

# AZ91 圧延材の高温における超塑性挙動

鳥阪 泰憲\*・筆谷 秀一\*<sup>2</sup>・水成 重順\*<sup>3</sup>・加藤 正仁\*・堀端 眞彦\*<sup>4</sup>・廣橋 光治\*<sup>2</sup>

Superplastic Flow at Elevated Temperatures in As-rolled AZ91 Sheet

Yasunori TORISAKA, Shuichi FUDETANI, Shigeyuki MIZUNARI, Masahito KATO, Masahiko HORIHATA and Mitsuji HIROHASHI

**Synopsis :** An alternative processing method for superplastic magnesium alloys has been studied on the form of sheet of Mg-9Al-1Zn (AZ91) via large strain by ingot metallurgy with an isothermal-rolling. Constant initial strain rate tensile tests have been conducted at elevated temperatures for AZ91 sheets as rolled with reduction in area of 90%.

The values of total elongation exceeded over 50% at all strain rates and at all testing temperatures except 673K, and the maximum total elongation exhibited 210%. The total elongation had a tendency to increase at low temperature side.

The strain rate sensitivity,  $m$ -values, exceeded over 0.5 at strain rates from  $1.0 \times 10^{-4}$  to  $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . The values of flow stress were lower than those of completely recrystallized AZ91 and did not depend so much on the tensile temperatures from 573 to 648K at high strain rates.

The activation energy required for superplastic flow in the high- $m$ -deformation was calculated to be 80–83  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . This value was close to the grain boundary self-diffusion energy of Mg.

Anisotropic textures were no seen in X-ray (0002) pole figure analysis (XPFA) by Schulz's reflection method. It was suggested that the stress concentrations through grain boundaries or in grains could be relaxed during superplastic deformation process and the superplastic flow was more easily associated with boundary diffusion.

**Key words :** magnesium alloys; AZ91; superplasticity; isothermal-rolling; activation energy; boundary diffusion; X-ray diffraction; pole figure; X-ray pole figure analysis; anisotropic texture.

## 1. 緒言

マグネシウム合金は実用金属中最も軽いため、構造材料として、各方面からその用途が大いに期待されている。しかしながら、一般にこれらの合金は非常に脆いため、室温近くでは加工が難しく、成形するのが困難である。これまで上記の改善策として、種々の合金元素の添加が行われ、その成果が数多く報告されてきた<sup>1-4)</sup>。最近では、再結晶法を用いた結晶粒の微細化、特に超塑性技術により、上記脆さの改善を目指そうという動きがある。しかし、この方法では再結晶温度以下で大きな加工をどのようにして与えるのか、ということが重大な問題となる。なぜなら、六方晶(hcp)を有するマグネシウム合金では、このような大きな加工を与えることがほとんど不可能なためである。

Sherby<sup>5)</sup>とHigashi<sup>6)</sup>は、いくつかのアルミニウム合金において、通常の鍛造速度に近い $1.0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超えるひずみ速度で超塑性が発現することを示した。彼らは粉末押出し(PM)法により、非常に微細化された結晶粒を得、高

速超塑性を実現化した。マグネシウム合金においても、アルミニウム合金同様、PM法<sup>7)</sup>やECAE (Equal Channel Angular Extrusion)<sup>8)</sup>を用いることにより、超微細化されたAZ91丸棒材の超塑性化が実現化しつつある。Mabuchiら<sup>7)</sup>は焼結、押出しという一連の工程から成るPM法により、 $1.8 \sim 2.8 \mu\text{m}$ の結晶粒をもつAZ91丸棒材が試験温度573K、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ において、250%以上の全伸びを有することを示した。更に、彼らは中間のひずみ速度領域で、ひずみ速度感受性指数、 $m$ 値が0.3以上を有することを示した。

一方、AZ91 鑄造材に恒温圧延法(以下、IMIR: Ingot Metallurgy with Isothermal-Rolling)を適用することにより微細化されたAZ91板材の超塑性化が報告されている<sup>9)</sup>。この単純な行程から得られる超塑性板材は、自動車関連の構造用材料として非常に有効である。しかし、IMIR後、完全に再結晶されたAZ91板材(以下、RF0材<sup>9)</sup>)は0.5以上の $m$ 値を示すが、変形中に結晶粒の粗大化が生じ、最大伸びは170%を示すに過ぎない。

原著論文: ISIJ Int., Vol. 47 (2007), No. 11, pp. 1692–1698

平成20年8月22日受付 平成20年9月22日受理 (Received on Aug. 22, 2008; Accepted on Sep. 22, 2008; originally published in ISIJ Int., Vol. 47, 2007, No. 11, pp. 1692–1698)

