

# 恒温圧延により微細化されたMg-Al合金、AZ91D板材の超塑性挙動

鳥坂 泰憲\*・筆谷 秀一\*<sup>2</sup>・広橋 光治\*<sup>2</sup>

Superplastic Behavior in Mg-Al Alloy, AZ91D Grain Refined by Isothermal-rolling

Yasunori TORISAKA, Shuichi FUJITANI and Mitsuharu HIROHASHI

**Synopsis :** Thin Mg-Al alloy, AZ91D sheets annealed around the temperature between 0% and 100% recrystallization have been prepared and tensed at high temperatures and with several strain-rates. Both the total elongation and strain-rate sensitivity  $m$  have been obtained and discussed.

The values of total elongation have exceeded over 110% at all testing temperatures and with all strain-rates except high strain-rate at testing temperature of 573K, and the maximum total elongation of 270% has been obtained. The  $m$  values have indicated 0.5 in range of  $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  to  $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and maintained about 0.3 up to the neighborhood of  $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

The activation energy required for superplastic deformation has been calculated to be about  $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , which is almost same of the activation energy for self-diffusional grain boundary coefficient in Mg. Therefore, the superplastic deformation of AZ91D annealed around the temperature between 0% and 100% recrystallization has been accommodated by grain boundary diffusion.

**Key words:** magnesium alloys; AZ91D; isothermal rolling; superplastic deformation; activation energy; volume diffusion; grain boundary diffusion.

## 1. 緒言

Mg合金は実用金属中最も軽く、比強度、振動吸収性、電磁波シールド性、リサイクル性などの面で優れた特性を有し、資源量も豊かな金属である。したがって、高強度Mg合金板材は家電機器・情報機器、特にデジタルカメラ、PDA、ノートパソコン、携帯電話、MDなどの筐体としての利用が期待されている。また、高強度Mg合金パイプは車椅子、担架などの医療福祉関連や自転車、ラケットなどレジャースポーツ関連、更には自動車関連の構造用材料としてその利用が注目されつつある。

しかし、Mg合金の最大の欠点は何と云っても脆いことである。特にMg-Al合金、とりわけAlを9%含むAZ91Dではその傾向が顕著で、全く加工ができないと言っても過言ではない。そのため現在では鋳造材としてのみ利用されているのが実状である。したがって、Mg合金の研究開発にあたっては、この脆さの改善にすべての焦点が絞られている。

上記脆さの改善策として、最近ではMg合金に限らず、新素材そのものの機械的特性の向上を再結晶を利用した結晶粒の微細化によって目指そうという動きがある。その一つとして、現在大きなせん断力を与えることが可能な押し出し法、ECAE (Equal Channel Angular Extrusion) を用い、低温押し出し中に生じる動的再結晶によって超微細化された

AZ91Dの超塑性化<sup>1)</sup>が注目されている。

一方、通電加熱方式による恒温圧延機を用い、静的再結晶を利用して微細化されたAZ91Dの超塑性化<sup>2)</sup>が報告されている。すなわち、Fig. 1<sup>2)</sup>に示すように、試験温度623K以上、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以下の領域で、100%以上の全伸びが得られている。

このAZ91Dは完全に静的再結晶されたもので、再結晶

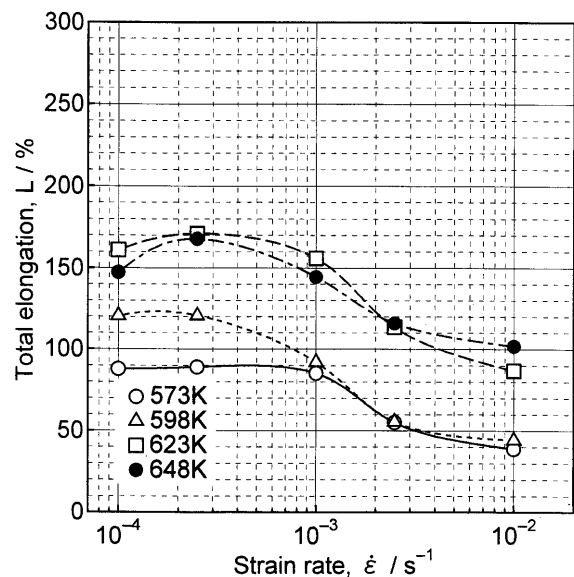


Fig. 1. Relation between strain rate and total elongation<sup>2)</sup> in RF material.

