

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04716

研究課題名(和文) 集合組織制御を用いた高室温成形性マグネシウム合金冷間圧延板材の創製

研究課題名(英文) Development of cold rolled magnesium alloy sheets with high room temperature formability through texture control

研究代表者

黄 新ショウ (HUANG, Xinsheng)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：80415679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、マグネシウム合金の冷間圧延性と室温成形性に及ぼす集合組織の影響を系統的に調査した。汎用マグネシウム合金であるAZ31合金に集合組織制御を適用した結果、弱い底面集合組織を持つ高温圧延材が強い底面集合組織を持つ通常圧延材に比べ、限界冷間圧下率が14%から34%に格段に向上した。初期集合組織をランダム化することにより、冷間圧延性が顕著に改善するだけでなく、焼鈍後に弱い底面集合組織を示すため、室温成形性も大幅に向上することが確認された。これはより均一に多く導入されたせん断帯にランダムな配向を示す再結晶粒が形成されるためであることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マグネシウム合金の冷間圧延性と室温成形性の向上は実用化に向けて非常に重要な課題である。集合組織制御により、鉄鋼材料やアルミ合金と同様に冷間圧延ができ、しかも優れた室温成形性を示すマグネシウム合金冷間圧延材の創製ができれば、マグネシウム合金板材の需用が飛躍的に拡大することが期待される。本研究では、マグネシウム合金の冷間圧延性と室温成形性に及ぼす集合組織の影響を初めて系統的に調査し、初期集合組織をランダム化することにより、汎用マグネシウム合金の冷間圧延性が顕著に改善するだけでなく、焼鈍後に弱い底面集合組織を示すため、室温成形性も大幅に向上することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：This study systematically investigated the effect of texture on the cold rollability and room temperature formability of magnesium alloys. As a result of applying texture control to AZ31 alloy, a commonly used magnesium alloy, high-temperature rolled sheets with a weak basal texture significantly improved the critical reduction ratio of cold rolling from 14% to 34% compared to conventionally rolled sheets with a strong basal texture. It was confirmed that randomizing the initial texture not only markedly improved the cold rollability, but also significantly enhanced the room temperature formability because of the weak basal texture achieved after annealing. It was found that this is due to the formation of randomly oriented recrystallized grains within shear bands that are more uniformly introduced in large numbers.

研究分野：金属材料工学

キーワード：マグネシウム合金 圧延 集合組織 成形性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Mg は比重 1.74g/cm^3 で、鉄 (Fe) の $1/4$ 、アルミニウム (Al) の $2/3$ であり、実用金属材料の中で最も低密度である。高い比強度と曲げ剛性、易リサイクル性、豊富な資源、優れた振動減衰能と耐くぼみ性などの利点を有するため、新たな構造材料として注目されている。

一方、通常の Mg 合金は圧延と同時に強い底面集合組織が形成されることや、室温近傍で非底面すべりが殆ど活動しないことに起因して、室温近傍におけるプレス成形性が非常に低いことが、板材の実用化に際しての問題となっている。また、冷間圧延性が悪く、圧延中の割れ発生を抑制するために、加熱して圧延する (熱間圧延) 必要があることも板材のコストを引き上げる要因となっている。

近年、Mg 合金板材の成形性は集合組織に強く影響されることが知られるようになり、集合組織制御により成形性を向上させる研究は活発になっている。その中で、申請者らは、固相線直下の温度で圧延する (高温圧延法) と、底面集合組織が著しく弱くなることを発見し、汎用 Mg 合金である AZ31 (Mg-3%Al-1%亜鉛 (Zn), mass%) 合金の室温張出し成形性 (エリクセン値: 3~5) を Al 合金並み (エリクセン値: 9 程度) まで飛躍的に向上させることに成功している¹⁾。この高温圧延法は、AM (Mg-Al) 系 Mg 合金や AT (Mg-Al-スズ (Sn)) 系 Mg 合金にも有効で、Al 合金並みの室温張出し成形性を実現している^{2,3)}。また、申請者らは、Mg-Zn 系合金に特定な元素である希土類元素 (RE) やカルシウム (Ca) を微量添加すると、一般的な Mg 合金圧延温度 (250~450) でも、(0002) 極が圧延板幅方向 (TD) に約 35° 大きく傾斜する特異な集合組織 (TD-split texture) を形成することにより、Al 合金並みの優れた室温張出し成形性が得られることを明らかにしている^{4,5)}。

