が小さくなる傾向を示している。曲線の傾きより応力指数を求めると、両合金ともに温度 723 K ではひずみ速度 1

Fig. 4 Initial strain rate as a function of normalized tensile strength for (a) Mg-2.7 mol%Al alloy and (b) Mg-4.5 mol%Al alloy.

$\times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の範囲で Class I 合金特有の応力指数 $n=3$ を示している。それ以上のひずみ速度では Class II 合金の応力指数 $n=5$ を示す。他方、温度 623 K と 673 K では両合金とも同様の傾向を示し、ひずみ速度 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の範囲では $n=3$ 、それ以上のひずみ速度では $n \geq 5$ を示している。ここで、応力指数が Class I 型の $n=3$ から Class II 型の $n \geq 5$ へ遷移するのは、刃状転位が溶質雰囲気から離脱するいわゆる breakaway²⁵⁾ が生じたためと考えられる。

また、Class I 型の応力指数を示す変形条件と Fig. 3 の破断伸びを比較すると、Class I 領域での伸びが Class II 領域より優れていることが分かる。ただし、Class I 領域にも関わらず、伸びが減少する変形条件が存在する。微細結晶粒超塑性において粒界すべりを示す $n=2$ の条件での伸びは変形条件によらずほぼ一定の値を示すことが知られている³⁷⁾。従って、この現象は Class I 合金の超塑性的挙動に特有の現象と考えられるが、原因は今のところ明らかではない。

いずれにしても、Class I 合金での超塑性的伸びは Class I 挙動つまり応力指数が 3 となる変形条件で生じる。

3.4 変形の活性化エネルギー

変形の活性化エネルギーを得るため、Fig. 5 にアーレニウ

Fig. 5 Arrhenius plots of normalized stress vs. reciprocal absolute temperature for Mg-Al alloys.

スプロットを示す。実験点が少ないため超塑性的伸びが得られる条件でのクロスカットは困難であるが、変形の活性化エネルギーは一定のひずみ速度でクロスカットしアーレニウスプロットを行った場合、次式から算出可能である。

$$Q = nR \frac{\partial \ln(\sigma/E)}{\partial (1/T)} \quad (5)$$

ここで、 Q は変形の活性化エネルギー、 n は応力指数、 R は気体定数、 σ/E は規格化応力、 T は絶対温度である。Fig. 4 より両合金ともひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 以下ではどの温度でも応力指数は約 3 であることから、一定のひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ および $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ においてクロスカットしプロットしたところ、温度範囲により変形の活性化エネルギーに違いが見られる。式(5)より $n=3$ として変形の活性化エネルギーを求めると、673～723 K の温度範囲では Mg-2.7 mol%Al 合金では平均値 152 kJ/mol、Mg-4.5 mol%Al 合金では平均値 143 kJ/mol となる。この値は、Mg 中の Al の相互拡散の活性化エネルギーの文献値³⁸⁾ 145 kJ/mol とほぼ一致している。

他方、623～673 K の温度範囲では、応力指数から判断して、変形は果乗則クリープに支配されていると考えられることから、式(5)に $n=5$ を用いて変形の活性化エネルギーを算出すると、Mg-2.7 mol%Al 合金で平均値 111 kJ/mol、Mg-4.5 mol%Al 合金で平均値 128 kJ/mol となり、Mg の自己拡散の活性化エネルギーの文献値³⁹⁾ 135 kJ/mol に近い。

従って、高温・低ひずみ速度域での高延性は solute drag クリープに由来すると考えられる。ただし、活性化エネルギーに関してより立ち入った議論をするには、今後、実験点を追加してより正確な値を得ることが必要である。

4. 考 察

4.1 延性と変形機構の関係

本合金での巨大伸びは溶質雰囲気引きずり運動に律速された超塑性的挙動であると考えられる。溶質雰囲気引きずり運動の速度式(1)は次のように書換えが可能である。

$$(e^2c) \left(\frac{Eb^3}{kT} \right)^2 \left(\frac{\dot{\epsilon} kT}{D_{sol} Eb} \right) = A \left(\frac{\sigma}{E} \right)^3 \quad (6)$$

