

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：56203

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06494

研究課題名(和文) 非固溶性不純物原子が転位の溶質雰囲気引きずり運動と熱間延性に及ぼす影響の解明

研究課題名(英文) Resolution of the influence for the insoluble impurity atoms on solute drag creep and hot ductility

研究代表者

伊藤 勉 (ITO, TSUTOMU)

香川高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号：00409038

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：非固溶性の不純物原子を含むAl-Mg合金の高温変形において、不純物原子の混入による転位の溶質雰囲気引きずり運動と熱間延性に及ぼす影響を調査した。高温引張試験の結果、いずれの合金も200%を超える超塑性的巨大伸びが確認できた。巨大伸びが発現する主たる高温変形機構は、Al中のMgの相互拡散に律速されたsolute dragクリープであると考えられた。不純物原子の混入により第2相粒子が存在するにも関わらず巨大伸びが得られたのは、第2相粒子の面積率が約3%と少ないためと考えられた。この様に第2相粒子の面積率が少ない場合には、転位の溶質雰囲気引きずり運動や熱間延性に強く影響を及ぼさないことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Effects of second-phase particle on hot ductility of Al-Mg alloys, irrespective of the addition of impurity atoms, were investigated, and the following results obtained.

[1] The average grain size of each alloy before high-temperature tensile tests was about 20 to 30 μ m. [2] The average grain size of the second-phase particles existing in each alloy is about 1 μ m, and the area fraction is less than 3%. Large elongations of over 200% were obtained in the wide test conditions of each alloy. [2] From the viewpoint of stress exponent and activation energy for deformation, the dominant deformation mechanism for the large elongation obtained is considered to be solute drag creep, which is rate-controlled by the interdiffusion of Mg in Al. [3] The superplastic-like elongation of over 200% is obtained because the area fraction of the second-phase particles is slightly less than 3%.

研究分野：材料物理学, 材料強度物性学

キーワード：溶質雰囲気引きずり運動 熱間延性 第2相粒子 不純物原子 高温変形機構

1. 研究開始当初の背景

超塑性とは、多結晶材料が融点の半分以上の高温域において、巨大な均一伸びを示す現象のことである。航空・宇宙産業などでは、この現象を利用した部材の塑性加工法として超塑性成形が一部利用されている。超塑性現象として、微細結晶粒超塑性と内部応力超塑性が広く知られている。一方、Al-Mg合金を代表とするClass I 固溶体 (Class A 固溶体と呼ばれることもある) の高温変形では、転位が結晶粒内に均一に分布し、それらがすべり面上をすべり運動することで個々の結晶粒が比較的均一に塑性変形することで超塑性的巨大伸びを発現することが報告されている (伊藤勉, 大塚正久: “Class I 型固溶体の高温における巨大伸び”, あたりあ, 第43巻 第11号 (2004), pp. 931-937.)。このような巨大伸びを発現させる主たる変形機構は、転位の溶質雰囲気引きずり運動 (solute drag クリープ) と考えられている。他方で、商用合金では精錬時に除去しきれずに残存した不純物原子が必ず存在する。このような不純物原子は、母相中に固溶することなく第2相粒子として材料組織中に存在する。上述した solute drag クリープは転位のすべり運動が変形を律速するため、このような第2相粒子の存在は転位のすべり運動を妨害し、応力集中の発生による空洞欠陥形成を招き、熱間延性を低下させる恐れがある。そこで本研究では、非固溶性の不純物原子が転位の溶質雰囲気引きずり運動と熱間延性に及ぼす影響について調査することとした。

2. 研究の目的

上述したように、本研究では、転位の溶質雰囲気引きずり運動 (solute drag クリープ) が高温変形を律速する Al-Mg合金において、非固溶性の不純物原子の存在によって形成される第2相粒子の存在が、転位の溶質雰囲気引きずり運動と熱間延性に及ぼす影響について調査することを目的とした。