一方、Mg 合金の冷間圧延に関する研究はまだ乏しく、冷間圧延性への影響要素が明らかにされておらず、合金組成が冷間圧延中の動的回復や動的再結晶、集合組織形成、室温成形性にどのように影響を及ぼすかも不明である。初期材料組織の影響に関しては、大きな寸法の試料の作製が困難であるが、ECAP (Equal channel angular pressing) 強ひずみ加工法により作製された純 Mg は、せん断方向に大きく傾斜した (0002) 極を示す集合組織と微細結晶粒組織により、限界冷間圧下率が 80% に向上することが報告されている。この結果は底面すべりの活動に好適な初期集合組織が、冷間圧延性の向上をもたらすことを示唆している。元素添加の効果に関しては、純 Mg にセリウム (Ce) 等の希土類元素を微量添加すると、冷間圧延性が改善することが知られている。0.2mass%Ce を添加した Mg 合金は、純 Mg より冷間圧延性が大幅に改善するが、熱間圧延材の室温成形性の改善はわずかである (エリクセン値: 5 程度)⁴⁾。これは冷間圧延性に関する知見を圧延後の焼鈍材の室温成形性に直接関連付けることが難しいことを示唆している。現状では、コスト、強度と耐食性などの問題を抱えているリチウム (Li) 添加合金以外、Mg 合金冷間圧延材の室温成形性を調査した報告はまだほとんどないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、高い室温成形性をもたらす異なるタイプの集合組織を冷間圧延に供し、冷間圧延性と冷間圧延焼鈍材の室温成形性に及ぼす初期集合組織と固溶元素の影響および組織形成のメカニズムを明らかにするとともに、高室温成形性 Mg 合金冷間圧延材の創出を目標としている。

3. 研究の方法

はじめに、高温圧延により集合組織をランダム化した AZ 系合金、AM 系合金と AT 系合金の高温圧延材および微量特定元素添加により TD-split texture を示す Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金圧延材を作製した。具体的には、高温圧延は 505 ~ 525 において、Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金の圧延は 375 において厚さ 5 mm の押出材から 5 パスの圧延により厚さ 1.6 mm の圧延材を作製した。また、比較材として、400 の圧延温度において同様な条件で強い底面集合組織を示す汎用 Mg 合金である AZ31 合金の通常圧延材を作製した。その後の冷間圧延を実施する前に、いずれも 350 1 時間の焼鈍処理を行った。

次に、得られた各合金の熱間圧延材 (焼鈍材) に対し、1 パス当たり 5% の圧下率でマルチパス冷間圧延を行い、パス間焼鈍せず、エッジ割れが発生し始める際の限界冷間圧下率を調べた。

さらに、冷間圧延材に対して、焼鈍処理を行い、機械的特性と成形性の評価および組織形成過程の調査を行った。引張試験と成形性試験はそれぞれインストロン型万能試験機とエリクセン社薄板成形試験機を用いて行った。材料組織観察には、電子後方散乱回折 (EBSD) を用いて集合組織と変形双晶などの解析を行った。初期焼鈍段階にある冷間圧延材の微細組織について、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。