式(6)は温度補償したひずみ速度(e^2c) (Eb^3/kT)² ($\dot{\epsilon} kT/D_{sol}Eb$)と規格化応力の両対数関係が濃度, 温度, ひずみ速度によらず傾き3の直線に乗ることを意味している。本実験データに対し同様のプロットを行った結果を Fig. 6 に示す。なお, 応力は引張強さ(σ_{TS}), 相互拡散係数は次式³⁸⁾を用いている。

$$D_{sol}(\text{m}^2/\text{s}) = 1.2 \times 10^{-3} \exp(-143000/RT) \quad (7)$$

図より濃度および変形条件によらずほぼ1本のマスター曲線に乗ることが分かる。曲線の傾きから応力指数を求めると $\sigma_{TS}/E \leq 5 \times 10^{-4}$ では Class I 型の $n=3$ となる。他方, $\sigma_{TS}/E \geq 5 \times 10^{-4}$ では Class II 型の $n \geq 5$ となる。この応力指数の遷移は breakaway に対応するものと考えられる。

ここで, 本合金の変形機構をいわゆる変形機構領域図に基づいて検討する。作図には6つの変形機構(Coble クリープ⁴⁰⁾, Nabarro-Herring クリープ⁴⁰⁾, Harper-Dorn クリープ⁴¹⁾, 粒界すべり³⁷⁾, solute drag クリープ⁴²⁾, 累乗則クリープ⁴³⁾を仮定し Table 2 に示す速度式を用いた。各機構は互いに独立であるとした。また, せん断ひずみ速度($\dot{\gamma}$), せん断応力(τ), 剛性率(G)の引張ひずみ速度($\dot{\epsilon}$), 引張応力(σ), ヤング率(E)への変換には, それぞれ $\dot{\gamma} = \sqrt{3}\dot{\epsilon}$, $\sigma = \sqrt{3}\tau$, $G = E/2.68$ を用いた。なお, 粒界すべりの速度式に関しては, 粒径(d)と拡散係数(D)を考慮した速度式に変換している。

Fig. 6 Temperature compensated strain rate as a function of normalized tensile strength for Mg-Al alloys.

Fig. 7 に Mg-4.5 mol% Al 合金の作図結果を示す。(a)は相対温度 $0.8T_m$ ⁴⁵⁾ (T_m は固相線温度), (b)は相対温度 $0.6T_m$ の場合である。縦軸はバーガースベクトルの大きさを規格化した結晶粒径(d/b)の対数, 横軸は弾性率で規格化した応力(σ/E)の対数である。細線は等ひずみ速度線を表す。Fig. 7(a)のように温度 $0.8T_m$ ⁴⁵⁾ の場合, 6つの機構は互いに直線で別けられる。また, 溶質濃度(c)に依存するのは solute drag クリープのみであるから, solute drag クリープと

Table 2 Constitutive equations used for constructing Fig. 7.

Mechanism	Equation	Reference
Coble creep (grain boundary diffusion controlled)	$\dot{\epsilon} = 66.8 (D_{gb} Eb / kT) (b/d)^3 (\sigma/E)$	40)
Nabarro-Herring creep (lattice diffusion controlled)	$\dot{\epsilon} = 28 (D_L Eb / kT) (b/d)^2 (\sigma/E)$	40)
Harper-Dorn creep (lattice diffusion controlled)	$\dot{\epsilon} = 1.5 \times 10^{-10} (D_L Eb / kT) (\sigma/E)$	41)
Grain boundary sliding (lattice diffusion controlled)	$\dot{\epsilon} = 1.5 \times 10^7 (D_L Eb / kT) (b/d)^2 (\sigma/E)^2$	37)
Power law creep (solute drag creep) (interdiffusion controlled)	$\dot{\epsilon} = 0.9 (D_{sol} Eb / kT) (\sigma/E)^3$	42)
Power law creep (lattice diffusion controlled)	$\dot{\epsilon} = 4.4 \times 10^7 (D_L Eb / kT) (\sigma/E)^5$	43)

$$E(\text{MPa}) = (5.2 \times 10^4) - 23T; D_L(\text{m}^2/\text{s}) = (1.0 \times 10^{-4}) \exp(-135000/RT); D_{sol}(\text{m}^2/\text{s}) = (1.2 \times 10^{-3}) \exp(-143000/RT); D_{gb}(\text{m}^2/\text{s}) = (7.8 \times 10^{-3}) \exp(-92000/RT)$$

Fig. 7 Deformation mechanism maps for Mg-4.5 mol% Al alloys at (a) $0.8T_m$ and (b) $0.6T_m$.