\* 産業技術総合研究所 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-2-1 Namiki Tsukuba 305-8564)

\* 2 千葉大学工学部電子機械工学科 (Graduate School of Science and Technology, Chiba University)

\* 3 広島県立東部工業技術センター (Eastern Hiroshima Prefecture Industrial Research Institute)

\* 4 奈良教育大学 (Nara University of Education)

そこで本研究では、IMIR後、再結晶処理を施さない圧延されたままのAZ91板材（以下、AR0材）を種々の温度およびひずみ速度で引張り、そのときの全伸び、 $m$ 値および活性化エネルギーを求め、RF0材と比較検討した。

## 2. 実験試料および方法

本実験に供した試料はMg-Al系鋳造合金AZ91で、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の圧延ビレットを切り出し、長さ方向の一端に圧延のための先付けを行った後、恒温圧延に供した。すなわち、あらかじめロール温度を573Kまで加熱しておき、これらの圧延ビレットを電気炉中にて573Kで300s保持後、1パス当たり0.5mmの圧下量で圧延し、最終厚さを1mm（圧下率90%）とした。このとき用いた恒温圧延機の最高到達表面温度は673K、また最大圧延荷重は196kNである。

AZ91鋳造材および引張り前のAR0材での圧延面に対するX線ディフラクトメータの回折結果を、Fig. 1およびFig. 2にそれぞれ示す。AZ91では、マグネシウム固溶体 $\delta$ 相および共晶 $\gamma$ 相( $Mg_{17}Al_{12}$ )の2相しか存在しないことが分かる。また、AZ91鋳造材では、主すべり面である(0001)底面すべりが非常に少ないのに対し、IMIR後では、Fig. 2で示したように、このピークが非常に大きく出現している。

AZ91鋳造材および引張り前におけるAR0材の光顕組織をFig. 3に示す。図中、白色部分は $\delta$ 相を、所々の灰色部分は $\gamma$ 相をそれぞれ示している。圧延直後のAR0材では、

Table 1. Chemical composition of AZ91 alloy (mass%).

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

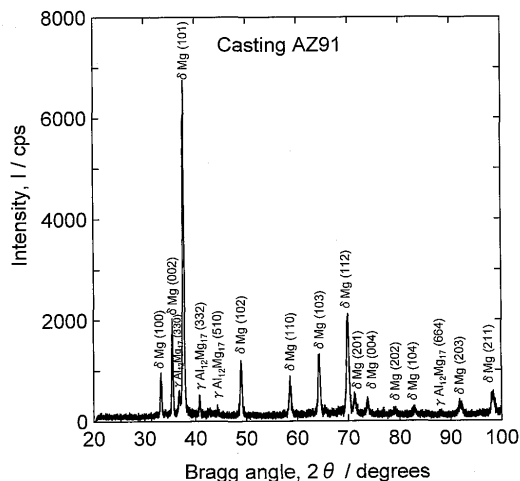


Fig. 1. A result of X-ray diffraction measurement for AZ91 ingot.

結晶粒界はそんなに明白ではないが、動的再結晶の結果であろうと思われる数多くの結晶粒が見られる。

高温引張試験には、以上のような組織を有するAR0材を用いて行った。すなわち、AR0材からFig. 4に示す形状に試験片を切り出した後、573K、598K、623K、648Kおよび673Kの試験温度で、また $1.0 \times 10^{-4} s^{-1}$ 、 $2.5 \times 10^{-4} s^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^{-3} s^{-1}$ 、 $2.5 \times 10^{-3} s^{-1}$ および $1.0 \times 10^{-2} s^{-1}$ の初期ひずみ速度一定で引張試験を行った。なお、引張試験は所定の温度に10min保持後、真空中で行った。そして、そのときの昇温速度は20K/minであった。

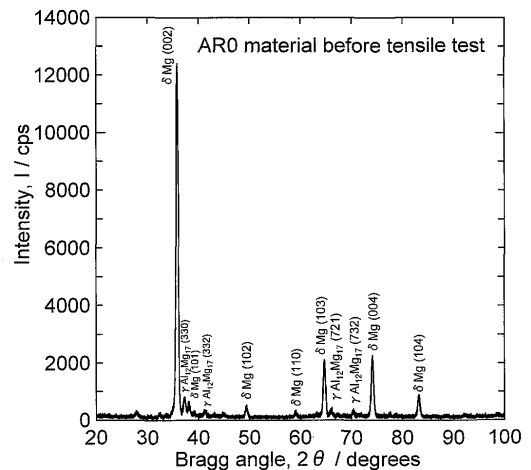


Fig. 2. A result of X-ray diffraction measurement for AR0 material.