3. 研究の方法

供試材として、板厚 1mm の Al-3mol%Mg合金圧延板を用いた。非固溶性の不純物原子が転位の溶質雰囲気引きずり運動と熱間延性に及ぼす影響を調査するため、Al-3mol%Mg合金 (以下、基本合金) に対し非固溶性の不純物原子である Fe, Si を意図的に微量添加したモデル合金を作製した。その化学組成を Table 1 に示す。本稿では、Al-Mg-Fe合金を Fe 添加合金, Al-Mg-Si合金を Si 添加合金, Al-Mg-Fe-Si合金を (Fe+Si) 添加合金と略記する。溶解・ casting 後、鋳塊を温度 773 K において 43.2 ks の均質化処理し、上下面を面削、圧下率 60% まで熱間圧延し、続いて圧下率 75% まで冷間圧延することで板厚 1 mm の圧延板 (全圧下率 90%) が作製された。その後、塩浴中で温度 723 K, 時間 1 sec. の最終焼鈍を施した。

Table 1 Chemical compositions of the studied alloys

Alloys	Elements	Mg	Fe	Si	Mn	Cr	Ti	Zn	Cu	Al
Al-Mg	wt %	2.96	0.08	0.04	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	bal.
	at %	3.28	0.04	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	bal.
Al-Mg-Fe	wt %	2.90	0.32	0.03	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	bal.
	at %	3.21	0.15	0.03	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	bal.
Al-Mg-Si	wt %	2.96	0.08	0.20	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	bal.
	at %	3.28	0.04	0.19	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	bal.
Al-Mg-Fe-Si	wt %	3.01	0.33	0.20	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	bal.
	at %	3.34	0.16	0.19	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	bal.

この圧延板から、応力軸が圧延方向に一致するように引張試験片を切出した。平行部長さ 12 mm, 平行部幅 8 mm, 試験片の肩部半径 R10, 全長 66 mm の寸法に引張試験片を機械加工した。

熱間延性および高温変形機構を調査するため、高温引張試験を行った。高温引張試験には、管状電気炉を装着したインストロン (型式: 5586) 引張試験機を用いた。試験条件は、大気中、温度範囲 673~723 K, 初期ひずみ速度範囲 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。試験片を電気炉内に装着し、各試験温度まで昇温し、試験片温度を均質にするため 15 分間保持した後、試験を開始した。

組織観察には、(株) 日立ハイテクノロジー社の電界放射走査電子顕微鏡 (Feld Emission Scanning Electron Microscopy: FE-SEM, SU-70), アメテック (株) の電子線後方散乱回折 (Electron Backscatter Diffraction: EBSD) とエネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry: EDX) を用いた。観察試料を耐水エメリー紙 (#400-#4000) で粗研磨を行い、3 および 1 μm のダイヤモンドペーストで精密研磨を行い、電解研磨で鏡面に仕上げた。電解研磨には、メタノール, エチレングリコール, 過塩素酸の混合溶液を用いた。容積比はメタノール: エチレングリコール: 過塩素酸 = 6:3:1 である。電解研磨条件は、液温 263 K, 直流電圧 20 V, 直流電流約 1 A, 研磨時間約 45 sec である。EBSD 観察は、100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の観察範囲内を電子線ステップ間隔 0.1 μm で行った。

4. 研究成果

Fig. 1 に 4 種類の Al-Mg合金の受入まま材と高温引張試験直前のマイクロ組織を示す。受入まま材の平均結晶粒径は約 23 μm である。一方、基本合金と Si 添加合金の高温引張試験直前のマイクロ組織を見れば分かるように、これら合金のマイクロ組織は熱的に不安定であり、結晶粒成長が生じている。他方、Fe 添加合金と (Fe+Si) 添加合金の高温引張試験直前のマイクロ組織は熱的に安定であり、受入まま材とほぼ同じ結晶粒径を維持している。ただし、温度 673 K のマイクロ組織は熱的に安定である。このようなマイクロ組織の熱的安定性の影響を避けるため、本稿では試験温度 673 K の結果を中心に報告する。