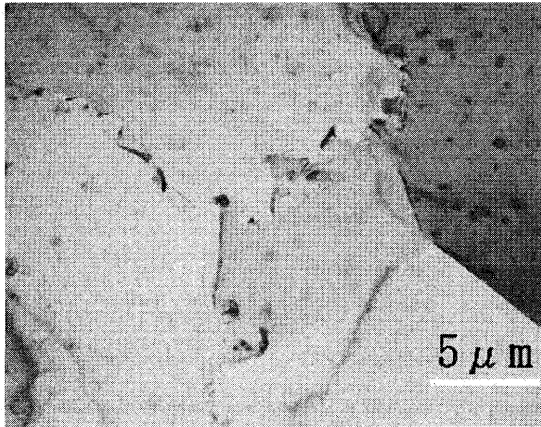


Fig. 2. Microstructure of AZ91D (RF) 90% rolled and recrystallized completely by transmission electron microscopy<sup>2)</sup>.

後の透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy, 以下TEM) による組織では, Fig. 2<sup>2)</sup> に示すように, 結晶粒の界面は丸みを帯びているのではなく, ギザギザ状, すなわちセレーション状となっている。この界面形状が全伸びを抑制する方向に働いたことは容易に想像できる。すなわち, このセレーション状を防ぎ, 界面形状をよりスムーズにすれば, 更に全伸びの向上が期待できる。

そこで本研究では, 界面形状をスムーズにするには再結晶を途中で中断することが有効であることを明らかにし, その後の実験を進めた。すなわち, AZ91D に恒温圧延を施し, 再結晶途中 (以下, RM材) の試験片を種々の温度およびひずみ速度で引張ることとした。そして, そのときの全伸びおよびひずみ速度感受性指数  $m$  値を求め, 完全に再結晶された (以下, RF材) 試験片で得られたこれらの値と比較することにより, RM材の超塑性材料としての可否を検討した。

## 2. 実験試料および実験方法

本実験に供した試料は Mg-Al系鋳造合金, AZ91D であり, その化学組成を Table 1 に示す。この試料から, 厚さ 10mm, 幅 15mm, 長さ 70mm の圧延ピレットを切り出した。更に, 圧延のための先付けを行い, 圧延に供した。

圧延には恒温圧延機を用い, あらかじめロール温度を 573K まで加熱しておき, 圧延ピレットを電気炉中にて 573K で 300s 保持後, 1パスあたり 0.5mm の圧下量で圧延し, 最終厚さを 1mm (圧下率 90%) とした。その後, 再結晶の途中域である 603K×1h の焼なましを施し, 高温引張試験に供した。用いた恒温圧延機の仕様を Table 2 に示す。なお, 90% 圧延された AZ91D の再結晶開始温度および再結晶終了温度は, それぞれ 523K および 648K で, RF材 (Fig. 2 を含む) は 90% 恒温圧延後, 648K×1h の焼なましを施したものである<sup>2)</sup>。

Table 1. Chemical composition of AZ91D (mass%).

Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe
Bal.	9.0	0.8	0.1	0.1	0.05	0.05

Table 2. Specifications of isothermal rolling.

Maximum load	196MN
Maximum temperature on roll surface	673K
Width of uniform temperature on roll surface	100mm
Keeping temperature of roll chocks and stand	303K

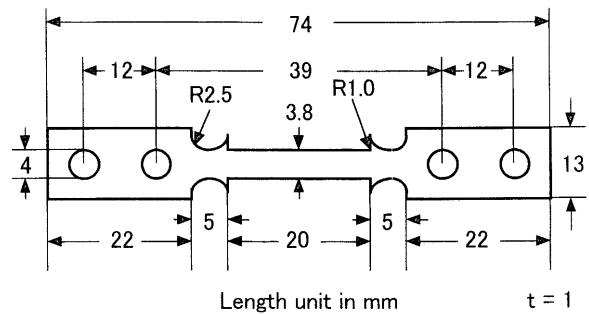


Fig. 3. A size of specimen for tensile tests.