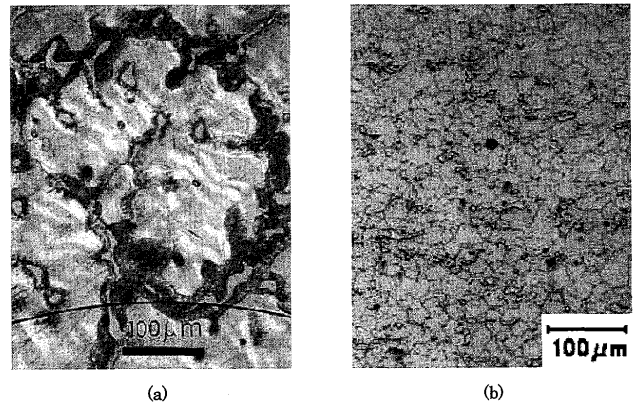


Fig. 3. Optical microstructure (a) of ingot and (b) as rolled. In (b), rolling direction is perpendicular to this figure.

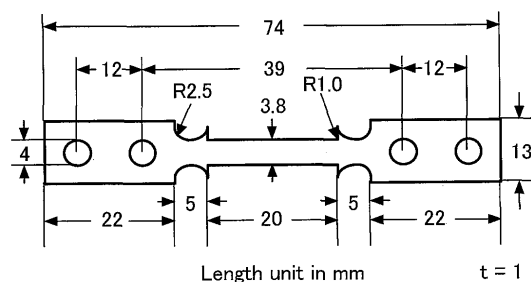


Fig. 4. Specimen dimensions for tensile tests.

### 3. 実験結果および考察

Fig. 5 は AR0 材について、 $x$  軸にひずみ速度を、 $y$  軸に全伸びをとってプロットしたものである。試験温度 673K を除くすべての試験温度およびすべてのひずみ速度で、全伸びは 50% を超え、最大伸びは RF0 材を上回り、210% に達している。

RF0 材および AR0 材について、試験温度を  $x$  軸に、全伸びを  $y$  軸にとってプロットした結果を Fig. 6 および Fig. 7 にそれぞれ示す。ここで、RS および RF は Fig. 8 に示したように、再結晶開始温度および再結晶終了温度をそれぞれ示す。RF0 材では、Fig. 6 で示したように、試験温度が高くなればなるほど全伸びが増大するのに対し、AR0 材では全伸びの最大となるピーク温度は低温度側に移動する傾向を示している。

破断後の組織の代表例として、試験温度 573K、ひずみ

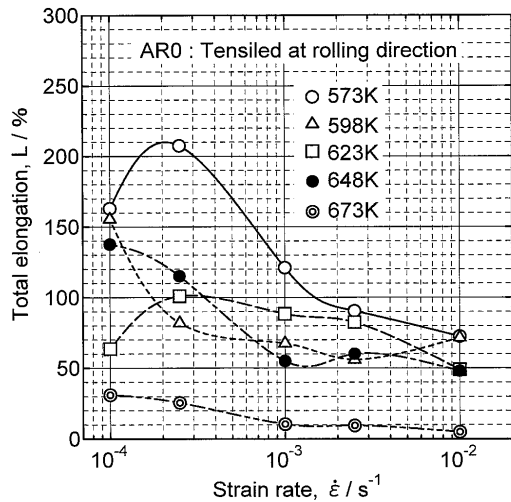


Fig. 5. Variation in elongation to failure as function of strain rate at indicated temperatures for AR0 material.

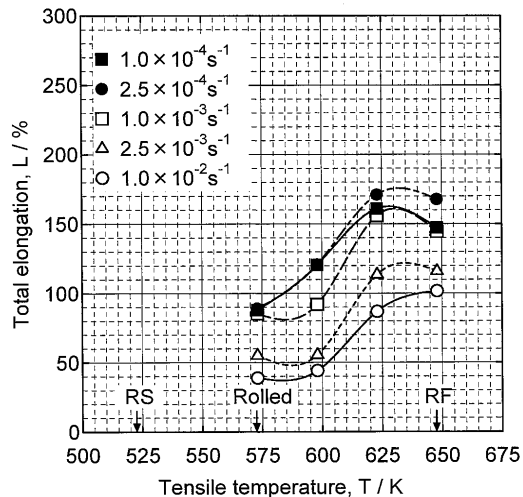


Fig. 6. Variation in elongation to failure as function of tensile temperature at indicated strain rates for RF0 material.