次に、本合金の第2相粒子の存在を定量的に表すため、Table 2 に第2相粒子の平均粒径と面積率を示す。本合金に含まれる第2相

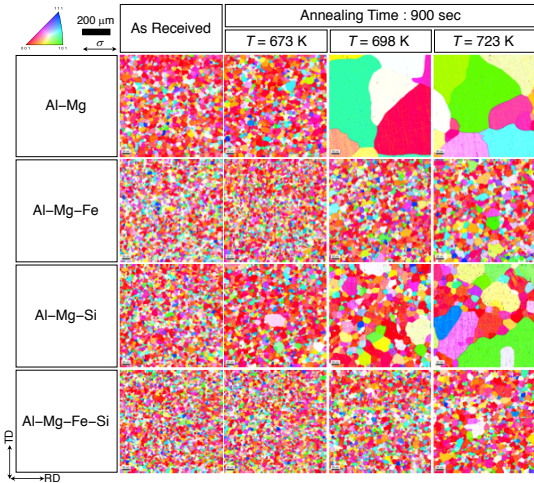


Fig. 1 Microstructures of the as-received materials and those before high-temperature tensile tests of these alloys.

Table 2 Area fractions and average particle sizes of second-phase particles in Al-Mg alloys

Alloys	Area Fractions of Second-Phase Particles, ϕ (%)	Average Particle Sizes of Second-Phase Particles, d_p / μm
Al-Mg	1.29 \pm 0.01	0.82 \pm 0.20
Al-Mg-Fe	0.56 \pm 0.00	0.95 \pm 0.20
Al-Mg-Si	2.49 \pm 0.02	1.20 \pm 0.43
Al-Mg-Fe-Si	2.81 \pm 0.01	1.08 \pm 0.51

粒子の平均径は約 1 μm である。また、第 2 相粒子の面積率は基本合金では約 1.3% であるが、添加合金のそれは 2.5~3% である。Fe 添加合金の第 2 相粒子の面積率が少ないのは、組織観察のための研磨により粒子が脱落したためと考えられる。

Fig. 2 に 4 種類の Al-Mg 合金の破断伸びと初期ひずみ速度の関係を示す。マイクロ組織が熱的に安定な温度 673 K に着目すると、いずれの合金も 200% を超える超塑性的巨大伸びが発現している。このような巨大伸びが発現する高温変形機構について議論する。高温変形機構の議論には、次式で表させる構成方程式が一般に用いられる。

$$\dot{\epsilon} = A \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (1)$$

ただし、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、 A は材料定数、 σ は応力、 E はヤング率、 n は応力指数、 Q は変形の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。主たる高温変形機構の同定には、応力指数 n と変形の活性化エネルギー Q が用いられる。

Fig. 3 は式(1)に従って、4 種類の Al-Mg 合金初期ひずみ速度と応力の両対数関係を整理したものである。図中に描いた各直線の勾配が応力指数 n に対応する。いずれの合金および各温度とも応力指数は約 3.5 を示す。この応力指数は solute drag クリープの値とよく一致している。さらに高温変形機構を議論するために、変形の活性化エネルギーを算出する。式(1)は次のように書換可能である。

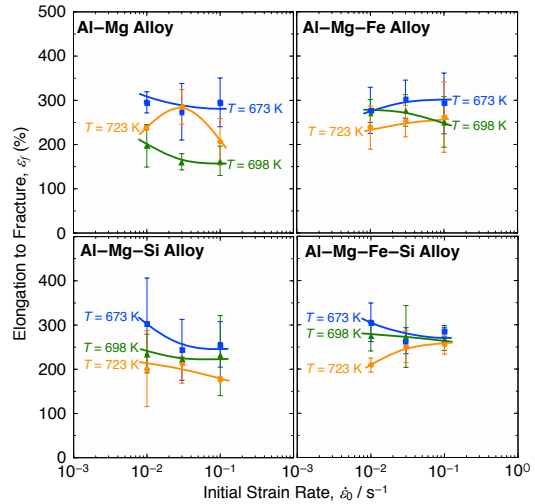


Fig. 2 Elongation to fracture as a function of initial strain rate for various Al-Mg alloys.