Harper-Dorn クリープ, 累乗則クリープ, 粒界すべりとの境界は厳密に言えば濃度に依存して横軸方向に平行移動する. しかし, その移動量は例えば, solute drag クリープと累乗則クリープの境界についてみると本研究の濃度範囲 ($c = 0.027 \sim 0.045$) では Mg-4.5 mol% Al 合金を基準とすれば -25% に留まる⁴⁴⁾. いいかえれば, solute drag クリープと他の境界は溶質濃度が変わってもほとんど移動しない. 仮に, Fig. 7 に Mg-2.7 mol% Al 合金の境界線を記入しても両対数グラフであるため移動量の変化は確認できない.

ここで, (a) に両合金の応力範囲を太い水平線で示した. 実線が Mg-2.7 mol% Al 合金, 網掛け線が Mg-4.5 mol% Al 合金のものである. 本実験の応力範囲では, 低応力域 (ひずみ速度に換算すると $9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 以下の範囲) のみで solute drag クリープが支配的であることが分かる. Solute drag クリープが支配的な変形条件での伸びを Fig. 3 と比較するとほぼ 200% を越える超塑性的伸びが得られていることから本合金での超塑性的挙動は solute drag クリープによるものと考えられる. ただし, 低応力域での伸びが solute drag クリープ領域であるにもかかわらず減少していることは上述した通りである. ただし, この傾向は前報²¹⁻²⁴⁾ でも見られ, Class I 合金における超塑性的挙動に共通の現象かもしれない.

Table 2 の各機構のうち Coble クリープ以外はほぼ同形の温度依存性をもつ. このため, 変形温度が低下 (例えば, 相対温度 $0.6T_m$, 試験温度 623 K に相等する) しても Fig. 7(b) に示すように solute drag クリープ領域はほぼ変化しない. しかし, Coble クリープ領域が広がり, Nabarro-Herring クリープ領域が消滅し, 事実上 5 つの機構が直線で別けられる. そして, 等ひずみ速度線は (a) と比べ右側つまり低ひずみ速度側にシフトする. このことは, 超塑性的伸びが広い温度範囲で発現し得ることを示唆する. しかも, 変形温度が高いほど等ひずみ速度線群は全体として左側 (低応力側) にシフトする. 言い換えれば, 超塑性的挙動の現われるひずみ速度は高温ほど高くなり, 工学的に有利となる. さらに $46.5 \mu\text{m} \sim 274 \mu\text{m}$ 程度の粗大結晶粒であれば粒界すべりに先立って solute drag クリープによる超塑性的挙動が現われることとなる. なお, この温度での応力範囲を先と同様に記している. 両合金とも $0.6T_m$ では累乗則クリープ領域 (Class II 領域) に属し, また伸びも 200% に満たないこととも対応している.

次に, solute drag クリープから累乗則クリープへ遷移する応力, すなわち breakaway 応力 (σ_b) について検討する. Fig. 6 より σ_b を求めると $\sigma_b/E = 5 \times 10^{-4}$ である. また, Mitlin ら⁴⁶⁾ と同様に σ_b は, Garofalo⁴⁷⁾ の双曲線関数

$$\dot{\epsilon} = A \left(\sinh \alpha \frac{\sigma}{E} \right)^n \quad (8)$$

において累乗則で近似できる応力範囲の上限に等しいとみなせば $\alpha\sigma/E \approx 1$ ⁴⁶⁾ と表せる. 本実験では $\alpha = 1400$ であるから $\sigma_b/E = 7 \times 10^{-4}$ となり実験値とはほぼ一致する.