速度  $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  における AR0 材の破断後の光顕組織を Fig. 9 に示す。図には数多くのキャビティが見られ、また結晶粒の平均粒径は RF0 材同様、約  $30 \mu\text{m}^9$  である。

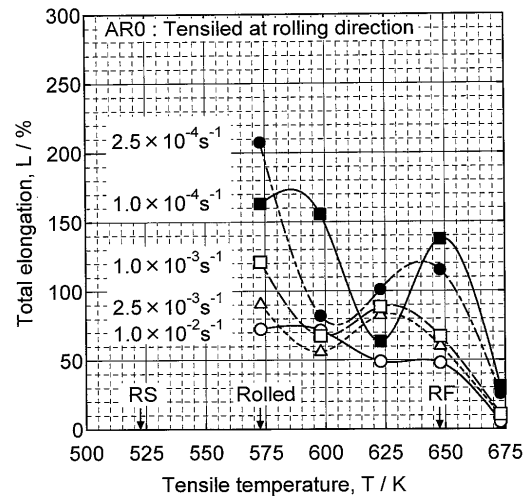


Fig. 7. Variation in elongation to failure as function of tensile temperature at indicated strain rates for AR0 material.

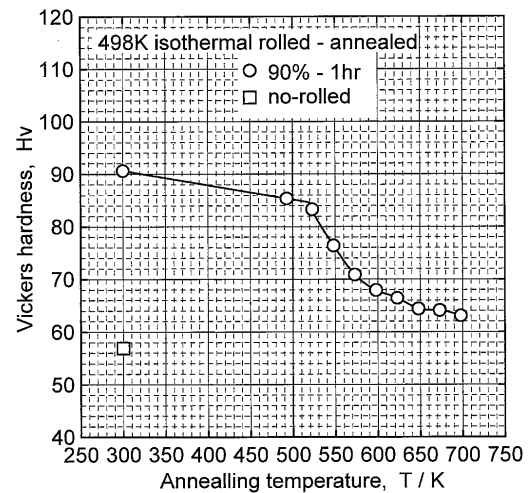


Fig. 8. Effect of annealing temperature on hardness for 498K isothermally rolled AZ91.

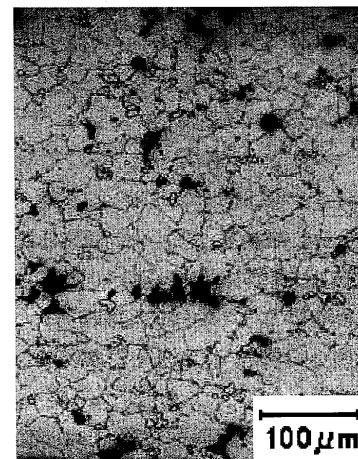


Fig. 9. Optical microstructure after failure for AR0 material. Rolling direction is perpendicular to this figure.

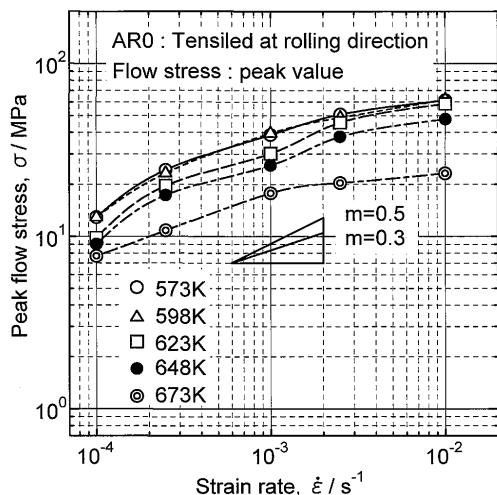


Fig. 10. Variation in flow stress corresponding with peak value as function of strain rate at indicated temperatures for AR0 material.

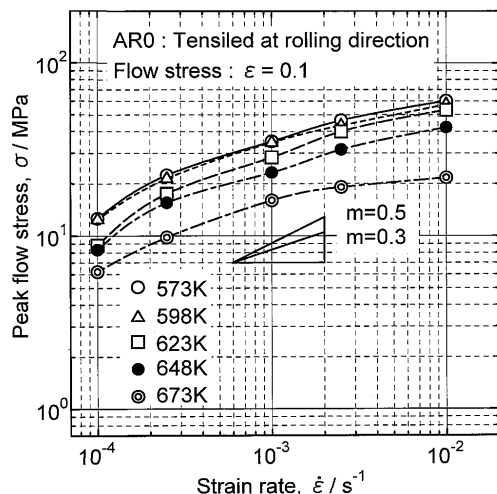


Fig. 11. Variation in flow stress corresponding with strain of 0.1 as function of strain rate at indicated temperatures for AR0 material.