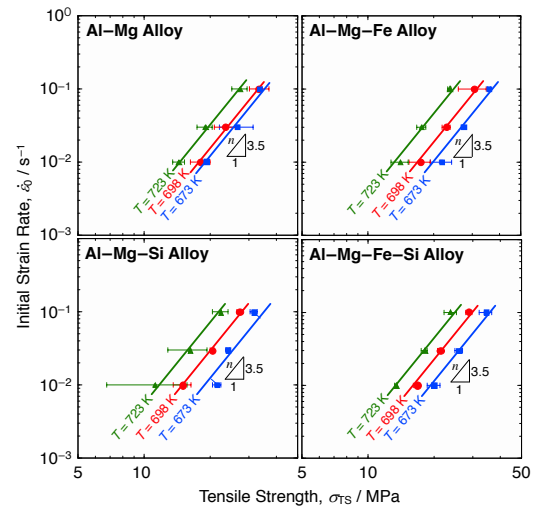


Fig. 3 Initial strain rate as a function of tensile strength for various Al-Mg alloys.

$$Q = nR \frac{\partial \ln \sigma}{\partial (1/T)} \quad (2)$$

ここで、Fig. 4 に 4 種類の Al-Mg 合金の変形の活性化エネルギーを算出するためのアーレニウスプロットを示す。図は応力指数が 3.5 を示す変形条件範囲内の初期ひずみ速度 $3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ においてクロスカットして作図した結果である。各図中の直線の勾配に応力指数 (3.5) と気体定数を乗じることで変形の活性化エネルギー Q が算出できる。強引ではあるが、4 種類の Al-Mg 合金の変形の活性化エネルギーの平均値を求めると 121 kJ/mol となる。この値は、Al 中の Mg の相互拡散の活性化エネルギーの文献値 122 kJ/mol と良く一致する。従って、4 種類の Al-Mg 合金において 200% を超える巨大伸びが得られるのは、Al 中の Mg の相互拡散に律速された solute drag クリープによるものと考えられる。これらの結果から、転位の溶質雰囲気引きずり運動を阻害すると考えられた第 2 相粒子の存在は、本稿のようにその面積率が 3% と少なければ、高温変形機構や熱間延性になら影響を及ぼさないと結論

付けられる。

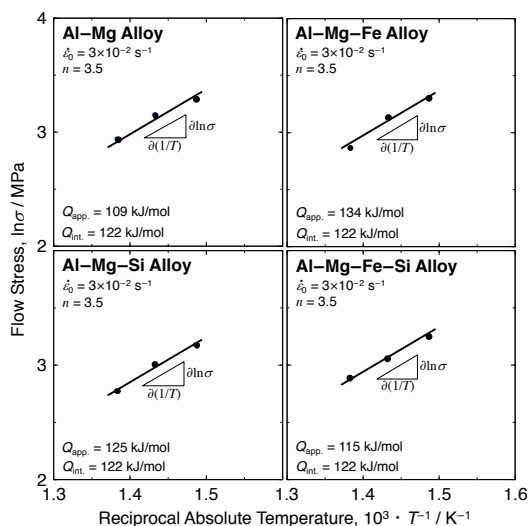


Fig. 4 Arrhenius plots of flow stress vs. the reciprocal of absolute temperature for various Al-Mg alloys, when cross cut at the strain rate of 3×10^{-2} s $^{-1}$ with a constant stress exponent of 3.5.