組織観察には, 2% ナイタル (HNO<sub>3</sub>: 2 ml, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: 98 ml) によるエッチングの後, 光学顕微鏡により観察した。

高温引張試験は島津製作所製引張試験機, SERVO PULSER EHF-EA5T を用いて,  $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  および  $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  の初期ひずみ速度一定で行った。試験温度は 573K, 598K, 623K および 648K とし, 真空中で試験を行った。なお, 昇温速度は 20K/min であった。引張試験片は再結晶を中断された 90% 圧延材から Fig. 3 に示す形状に切り出し, 引張試験に供した。

## 3. 実験結果および考察

RM材の引張試験直前, すなわち 603K×1h の焼なまし後の TEM による組織を Fig. 4 に示す。RF材の Fig. 2<sup>2)</sup> に比べ, 界面形状はセレーション状ではなく, 比較的スムーズになっていることが分かる。

RM材の高温引張試験の結果を, ひずみ速度を  $x$  軸に,  $y$  軸に全伸びをとってプロットしたのが Fig. 5 である。各試験温度とも, ひずみ速度の増加に伴って, 全伸びは小さくなる傾向がみられるが, RF材の Fig. 1<sup>2)</sup> に比べ, その傾向は非常に緩やかである。また, 試験温度 573K の高ひずみ速度域を除き, 本実験の範囲内のあらゆる試験温度およびひずみ速度領域で, 全伸びは約 110% 以上を示している。そして, 最大伸びは Fig. 6 に示すように, 約 270% に達する。なお, 図中の最小スケールは 5mm である。

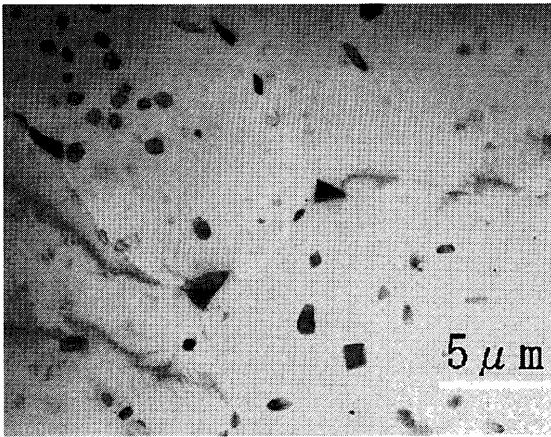


Fig. 4. Microstructure of AZ91D (RM) 90% rolled and recrystallized at 603K by transmission electron microscopy.

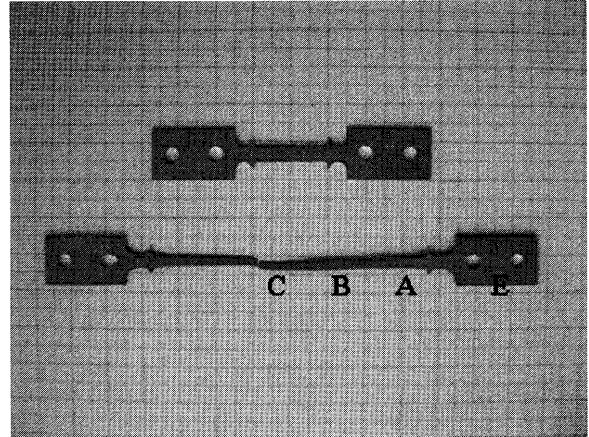


Fig. 6. Specimens (RM) before tensile test (top) and after failure (bottom) at temperature of 573K and with strain-rate of  $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

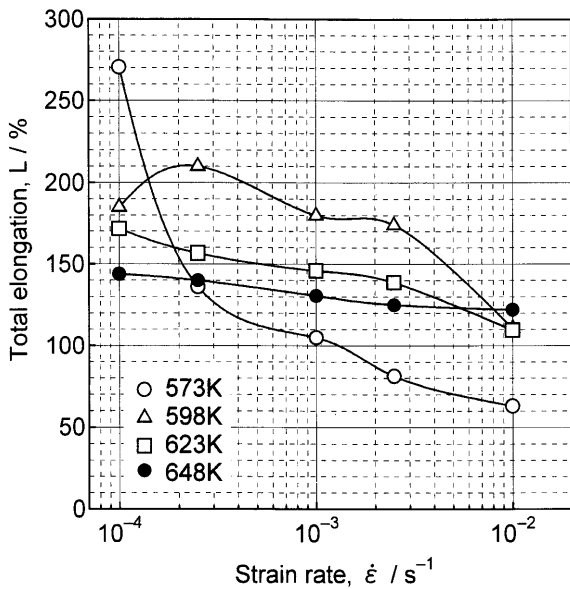


Fig. 5. Relation between strain rate and total elongation in RM material.