マグネシウム合金の超塑性試験では、流動応力の測定に、応力-ひずみ曲線の0.1 (10%) ひずみに対応する応力がよく用いられる (JIS H7501)。このような小さなひずみでは、結晶粒の粗大化は非常に少ないと仮定されるからである。

Fig.10およびFig.11は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流動応力とてそれぞれプロットしたもので、前者では流動応力にそのピーク値を、後者では流動応力に0.1のひずみに対応する応力を適用した。両図ともシグモイド曲線を示し、本実験におけるひずみ速度の範囲内では、しきい応力はみられない。また、両図においてm値の傾向にはそんなに大差はなく、ひずみ速度  $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  から  $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  の間において、0.5以上を示している。

破断に至るまでの代表的な荷重-変位曲線の生データを Fig.12に示す。これらの曲線は、一般の超塑性試験で得られる曲線とほぼ同じ形状を示していることが分かる。

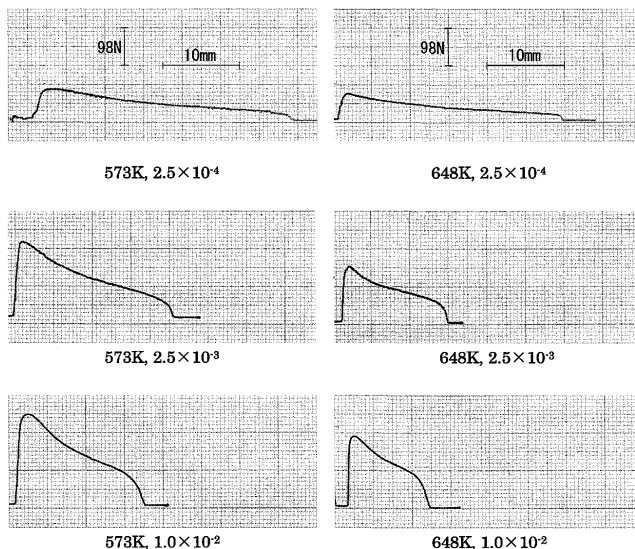


Fig. 12. Typical real data of stress vs. strain curves to failure for AR0 material.

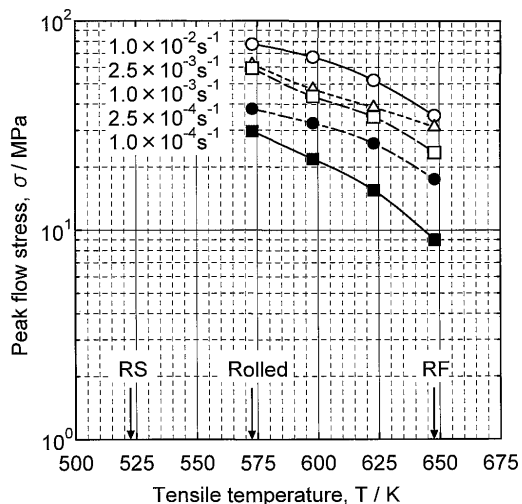


Fig. 13. Variation in peak flow stress as function of tensile temperature at indicated strain rates for RF0 material.

RF0材およびAR0材について、流動応力の試験温度に対する変化を Fig.13およびFig.14にそれぞれ示す。ここで、RSおよびRFは先に述べたように、再結晶開始温度および再結晶終了温度である。

RF0材では、Fig.13で示したように、試験温度が高くなればなるほど流動応力が減少するのに対し、AR0材では高ひずみ速度領域において、試験温度573Kから648Kでは、流動応力は試験温度に対しそんなに依存していない。

AR0材とRF0材での全伸びと流動応力における以上のような違いは、AR0材を実際に使用する上で、非常に有効である。なぜなら、低温超塑性が利用でき (Fig. 7参照)、また高ひずみ速度領域において、一樣なひずみおよび応力が期待できる (Fig.14参照) からである。

次に、AR0材では、なぜ大きな全伸びおよび高いm値が得られたのかを明らかにするため、AR0材の高温変形に要

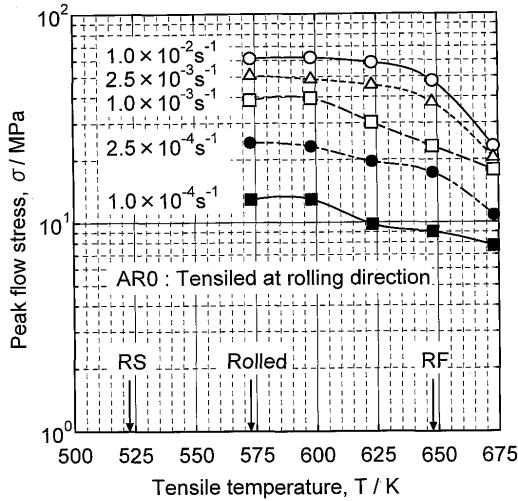


Fig. 14. Variation in peak flow stress as function of tensile temperature at indicated strain rates for AR0 material.