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- [1] Takashi Mizuguchi, Tsutomu Ito, Kota Kimura, Tokiko Kurisaka, and Hiroaki Ohfuji: “Transition in Deformation Mechanism During High-Temperature Tensile Testing of Friction-Stir-Processed 5083 Aluminum Alloy”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol. 67 No. 5 (2018), pp. 568-573, 査読有, DOI:10/2472/jsms.67.573
- [2] Kei Shimagami, Sae Matsunaga, Atsushi Yumoto, Tsutomu Ito, and Yoko Yamabe-Mitarai: “Solid Solution Hardening and Precipitation Hardening of α -TiAl in Ti-Al-Nb Alloys”, *Materials Transactions*, Vol. 58 No. 10 (2017), pp. 1404-1410, 査読有, DOI: 10.2320/matertrans.MAW201707
- [3] 水口隆, 伊藤勉, 木村耕太, 栗坂登紀子, 大藤弘明, 木村正樹: “摩擦攪拌処理された 5083 アルミニウム合金の高温変形中のマイクロ組織とその後の室温機械的特性”, *軽金属*, 第 67 巻 第 8 号 (2017), pp. 361-166, 査読有, DOI:10.2464/jilm.67.361
- [4] 伊藤勉, 水口隆: “微細粒アルミニウム固溶体での高温変形中の粒界すべりと溶質雰囲気引きずり運動の共存”, *まてりあ*, 第 56 巻 第 5 号 (2017), pp. 346-353, 査読有, DOI:10.2320/materia.56.346

- [5] Tsutomu Ito, and Takashi Mizuguchi: “Superplastic Elongation Through Deformation Mechanism Transition During High-Temperature Deformation in Thermally Unstable Fine-Grained Aluminum Solid Solution Alloy”, *Key Engineering Materials*, Vol. 723 (2016), pp. 21-26, 査読有, DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.723.21

- [6] Tsutomu Ito, Gaku Saito, Naotaka Uehigashi, and Hisashi Mori: “Mechanical Properties of a Flame-Resistant Mg Alloy as a Next-Generation Transportation Structural Materials”, *Energy Procedia*, Vol. 89 (2016), pp. 6-14, 査読有, DOI: 10.1016/j.egypro.2016.05.002

[学会発表] (計 31 件)

- [1] Tsutomu Ito, and Takashi Mizuguchi: “Grain Growth-Driven Superplastic Deformation of Fine-Grained 5083 Aluminum Alloy”, 13th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials (ICSAM) 2018, Saint-Petersburg, Russia, 2018.
- [2] Tsutomu Ito, and Takashi Mizuguchi: “Superplastic-Like Elongation by Transition of Deformation Mechanism from Grain Boundary Sliding to Solute Drag Creep in Fine-Grained Al-Mg Solid Solution Alloy”, *Thermec'2018*, Paris, France, 2018.
- [3] Kei Shimagami, Tsutomu Ito, Atsushi Yumoto, and Yoko Yamabe-Mitarai: “Solid Solution Hardening and Precipitation Hardening of Near α -Titanium Alloys”, *Thermec'2018*, Paris, France, 2018.
- [4] Tsutomu Ito, Haruki Fujiwara, Kentaro Kawasaki, and Takashi Mizuguchi: “Effects of Second-Phase Particle Size on the High-Temperature Ductility of Al-Mg Solid Solution Alloys Containing Small Amounts of Impurity Atoms”, 16th International Conference on Aluminum Alloys (ICAA16), Montreal, Canada, 2018.
- [5] 八須悠介, 水口隆, 伊藤勉, 栗坂登紀子, 木村耕太, 山本めぐみ: “摩擦攪拌処理を施した 5083 アルミニウム合金における高温変形中の変形機構変化”, 日本金属学会 2018 年春期 (第 162 回) 講演大会, 千葉工業大学新習志野キャンパス, 2018.
- [6] Kei Shimagami, Tsutomu Ito, Atsushi Yumoto, and Yoko Yamabe-Mitarai: “Solid Solution Hardening and Precipitation Hardening of Near α Titanium Alloys”, *Memorial Symposium for the*