Fig. 7 はRM材に関して x軸にひずみ速度を, y軸に応力-ひずみ曲線から得られたピーク流動応力とてプロットしたもので, Fig. 8<sup>2)</sup> はRF材の場合を示したものである。

Fig. 7より, 最大のひずみ速度感受性指数  $m$  値は, Fig. 5で示した最大伸びとよく対応しており, ひずみ速度  $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  から  $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  の間で, 約 0.5 を示していることが分かる。そして, RM材では, RF材の Fig. 8<sup>2)</sup> とは異なり,  $m$  値 0.3 前後の領域は  $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  付近まで続いている。

Fig. 9に, Fig. 6で示した各場所における破断後の光顕組織を示す。図中, 灰色部分の集合体は未再結晶組織内に生じた再結晶微細子を, 所々の灰色部分は  $\gamma$  相 ( $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ ) を, また黒色部分はキャビティをそれぞれ示している。Fig. 9(a) の上部灰色部分ではほとんど再結晶微細子の集合体で

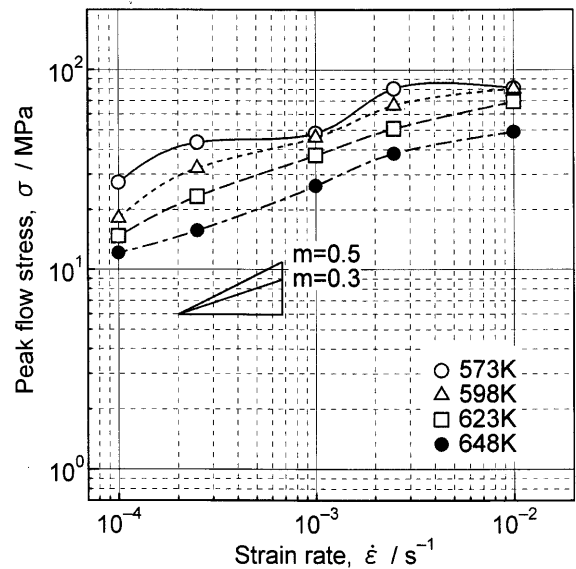


Fig. 7.  $\ln \sigma$  vs.  $\ln \dot{\epsilon}$  curves in RM material obtained by tensile testing performed at temperatures indicated.

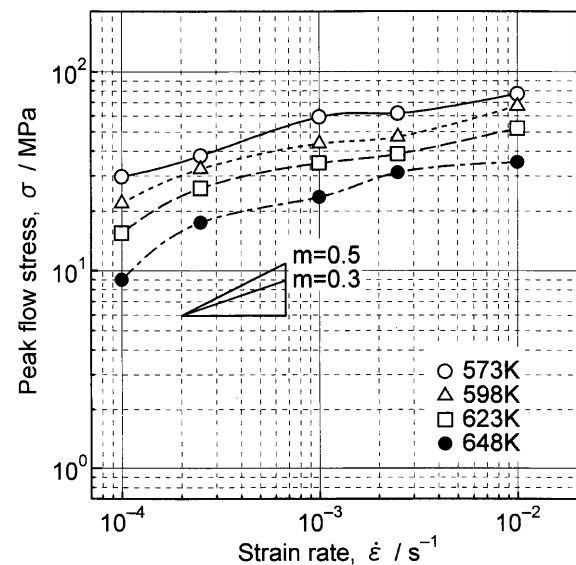


Fig. 8.  $\ln \sigma$  vs.  $\ln \dot{\epsilon}$  curves in RF material obtained by tensile testing performed at temperatures indicated<sup>2)</sup>.