4. 研究成果

(1) 冷間圧延性に及ぼす初期集合組織の影響

集合組織をランダム化した AZ (Mg-Al-Zn) 系合金と AT (Mg-Al-Sn) 系合金の高温圧延材およ

び TD-split texture を示す Mg 合金を対象として、初期集合組織と合金組成が冷間圧延性に与える影響を調査した。

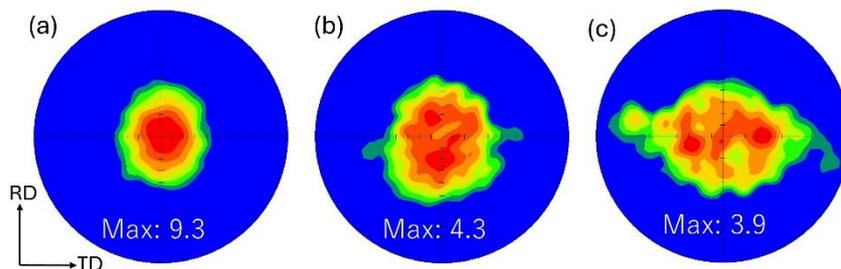


図1 (a) AZ31 合金通常圧延材、(b) AZ31 合金高温圧延材と (c) Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金圧延材の (0001) 集合組織

図1に例として冷間圧延に供した AZ31 合金通常圧延材、AZ31 合金高温圧延材と Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金圧延材の (0001) 集合組織を示す。AZ31 合金通常圧延材は強い底面集合組織強度 (9.3) を示すのに対し、AZ31 合金高温圧延材は半分以下に低減した底面集合組織強度 (4.3) を示し、圧延方向 (RD) に (0001) 極が傾斜する RD-split texture になっている。また、Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金圧延材は TD に (0001) 極が大きく傾斜する弱い TD-split texture (集合組織強度 3.9) を示している。従って、AZ31 合金高温圧延材と Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金圧延材は冷間変形時の底面すべり活動に好適な集合組織を形成している。

初期集合組織が AZ31 合金の冷間圧延性に及ぼす影響を調査した結果、弱い RD-split texture の底面集合組織を持つ高温圧延材が強い底面集合組織を持つ通常圧延材に比べ、限界冷間圧下率が 14% (3 パス) から 34% (8 パス) に格段に向上したことが確認された。一方、TD-split texture を有する Mg-1.5Zn-0.1Ca 合金圧延材は限界冷間圧下率が 19% (4 パス) であり、冷間圧延性が AZ31 合金通常圧延材に比べて向上したものの、集合組織の効果が限定的であった。これは初期集合組織が TD 方向変形に好適な (0001) 極傾斜を示すものの、RD に (0001) 面の方位分散が不足であるためと推測される。

さらに、1~6wt%Al、0~2wt%Zn と 0~3wt%Sn の組成範囲で、弱い集合組織を持つ AZ 系合金と AT 系合金の高温圧延材に対して、添加元素濃度が冷間圧延性に及ぼす影響を調査した結果、AM30 (Mg-3Al) 合金に 0.3wt%Zn または 0.3wt%Sn を僅かに添加すると、冷間圧延性がそれぞれ 19% (4 パス) から 30% (7 パス) または 26% (6 パス) に大幅に改善することを突き止めた。その中で、AZ31 合金高温圧延材は最も高い限界冷間圧下率 (34%) を示した。

(2) 冷間圧延材の特性に及ぼす初期集合組織の影響

初期集合組織のランダム化により優れた冷間圧延性が得られた AZ31 合金を主な対象として、限界冷間圧下率まで圧延した板材の組織、機械的特性と成形性および冷間圧延板材の特性に与える初期集合組織の影響を調査した。

始めに、弱い底面集合組織を持つ高温圧延材および強い底面集合組織を持つ通常圧延材に対し、それぞれ 34% と 14% の限界冷間圧下率まで 1 パス当たり 5% の圧下率で冷間圧延を行った。冷間圧延後に 200、250 と 350 で 1 h の焼鈍処理を実施した。次に、得られた焼鈍処理後の AZ31 合金冷間圧延材に対し、EBSD を用いた組織評価および室温での引張試験とエリクセン試験を行った。