- 60th Anniversary of the 123rd Committee on Heat-Resisting Materials and Alloys, Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Tokyo Institute of Technology, 2017.
- [7] 藤原開, 川崎健太郎, 伊藤勉, 水口隆: “非固溶性の不純物原子を含む Al-Mg 固溶体合金の高温延性”, 軽金属学会 第 133 回秋期大会, 宇都宮大学, 2017.
- [8] Mizuguchi Takashi, Tsutomu Ito, Tokiko Kurisaka, Hiroaki Ohfujii: “Microstructure Evolution during High-temperature Tensile Testing of 5083 Aluminum Alloy”, Materials Science & Technology (MS&T) 2017, Pennsylvania, USA, 2017.
- [9] 島上溪, 伊藤勉, 湯本敦史, 御手洗容子: “耐熱 α -Ti 合金の固溶強化”, 日本金属学会 2017 年秋期 (第 161 回) 講演大会, 北海道大学, 2017.
- [10] 伊藤勉, 水口隆: “微細結晶粒 Al-Mg 合金の高温変形における変形機構の遷移による超塑性的巨大伸び”, 日本機械学会 2017 年度年次大会, 埼玉大学, 2017.
- [11] Tsutomu Ito, Gaku Saito, Naotaka Uehigashi, and Hisashi Mori: “Mechanical Properties of the Flame-Resistant Magnesium Alloy, AZX611, as a Next-Generation Structural Materials for Transportation Vehicles”, The 6th International Symposium on the Fusion of Science and Technologies (ISFT 2017), Republic of Korea, 2017.
- [12] 藤原開, 川崎健太郎, 伊藤勉, 水口隆: “非固溶性の不純物原子を含む Al-Mg 固溶体合金の高温力学特性”, 軽金属学会 第 132 回春期大会, 名古屋大学東山キャンパス, 2017.
- [13] 御手洗容子, 島上溪, 松永紗英, 北嶋具教, 伊藤勉: “Ti 合金の高温強度におよぼす α 相の効果”, 軽金属学会 第 132 回春期大会, 名古屋大学東山キャンパス, 2017.
- [14] 島上溪, 松永紗英, 北嶋具教, 伊藤勉, 湯本淳史, 御手洗容子: “耐熱チタン合金の高温強度に対する α 相の大きさによる影響”, 日本金属学会 2017 年春期 (第 160 回) 講演大会, 首都大学東京南大沢キャンパス, 2017.
- [15] 伊藤勉, 水口隆: “熱的に不安定な微細結晶粒 Al-Mg 固溶体合金における変形機構の遷移による巨大伸び”, 第 161 回超塑性研究会, 総合車両製作所, 2017.
- [16] Tsutomu Ito, Kentaro Kawasaki, and Takashi Mizuguchi: “Effects of Second-Phase Particles for High-Temperature Ductility of the Class-I-Type Aluminum Solid-Solution Alloys”, The 13th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES) 2016, Thailand, 2016.
- [17] 水口隆, 伊藤勉, 木村耕太, 栗坂登紀子: “粒界すべりと溶質雰囲気引きずり機構の重畳による Al-Mg 合金の高温延性の向上”, 軽金属学会 第 131 回秋期大会, 茨城大学水戸キャンパス, 2016.
- [18] 齋藤楽, 伊藤勉, 上東直孝, 森久史: “難燃性マグネシウム合金 AZX611 の高温力学特性”, 軽金属学会 第 131 回秋期大会, 茨城大学水戸キャンパス, 2016.
- [19] Tsutomu Ito, and Takashi Mizuguchi: “Superplastic Elongation through High-Temperature Deformation Mechanism Transition during High-Temperature Deformation in Thermally Unstable Fine-Grained Aluminum Solid Solution Alloy”, 2016 International Conference on Materials Science and Engineering (2016 ICMSE), Guangzhou, China, 2016.
- [20] Tsutomu Ito, Kentaro Kawasaki, Takashi Mizuguchi, and Tomoyuki Homma: “High Temperature Deformation Mechanism in Al-Mg Solid Solution Alloys Including Small Amount Second Phase Particles”, The 15 th International Conference on Aluminum Alloys (ICAA15), Chongqing, China, 2016.
- [21] 齋藤楽, 伊藤勉, 上東直孝, 森久史: “難燃性マグネシウム合金 AZX611 における高温変形機構”, 軽金属学会 第 130 回春期大会, 大阪大学吹田キャンパス, 2016.
- [22] Tsutomu Ito, and Takashi Mizuguchi: “Superplastic Deformation Mechanism According to Grain Boundary Sliding and Solute Drag Creep in a Thermally Unstable Fine-Grained Aluminum-Magnesium Solid Solution Alloy”, The 3rd International Conference of Global Network for Innovative Technology (3rd IGNITE) 2016, Penang, Malaysia, 2016.
- [23] Tsutomu Ito: “Can Grain Boundary Sliding and Solute Drag Creep Coexist in Thermally Unstable Fine-Grained Aluminum Solid Solution Alloy?”, The 5th International Symposium on Fusion Science and Technology (ISFT) 2016, NewDelhi, India, 2016.
- [24] 川崎健太郎, 伊藤勉, 水口隆, 本間智之: “第 2 相粒子が介在した Al-Mg 固溶体の