する活性化エネルギーを求めることにした。

一般に、多くの金属材料では融点  $T_{mp}$  の半分以上の温度になると、拡散によって生じる高温クリープ変形が支配的となる。この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、

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

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。

また、材料定数を  $K$ 、ひずみ速度感受性指数を  $m$  とすると、次式が成立する。

$$f(\sigma) = (\sigma/K)^{1/m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

そして、(2)式を(1)式に代入し、両辺の対数をとると、

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln A - (1/m) \cdot \ln K + (1/m) \cdot \ln \sigma - Q/RT \quad \dots\dots\dots (3)$$

が成立する。

このとき、 $\dot{\epsilon}$  を一定とすれば、(3)式は

$$\ln \sigma = \text{Const.} + (mQ/RT) \quad \dots\dots\dots (4)$$

また、 $\sigma$  を一定とすれば、(3)式は

$$\ln \dot{\epsilon} = \text{Const.} - Q/RT \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。

ここで、Fig.10およびFig.11を用い、最大  $m$  値の得られる  $\sigma$  を 15 MPa 一定とし、(5)式を使って  $\ln \dot{\epsilon} - 1/T$  なる関係をプロットすると、Fig.15が得られる。そして、直線の勾配から活性化エネルギーが求められ、その値はFig.10では  $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、Fig.11では  $83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  と計算される。

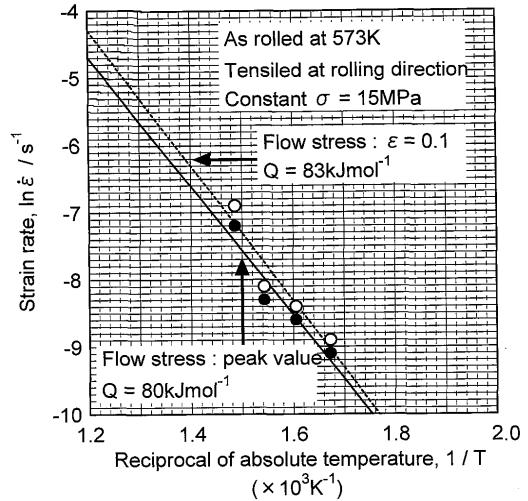


Fig. 15. Activation energies required for high temperature deformation in case of two kinds of flow stress corresponding with peak value and strain of 0.1 for AR0 material.

Table 2. Self diffusion energies of magnesium for volume diffusion and grain boundary diffusion.

Material	Activation energy ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	
	Volume diffusion	Grain boundary diffusion
Mg in Mg	135 <sup>10)</sup>	67 <sup>10)</sup>

Table 2に示すように、マグネシウム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AR0材の活性化エネルギーの値、 $80 \sim 83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  はマグネシウムの自己粒界拡散の活性化エネルギーの値に近い。したがって、AR0材の高温変形は超塑性を示し、主としてマグネシウムの自己粒界拡散に律速されたものと考えられる。

AR0材に比し、RF0材では超塑性変形に要する活性化エネルギーは  $124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  で、この値はマグネシウムの自己粒内拡散の活性化エネルギーの値に近い<sup>9)</sup>。

Watanabeら<sup>11)</sup>は押し後圧延されたAZ61板材を用い、遷移温度  $585 \text{ K}$  より低温度側 ( $523 \sim 573 \text{ K}$ ) では粒界拡散が変形を支配し、その活性化エネルギーは  $90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、高温度側 ( $598 \sim 673 \text{ K}$ ) では粒内拡散が変形を支配し、その活性化エネルギーは  $143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  であることを示した。Mabuchiら<sup>7)</sup>は、AZ91のチップ、焼結および押し出しから成る一連のプロセスにより、結晶粒が  $4.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$  に調節された丸棒材 (以下、IM AZ91) を用い、試験温度  $523 \text{ K}$ 、ひずみ速度  $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  で  $400\%$  以上の全伸びを得た。なお、PM法によるAZ91丸棒材 (以下、PM AZ91) については、緒言で述べた通りである。更に、彼らはIM AZ91材の超塑性変形に要する活性化エネルギーはPM AZ91材と同じで、 $121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  であることを示した。この値はマグネシウムの自己粒界拡散の活性化エネルギーの値よりも