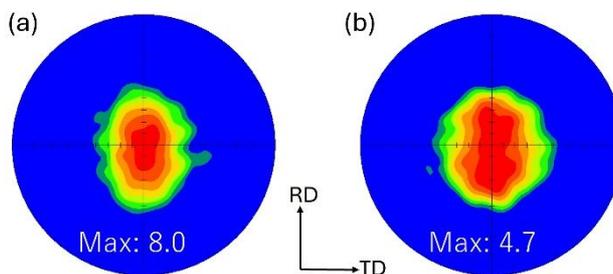


図2 350 1 時間の焼鈍処理を行った冷間圧延後の (a) AZ31 合金通常圧延材 (3 パス) と (b) AZ31 合金高温圧延材 (8 パス) の (0001) 集合組織

図2に 350 1 時間の焼鈍処理を行った冷間圧延後の AZ31 合金通常圧延材 (3 パス) と AZ31 合金高温圧延材 (8 パス) の (0001) 集合組織を示す。通常圧延材と高温圧延材の冷間圧延材 (焼鈍材) の底面集合組織強度はそれぞれ 8.0 と 4.7 であり、弱い初期集合組織を持つ高温圧延材は、通常圧延材に比べて、冷間圧延後 (焼鈍材) も弱い底面集合組織を維持した。また、高温圧延材は結晶粒径が 2 割以上減少した比較的的微細な結晶粒組織を示し、これは高い冷間圧下率によりひずみがより蓄積されたためものと考えられる。

表 1 AZ31 合金冷間圧延材の引張試験結果 (UTS:引張強度、YS:耐力、FE:破断伸び) と成形性試験結果 (IE:エリクセン値)

| 焼鈍条件 | 試験片方向 | AZ31 合金通常圧延材 (冷間圧下率 14%) | | | | AZ31 合金高温圧延材 (冷間圧下率 34%) | | | |
|--------|-------|-----------------------------|-------------|-----------|------------|-----------------------------|-------------|-----------|------------|
| | | UTS (MPa) | YS (MPa) | FE (%) | IE (mm) | UTS (MPa) | YS (MPa) | FE (%) | IE (mm) |
| 200 1h | RD | 281 | 193 | 24.2 | 3.3 | 284 | 208 | 29.2 | 7.0 |
| | TD | 289 | 218 | 26.1 | | 293 | 224 | 28.9 | |
| 250 1h | RD | 269 | 173 | 27.3 | 4.7 | 273 | 183 | 27.4 | 7.4 |
| | TD | 277 | 191 | 26.1 | | 281 | 202 | 28.3 | |
| 350 1h | RD | 268 | 167 | 27.3 | 4.9 | 268 | 167 | 26.4 | 7.8 |
| | TD | 276 | 190 | 23.5 | | 275 | 187 | 27.4 | |

表 1 に各条件で焼鈍処理を行った AZ31 合金冷間圧延材の引張試験結果と成形性試験結果を示す。高温圧延材は、通常圧延材に比べて、弱い集合組織の効果で、350 焼鈍処理後の冷間圧延材の室温エリクセン値が 4.9 mm から 7.8 mm に大きく向上した。さらに、200 への焼鈍低温化により、室温エリクセン値 7 mm 以上の優れた冷間成形性を概ねに維持しながら、結晶粒径が 10.1 μm から 5.7 μm まで微細化された再結晶粒組織により、平均耐力が 177MPa から 216MPa に向上し、大幅な強度向上が得られた。以上の結果から、AZ31 合金の初期集合組織をランダム化することにより、冷間圧延性が顕著に改善するだけでなく、焼鈍後に弱い底面集合組織を示すため、室温成形性も大幅に向上することを明らかにした。

(3) 冷間圧延材の集合組織形成機構

初期集合組織のランダム化により優れた冷間圧延性が得られた AZ31 合金を主な対象として、冷間圧延に伴う材料組織の変化および冷間圧延後の焼鈍処理中の再結晶挙動を調査した。