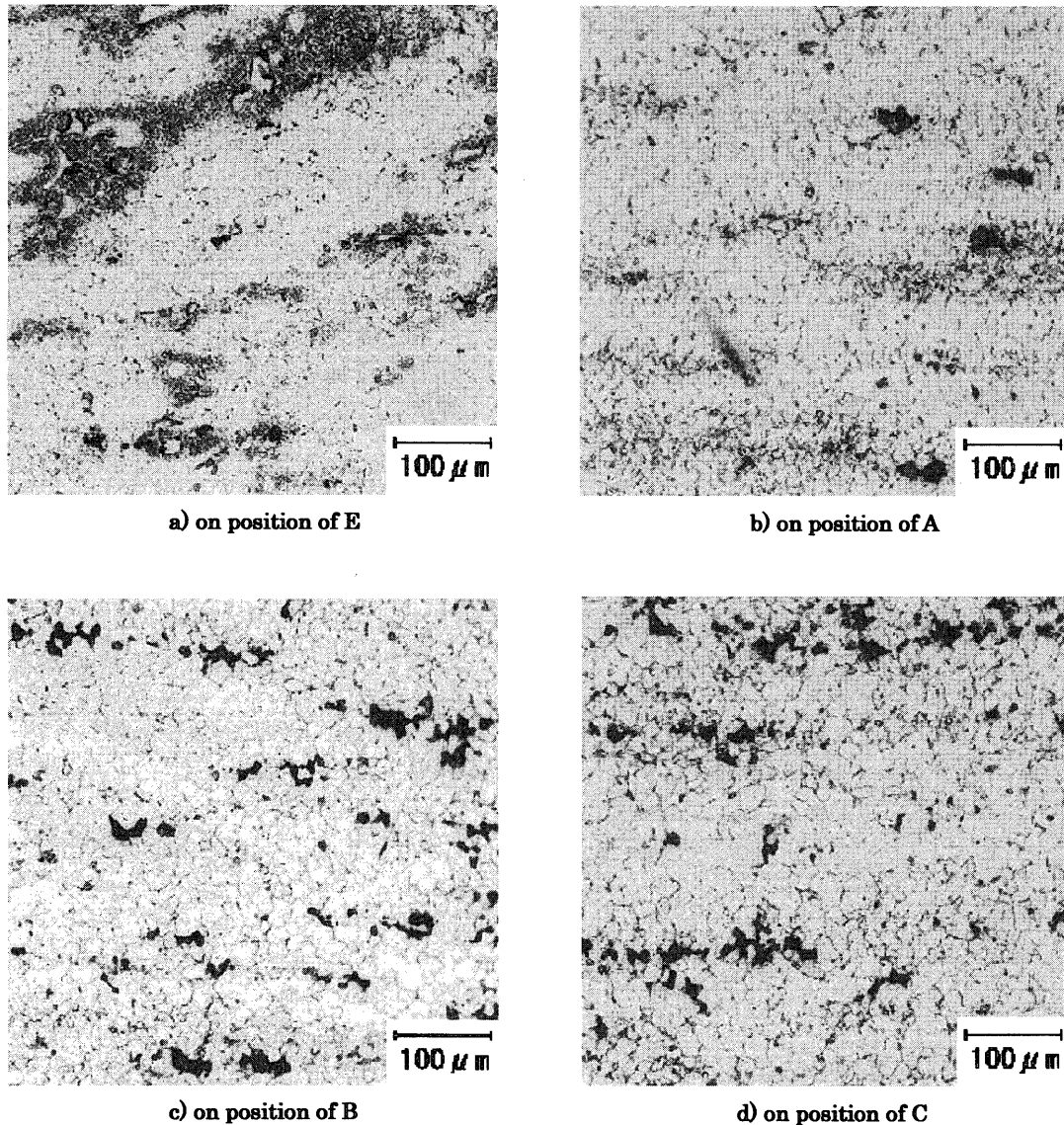


Fig. 9. Optical microstructures in RM material after failure on several positions in Fig. 6. (a) On position of E, (b) on position of A, (c) on position of B, (d) on position of C.