他方, Friedel⁴⁸⁾ によれば σ_b の理論値は次式で与えられる.

$$\sigma_b = \frac{W_m^2 c}{5b^3 kT} \quad (9)$$

Fig. 8 Elongation to fracture as a function of normalized tensile strength for Mg-Al alloys.

$$W_m = -\frac{1}{2\pi} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) G |\Delta V_a| \quad (10)$$

ここで, W_m は転位と溶質原子との弾性的相互作用エネルギーは, ΔV_a 溶質原子と溶媒原子の体積差である. 式 (9) より Mg-2.7 mol% Al 合金と Mg-4.5 mol% Al 合金の $0.8 T_m$ における σ_b/E の平均を求めるとおよそ 2.8×10^{-4} となり実験値 5×10^{-4} と factor 2 以内で良く一致する. 従って, 本合金は $\sigma_{TS}/E \leq 5 \times 10^{-4}$ の応力域において solute drag クリープ支配の超塑性的伸びを示していると考えられる.

このことを確かめるため規格化応力と破断伸びの関係を示したものが Fig. 8 である. 破線は break-away 応力 ($\sigma_b/E = 5 \times 10^{-4}$) に対応し, 2 本の実曲線はデータの包絡線である. データにばらつきは大きいが予測通り σ_b/E の近傍で伸びが急減していることが分かる.

Woodford³⁰⁾ の報告でも述べられているように, 伸びは応力指数が小さい (ひずみ速度感受性指数が大きい) ほど増加することが知られている. よって本合金においても, 変形機構領域図から solute drag クリープが支配的となる応力範囲 (σ_b/E 以下) において, 伸びは変形応力によらず一定の水準を保ち, 隣接する Harper-Dorn クリープ ($n=1$) あるいは粒界すべり ($n=2$) に近づくにつれて伸びは増大するはずであるが, 応力の低下とともに漸減している. この原因として, 低応力域で変形中に結晶粒成長または粒界キャビティ生成などの組織変化が考えられるが実験的に確認はしていない. また, Harper-Dorn クリープについても, 本系合金で出現するかを確かめた訳ではなく, 作図上の仮定に過ぎない. これらの問題については今後の検討課題としたい.

4.2 延性とすべり系の関係

Fig. 9 に面心立方構造の Al-Mg 合金^{21,22)} と Al-Cu 合金^{23,24)} と本合金における超塑性的伸びを比較する. 図中の左側の 5 合金が Al 合金, 右側の 2 合金が Mg 合金の伸びを示している. 柱状晶 Al-2 mol% Cu 合金の伸びは他の合金よりも優れているがこの原因は明らかではない. 図中の破線は柱状晶 Al-2 mol% Cu 合金のデータを除いた伸びの最大値の平

Fig. 9 The comparison of the elongation by the crystal structure. Which alloy is also the data of superplastic-like behavior in the large grain size.

均値, 平均値, 最小値の平均をそれぞれ示している. 柱状晶 Al-2 mol%Cu 合金以外の超塑性的伸びはほぼ同一の水準を保っていることから結晶構造によらず Class I 型合金では solute drag クリープ支配の超塑性的伸びが得られると考えられる.

この理由としては前述のように純マグネシウムの高温での非底面すべりの活動によるものと考えられる. ここで, Yoshinaga⁴⁹⁾ の報告した純マグネシウムの底面と非底面での臨界分解せん断応力と温度の関係によれば, 底面すべりの臨界分解せん断応力は温度に依存せず, どの試験温度でもほぼ一定の値を示すが, 非底面すべりの臨界分解せん断応力は温度に依存し, 非底面すべりの臨界分解せん断応力は室温では底面すべりの約 40 倍も大きい, 温度の上昇とともに低下し 673 K では底面すべりのそれと比べ 3 倍程度に減少し, 非底面すべりが可能となることを述べている. 詳しく述べれば, 室温から約 473 K の範囲で生じる非底面すべりは $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ のいわゆる柱面すべりで, 約 473 K 以上では $\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ のいわゆる錐面すべりが活動するとしている. 従って, マグネシウムの室温でのすべり系の数は 3 であるが, 温度の増加に伴い室温から約 473 K の範囲では底面すべりと柱面すべりを合わせて少なくとも 3~6 のすべり系が存在し, さらに高温では錐面すべりが可能となるので 9~12 のすべり系が存在することとなる. このことは転位のすべりを律速過程 (solute drag クリープ) とする超塑性的現象に有利な現象となり, このためにすべり系の数が 12 である面心立方構造の超塑性的伸びと同水準の延性を示したのと考えられる.