大きい。そして、遷移温度はみられなかった。彼らは、このような大きな活性化エネルギーが得られた理由を、粒界拡散と粒内拡散の両方の組み合わせが変形を支配したためであると結論付けた。

AR0材の全伸びはIM AZ91材やPM AZ91材に比べ小さいが、RF0材よりは大きい。また、Mabuchiらと同じく、遷移温度はみられなかったが、活性化エネルギーは80~83 kJ·mol<sup>-1</sup>と、比較的小さかった。したがって、AR0材の変形機構はMabuchiらと同様、粒界拡散と粒内拡散の両方によるもので、どちらかという粒界拡散が粒内拡散を上回っていたものと思われる。

Fig.16は引張り前のRF0材での圧延面に対するX線ディフラクトメータの回折結果を示したものである。Fig. 2で示したAR0材と比べ、相違はほとんどみられない。そこで、これらの材料の集合組織の相違を知るため、X線極点図解析（以下、XPFA）をSchulzの反射法を用いて行うことにした。

回折角2θを(0002)のそれに合わせ固定した後、この状態で試料を、圧延面（圧延方向がRD）の幅方向(TD)であるA軸および圧延面の法線方向(ND)であるB軸の周りにそれぞれ回転させながらND面における(0002)面からの回折X線強度を計測した。

引張試験前のRF0材およびAR0材における(0002) XPFAの結果、すなわちポーラーネットと呼ばれる極点図をFig.17およびFig.18にそれぞれ示す。なお、破断後のXPFAは、破断後の試験片幅があまりに小さいため不可能であった。両図はA軸の回転角αをα=0~90°、またB軸の回転角βをβ=0~360°とし、αを半径方向の、βを円周方向の座標として、得られた回折強度をプロットしたものである。この結果、(0002)面からの回折強度の等高線図が得られる。ここで、図中心におけるα=90°は入・反射X線を含む面と試料面が垂直な状態で、先に述べたX線ディフラクトメータによる回折と同じである。

RF0材およびAR0材とも、底面すべりである(0001)面はND方向の周りに、α角が50~90°の範囲で見られる。しかし、RF0材では等高線は同心円上ではなく、花びら状の異方性をもち、また鋭く上がった山形になっており、その頂点は図中心に丁度一致している。これはRF0材の再結晶後の六方晶底面が大きな異方性をもちながらも、その多くは圧延面に対し、ほぼ平行に配向している傾向が強いことを示している。

これに対し、AR0材では等高線はほぼ同心円上に単調に盛り上がった山形になっている。そして、その頂点は図中心から圧延方向、すなわちND方向からRD方向におよそ5°程度ずれてはいるが、RM材で現われたような花びら状の異方性はほとんど見られない。

粒界拡散による粒界すべり(GBS)では、変形の進展に伴って粒界近傍、特に粒界3重点に応力集中が生じ、ひず

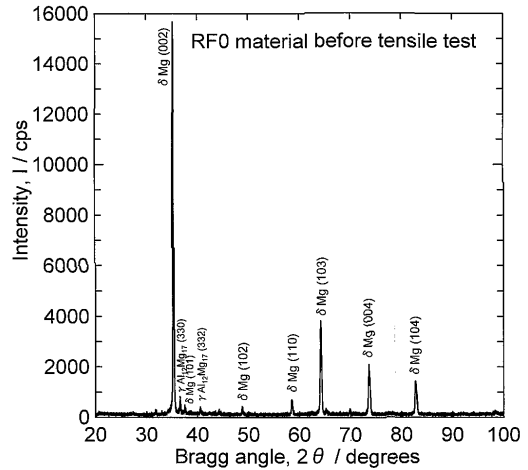


Fig. 16. A result of X-ray diffraction measurement for RF0 material.

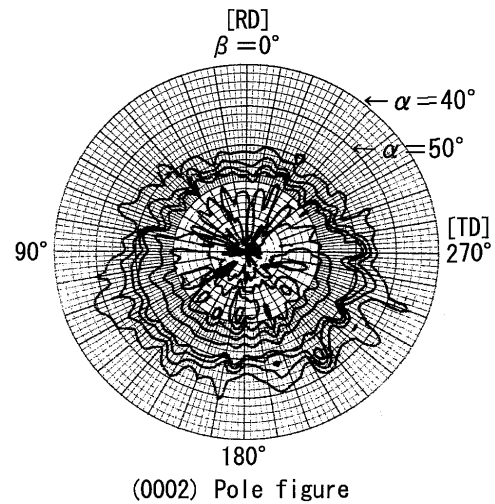


Fig. 17. (0002) pole figure corresponding to RF0 material.