あるのに対し、下部では再結晶微細子が互いに食い合い、十数 $\mu\text{m}$ 程度の再結晶粒になっていることがよく分かる。なお、Fig. 4はこの再結晶粒を示したものであり、また熱処理後のRF材ではこのような再結晶微細子は全くみられなかった<sup>2)</sup>。これより、破断部分に近くなるほど、キャビティは生じやすくなる。しかし、破断部分の組織写真をモノクロ2階調表示しキャビティの面積率を求めると、RF材の破断部分では20.80%であった<sup>2)</sup>のに対し、RM材では11.82%とその数はそれほど多くはない。また、線分法による結晶粒径もRF材では30 $\mu\text{m}$ であった<sup>2)</sup>のに対し、RM材では変形量に対し、全く粗大化することなく、つかみ部の粒径とほとんど同じで、15 $\mu\text{m}$ を保ったままである。

ここで、超塑性を現象論 (phenomenological argument) 的にみれば、低応力でくびれの発生を伴わず、Fig. 6に示したように、均一に伸びることである。次にこれを組織論 (microstructural argument) 的にみれば、普通の塑性変形では

結晶粒が細長く、繊維状になるのに対し、超塑性ではFig. 9に示したように、大変形後も結晶粒が等軸のまま、すなわち最初の形をほとんど残しているということである。最後にこれを機構論 (metallurgical argument) 的にみることにする。

O. D. Sherby<sup>3)</sup>は、これまで提案された超塑性の機構、すなわちアコモデーション・モデルを、

- ①粒内クリープ (Nabarro-Herring creep<sup>4,5)</sup>)
- ②粒界クリープ (Coble creep<sup>6)</sup>)
- ③粒界拡散による粒界すべり (M. F. Ashbyと R. A. Verralによる grain switching モデル<sup>7)</sup>)
- ④上記③のモデルを修正したJ. R. Spingarnと W. D. Nixによる grain switching モデル<sup>8)</sup>)
- ⑤転位のスリップによる粒界すべり (R. C. Gifkinsによる Core-Mantle モデル<sup>9)</sup>における Mantle内での転位のスリップ)

の5つにまとめ、これらの中で、彼は⑤の機構を支持している<sup>3)</sup>。

一般に、高温クリープ変形の熱活性化過程におけるひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は、変形に要する活性化エネルギーを $Q$ とすると、

$$\dot{\epsilon} = A \cdot f(\sigma) \cdot \exp(-Q/RT) \dots \dots \dots (1)$$

で与えられる。 $A$ は材料定数、 $R$ はガス定数、 $T$ は引張温度である。

ここで、両辺の対数を取り、 $\sigma$ を一定とすれば、(1)式は

$$\ln \dot{\epsilon} = \text{Const.} - Q/RT \dots \dots \dots (2)$$

となる。

いま、Fig. 7から、 $\sigma$ を20MPa一定とし、それぞれの温度においてその応力に対するひずみ速度を求め、(2)式を使って $\ln \dot{\epsilon} - 1/T$ なる関係を再プロットすれば、Fig.10が得られ、その直線の勾配から、 $Q$ の値が求められる。そして、その値を求めると、 $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ が得られる。

なお、 $\sigma$ を20MPa一定としたのは、Fig. 7でのそれぞれの温度におけるピーク流動応力-ひずみ速度曲線において、最大 $m$ 値の得られているピーク流動応力を $\sigma$ に用いたためである。

Table 3 に示すように、Mgの自己粒内拡散に要する活性化エネルギーの値は $135 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、自己粒界拡散に要する活性化エネルギーの値は $67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であることが知られている<sup>10)</sup>。本実験の高温引張試験で得られたRM材の活性化エネルギーの値、 $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ はMgの自己粒界拡散の活性化エネルギーの値にほぼ等しい。したがって、再結晶を中断されたAZ91Dの高温変形挙動は、自己粒内拡散に起因するRF材<sup>2)</sup>とは異なり、Mgの自己粒界拡散に律速されたものと考えられる。すなわち、RM材での超塑性変形は結晶粒内の問題に起因するものではなく、拡散を伴った形状不変のままの結晶粒の著しい粒界すべりや粒界移動に大きく左右されたものと思われる。しかし、そのとき結晶粒の粒界3重点で必然的に生ずることが予想されるgapおよびoffsetがどのような調和機構、すなわち先に述べたgrain swichingモデルによってキャンセルされたのかどうかは本実験の範囲内では定かでない。