なお, Watanabe ら⁵⁰⁾ は solute drag クリープに基づく超塑性的現象を利用すれば, AZ31 マグネシウム合金 ($d=130\ \mu\text{m}$) が温度 648 K, ひずみ速度 $3\times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$ で 196% の超塑性的伸びを示すことを報告している.

5. 結 言

粗大結晶粒からなる最密六方晶構造の Mg-Al 合金の高温延性を調査し, 以下の結論を得た.

- 1) 規格化応力 5×10^{-4} 以下において solute drag クリープを主たる変形機構とする超塑性的挙動が観測された.
- 2) 最高破断伸びはそれぞれ Mg-2.7 mol%Al 合金 ($d=157\ \mu\text{m}$) では温度 723 K, ひずみ速度 $1\times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ において 268%, Mg-4.5 mol%Al 合金 ($d=137\ \mu\text{m}$) では温度 723 K, ひずみ速度 $5\times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ において 285% の超塑性的伸びが得られた.
- 3) Mg-Al 合金での超塑性的挙動が生じる原因は, 高温でのすべり系の増加によるものと考えられる.
- 4) Mg-Al 合金の超塑性的伸びは, 面心立方構造の Al 合金での超塑性的伸びと同水準の伸びが得られる.

本研究の一部は財団法人軽金属奨学会の教育研究資金により賄われた.

文 献

- 1) Y. Kojima: *Materia Japan* **38**(1999) 284. (in Japanese)
- 2) H. Matsuyama, T. Sano and M. Nakamura: *Materia Japan* **38**(1999) 317-320. (in Japanese)
- 3) L. Riopelle: *JOM* **48**(10)(1996) 44-46.
- 4) R. E. Reed-Hill and W. D. Robertson: *Trans. AIME* **209**(1957) 496-502.
- 5) R. E. Reed-Hill and W. D. Robertson: *Trans. AIME* **212**(1958) 256-259.
- 6) M. Mabuchi, H. Iwasaki, K. Yanase and K. Higashi: *Scr. Mater.* **36**(1997) 681-686.
- 7) M. Mabuchi, K. Ameyama, H. Iwasaki and K. Higashi: *Acta Mater.* **47**(1999) 2047-2057.
- 8) M. Mabuchi, N. Nakamura, K. Ameyama, H. Iwasaki and K. Higashi: *Mater. Sci. Forum* **304-306**(1999) 67-72.
- 9) H. Watanabe, T. Mukai, M. Kohzu, S. Tanabe and K. Higashi: *Acta Mater.* **47**(1999) 3753-3758.
- 10) H. Tsutsui, H. Watanabe, T. Mukai, M. Kohzu, S. Tanabe and K. Higashi: *Mater. Trans., JIM* **40**(1999) 931-934.
- 11) H. Watanabe, T. Mukai, K. Ishikawa, Y. Okanda, M. Kohzu and K. Higashi: *J. JILM* **49**(1999) 401-404. (in Japanese)
- 12) T. Sato, J. Kaneko and M. Sugamata: *J. JILM* **42**(1992) 345-351. (in Japanese)
- 13) M. Mabuchi, T. Asahina, H. Iwasaki and K. Higashi: *Mater. Sci. Technol.* **13**(1997) 825-831.
- 14) J. Kaneko, M. Sugamata and N. Hisata: *Mater. Sci. Forum* **304-306**(1999) 85-90.
- 15) N. Hisata, M. Sugamata and J. Kaneko: *J. JILM* **48**(1998) 375-379. (in Japanese)
- 16) M. Mabuchi, K. Kubota and K. Higashi: *Mater. Trans., JIM* **36**(1995) 1249-1254.
- 17) M. Mabuchi, K. Kubota and K. Higashi: *J. Mater. Sci. Lett.* **12**(1993) 1831-1832.
- 18) J.-S. Kim, J. Kaneko and M. Sugamata: *J. Japan Inst. Metals* **56**(1992) 819-827. (in Japanese)
- 19) T. Imai, S.-W. Lim, D. Jiang and Y. Nishida: *Scr. Mater.* **36**(1997) 611-615.
- 20) A.-B. Ma, J.-Q. Jiang, J.-H. Jiang, Y.-S. Sun, Y. Nishida, T. Imai, P.-S. Chen, T. Imura and M. Takagi: *Mater. Sci. Forum* **304-306**(1999) 285-290.
- 21) T. Ito, S. Shibasaki, M. Koma and M. Otsuka: *J. Japan Inst. Metals* **66**(2002) 409-417. (in Japanese)
- 22) T. Ito, M. Koma, S. Shibasaki and M. Otsuka: *J. Japan Inst. Metals* **66**(2002) 476-484. (in Japanese)
- 23) T. Ito, M. Ishikawa and M. Otsuka: *J. Japan Inst. Metals* **66**(8)(2002) in print. (in Japanese)
- 24) T. Ito, M. Ishikawa and M. Otsuka: Submitted to *J. Japan Inst.*