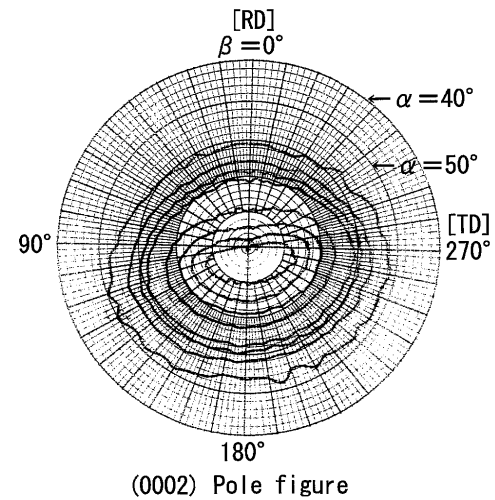


Fig. 18. (0002) pole figure corresponding to AR0 material.

み速度の増大に伴いこれは大きくなる。その結果、粒界3重点では必然的にギャップの生じることが予想される。そのため、超塑性の持続にはこのギャップに対するある何ら

かのオフセット機構が働く必要がある。現在、このオフセット機構として、粒界近傍における拡散や転位運動（転位クリープ）が有力<sup>12)</sup>である。AR0材では、RF0材に比し、集合組織における異方性が小さいため、転位クリープを働かせるための{0001}⟨11 $\bar{2}$ 0⟩主すべり系に対する結晶粒の回転が比較的少なく済んだものと考えられる。それ故、AR0材では、上記に述べた超塑性による変形の進展に伴って生じる応力集中が、RF0材に比し容易に緩和されたのであろう。その結果、AR0材は粒界すべりにおいて、何ら困難を伴うことなく、RF0材よりも優れた超塑性挙動を示したものである。

#### 4. 結言

Mg-Al系鋳造合金AZ91に恒温圧延を施し、圧延されたままのこれらの試験片を種々の温度および種々の初期ひずみ速度一定で引張った結果、以下の諸点を明らかにした。

(1) 試験温度673Kを除くすべての試験温度およびすべてのひずみ速度で、全伸びは50%を超え、最大伸びは210%を示した。

(2) 全伸びが最大となるピーク温度は低温度側に移動する傾向を示した。

(3) ひずみ速度感受性指数、 $m$ 値はひずみ速度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ から $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の間において、0.5以上を示した。

(4) 高ひずみ速度領域において、試験温度573Kから648Kでは、流動応力は試験温度に対しそんなに依存しなかった。

(5)  $m$ 値の高い領域での超塑性変形に要する活性化エネルギーは80~83 kJ·mol<sup>-1</sup>であった。この値はマグネシウムの自己粒界拡散に要する活性化エネルギーに近い。

(6) 引張試験前の試験片の集合組織における異方性は再結晶終了材に比し、低減した。

#### 文 献

- 1) M.Sahoo and J.T.Atokins: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982), 3654.
- 2) P.Metenier, G.Gonzalez-Doncel, O.A.Ruano, J.Wolfenstine and O.D.Sherby: *Mater. Sci. Eng.*, **A125** (1990), 195.
- 3) W.Fujitani, N.Furushiro, S.Hori and K.Kumeyama: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **40** (1992), 125.
- 4) W.Fujitani, K.Higashi, N.Furushiro and Y.Umakoshi: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **45** (1995), 333.
- 5) O.D.Sherby and J.Wadsworth: *Prog. Mater. Sci.*, **33** (1989), 169.
- 6) K.Higashi: *Mater. Sci. Forum*, **170** (1994), 131.
- 7) M.Mabuchi, T.Asahina, H.Iwasaki and K.Higashi: *Mater. Sci. Technol.*, **13** (1997), 825.
- 8) M.Mabuchi, K.Ameyama, H.Iwasaki and K.Higashi: *Acta Mater.*, **47** (1999), 2047.
- 9) S.Fudetani, S.Mizunari, M.Horihata, Y.Torisaka and M.Hirohashi: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 694.
- 10) P.G.Shewmon: *J. Met.*, **8** (1956), 918.
- 11) H.Watanabe, T.Mukai, M.Kohzu, S.Tanabe and K.Higashi: *Acta Mater.*, **47** (1999), 3753.
- 12) Y.H.Wei, Q.D.Wang, Y.P.Zhu, H.T.Zhou, W.J.Ding, Y.Chino and M.Mabuchi: *Mater. Sci. Eng.*, **A360** (2003), 107.