高温変形における組織的特徴”, 軽金属学会 第 129 回秋期大会, 日本大学生産工学部津田沼キャンパス, 2015.

- [25] 伊藤勉, 水口隆: “熱的に不安定なアルミニウム微細結晶粒固溶体合金における粒界すべりと溶質雰囲気引きずり運動の共存”, 日本機械学会 第 23 回 機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2015), 広島大学工学部, 2015.
- [26] Tsutomu Ito, Kentaro Kawasaki, and Takashi Mizuguchi: “Influence of Second Phase Particles on the Hot Ductility of Al-Mg Solid Solution Alloys”, The 12th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials (ICSAM) 2015, University of Tokyo, Tokyo, Japan, 2015.
- [27] Gaku Saito, Tsutomu Ito, Naotaka Uehigashi, Hisasi Mori, and Tomoyuki Homma: “Microstructural Analysis of the Mechanical Properties of a Flame-Retardant Magnesium Alloy”, The 4th International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN 2015), Nagaoka University of Technology, Nigata, Japan, 2015.
- [28] 伊藤勉, 川崎健太郎, 水口隆: “微量不純物原子添加により第 2 相粒子が混在した Al-Mg 固溶体の熱間延性”, 日本材料学会 第 64 期学術講演会, 山形大学米沢キャンパス, 2015.
- [29] 川崎健太郎, 伊藤勉: “微量不純物原子を添加した Al-Mg 固溶体の高温変形機構”, 軽金属学会 第 128 回春期大会, 東北大学, 2015.
- [30] 森川紀行, 木村耕太, 水口隆, 伊藤勉: “Al-Mg 系 5083 合金の高温引張時における変形条件が及ぼす組織への影響”, 日本材料学会四国支部 第 13 回学術講演会, 香川大学工学部, 2015.
- [31] 川崎健太郎, 伊藤勉, 水口隆: “不純物原子の混入による第 2 相粒子の形成が Al-Mg 固溶体の熱間延性に及ぼす影響”, 日本材料学会四国支部 第 13 回学術講演会, 香川大学工学部, 2015.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 勉 (ITO, Tsutomu)
香川高等専門学校・機械工学科・准教授
研究者番号: 00409038

(2) 研究分担者

水口 隆 (MIZUGUCHI, Takashi)
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 00462515

本間 智之 (HOMMA, Tomoyuki)
長岡技術科学大学・大学院工学研究科・
准教授
研究者番号: 50452082