- Metals (in Japanese).
- 25) A. H. Cottrell and M. A. Jaswon: Proc. R. Soc. A **199A**(1949) 104–114.
 - 26) J. Weertman: J. Appl. Phys. **28**(1957) 1185–1189.
 - 27) J. Weertman: Trans. TMS-AIME **218**(1960) 207–218.
 - 28) O. D. Sherby and P. M. Burke: Prog. Mater. Sci. **13**(1969) 325–390.
 - 29) P. M. Yavari and T. G. Langdon: Acta Metall. **30**(1982) 2181–2196.
 - 30) D. A. Woodford: Trans. ASM **62**(1969) 291–293.
 - 31) A. Ball and M. M. Hutchison: Met. Sci. J. **3**(1969) 291–293.
 - 32) Strictly speaking, Mg–2.7 mol%Al alloy exhibits, at 723 K and $5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, a small amount of work hardening before the work softening.
 - 33) R. Horiuchi, H. Yoshinaga and S. Hama: J. Japan Inst. Metals **29**(1965) 85–92. (in Japanese)
 - 34) R. Horiuchi and H. Yoshinaga: J. Japan Inst. Metals **29**(1965) 351–358. (in Japanese)
 - 35) L. J. Slutsky and C. W. Garland: Phys. Rev. **107**(1957) 972–976.
 - 36) S. Kohara: *Kinzokuzairyougairon*, (Asakura Shoten, Tokyo, 1993) pp. 58–98. (in Japanese)
 - 37) O. D. Sherby and J. Wadsworth: Prog. Mater. Sci. **33**(1989) 169–221.
 - 38) G. Moreau, J. A. Cornet and D. Calais: J. Nucl. Mater. **38**(1971) 197–202.
 - 39) P. G. Shewmon and F. N. Rhines: Trans. AIME **200**(1954) 1021.
 - 40) F. A. Mohamed and T. G. Langdon: Metall. Trans. **5**(1974) 2339–2345.
 - 41) O. A. Ruano, J. Wadsworth and O. D. Sherby: Acta Metall. **36**(1988) 1117–1128.
 - 42) S. S. Vagarali and T. G. Langdon: Acta Metall. **30**(1982) 1157–1170.
 - 43) H. J. Frost and M. F. Ashby: *Deformation Mechanism Maps*, (Pergamon Press, 1982) pp. 43–52.
 - 44) Equating solute drag creep to power law creep, we have $(\sigma/E)^2 = B/c$, where B is constant. Taking logarithm and then differentiating, we obtain $d(\sigma/E)/(\sigma/E) = -dc/2c$. Inserting 0.036 into c and 0.018 into (dc) gives $d(\sigma/E)/(\sigma/E) = -0.25$.
 - 45) Test temperature 723 K is equivalent to $0.75T_m$ and $0.80T_m$ for Mg–2.7 mol%Al and Mg–4.5 mol%Al, respectively.
 - 46) D. Mitlin, C. H. Raeder and R. W. Messler, Jr.: Metall. Mater. Trans. A **30A**(1999) 115–122.
 - 47) F. Garofalo: Trans. TMS-AIME **227**(1963) 351–356.
 - 48) J. Friedel: *Dislocations*, (Pergamon Press, Oxford, United Kingdom, 1964) pp. 385–414.
 - 49) H. Yoshinaga: *The doctoral dissertation*, (University of Tokyo, 1961).
 - 50) H. Watanabe, H. Tsutsui, T. Mukai, M. Kohzu, S. Tanabe and K. Higashi: Int. J. Plast. **17**(2001) 387–397.