また、RM材におけるこのような自己粒界拡散型の伸びには、本実験で示したように粒界の界面形状や結晶粒径の違いが大きく関与したことは事実であるが、更に再結晶微細子の存在が考えられる。すなわち、RM材の伸びは再結晶微細子が互いに食い合い一つの再結晶粒を形成しようとする過渡期に荷重を加えるという組織変化を伴った変形であったという点である。もし、この組織変化が先のgapおよびoffsetに対する調和機構として働いたならば、Fig. 9に示したように変形中に生じるキャビティはより少なくな

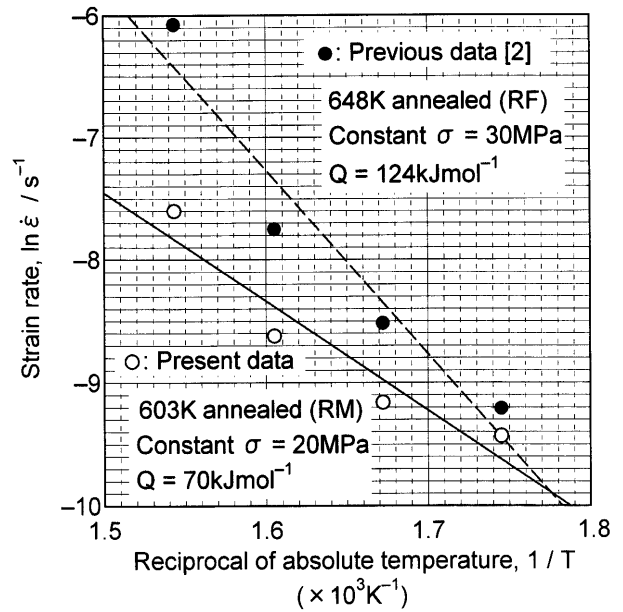


Fig. 10. Activation energy required for high temperature deformation in RM and RG materials.

Table 3. Self diffusion energies of Mg for volume diffusion and for grain boundary diffusion.

Material	Activation energy (kJ·mol <sup>-1</sup> )	
	Volume diffusion	Grain boundary diffusion
Mg in Mg	135 <sup>10)</sup>	67 <sup>10)</sup>

り、結果として大きな伸びが得られることになる。しかし、これについても本実験の範囲内では定かでない。

#### 4. 結言

再結晶を中断された(RM材)Mg-Al系合金, AZ91Dの試験片を種々の温度およびひずみ速度で引張った結果、以下の諸点を明らかにした。

- (1) ひずみ速度の増加に伴って、全伸びは小さくなる傾向がみられるが、その傾向は非常に緩やかであった。
- (2) 全伸びは、試験温度573Kの高ひずみ速度域を除き、本実験の範囲内のあらゆる試験温度およびひずみ速度領域で、約110%以上を示し、最大伸びは約270%に達した。
- (3)  $m$ 値は、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ から $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の間で、約0.5を示した。また、 $m$ 値0.3前後の領域は $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 付近まで続いた。
- (4) AZ91Dの超塑性変形に要する活性化エネルギーは $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で、この値はMgの自己粒界拡散に要する活性化エネルギーにほぼ等しい。
- (5) 再結晶を中断されたAZ91Dの超塑性変形挙動は、Mgの自己粒界拡散に律速される。

文 献

- 1) M.Mabuchi, K.Ameyama, H.Iwasaki and K.Higashi: *Acta Metall. Mater.*, **47** (1999), 2047.
- 2) Y.Torisaka, S.Fudetani and M.Hirohashi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1071.
- 3) O.D.Sherby and O.A.Ruano: Superplastic Forming of Structural Alloys, The Metallurgical Soc. of AIME, New York, (1982), 69.
- 4) F.R.N.Nabarro: Report on Conference on Strength of Solids, Physical Society, London, (1948), 75.
- 5) C.Hering: *J. Appl. Phys.*, **21** (1950), 437.
- 6) R.L.Coble: *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 1679.
- 7) M.F.Ashby and R.A.Verrall: *Acta Metall. Mater.*, **21** (1973), 149.
- 8) J.R.Spingarn and W.D.Nix: *Acta Metall. Mater.*, **26** (1978), 1389.
- 9) R.C.Gifkins: *Metall. Trans.*, **7A** (1976), 1225.
- 10) P.G.Shewmon: *J. Met.*, **8** (1956), 918.