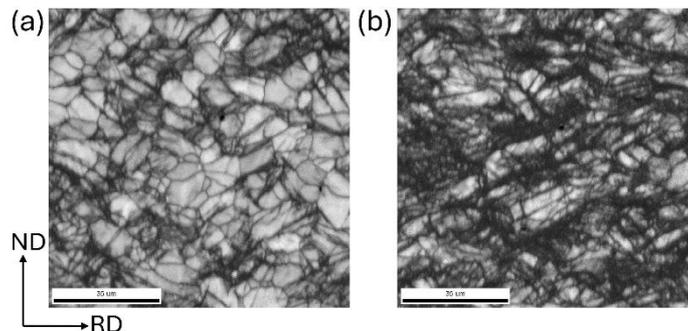


図 3 冷間圧延後の (a) AZ31 合金通常圧延材 (3 パス) と (b) AZ31 合金高温圧延材 (8 パス) の IQ (Image Quality) マップ

始めに、弱い底面集合組織を持つ高温圧延材および強い底面集合組織を持つ通常圧延材に対し、それぞれ 34% と 14% の限界冷間圧下率まで 1 パス当たり 5% の圧下率で冷間圧延を行い、EBSD により冷間圧延中の組織変化を評価した。図 3 に冷間圧延後の AZ31 合金通常圧延材 (3 パス) と AZ31 合金高温圧延材 (8 パス) の IQ (Image Quality) マップを示す。通常圧延材は歪み集中により局所に粗大せん断帯を形成し、早期な割れ発生を誘起した。これに対し、高温圧延材は比較的均一な変形組織を示し、この歪み集中の低減は冷間圧延性の向上に繋がったと考えられる。また、高温圧延材は冷間圧延パスが多いため、せん断帯がより均一に多く形成された。通常圧延材は冷間圧延中に底面集合組織強度が 9 程度を維持したが、高温圧延材は底面集合組織強度が 4.3 から 6.9 に徐々に増大した。これは弱い初期集合組織の影響で、より活発な引張双晶発生や底面すべり活動によるものと考えられる。

次に、冷間圧延後に 200 で焼鈍処理を行い、EBSD や TEM により初期焼鈍段階の再結晶挙動を調査した。高温圧延材と通常圧延材は両方ともせん断帯において再結晶粒が優先的に生成することが観察された。図 4 に 200 1 分間の焼鈍処理を行った冷間圧延後の AZ31 合金通常圧延材 (3 パス) と AZ31 合金高温圧延材 (8 パス) から抽出した再結晶粒の (0001) 集合組織を示す。初期集合組織からの影響が確認されず、いずれも 5 程度の強度を示す弱い底面集合組織になっている。初期焼鈍段階にある 200 10 秒の焼鈍材に対して TEM を用いて観察した結果、せん断帯

中の二次双晶内に再結晶粒が形成されることが確認された。一方、350℃焼鈍処理による完全再結晶状態では、通常圧延材は8.8から8.0にわずかに底面集合組織が弱化したことに対し、高温圧延材は底面集合組織強度が6.9から4.7に大幅に低下した。これは前者のせん断帯領域が少なく、材料全体の集合組織弱化に及ぼさないためと考えられる。

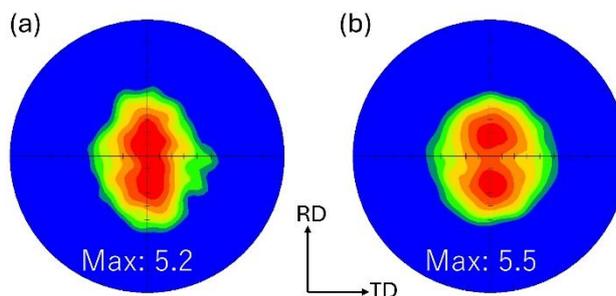


図4 200℃1分間の焼鈍処理を行った冷間圧延後の (a) AZ31 合金通常圧延材 (3パス) と (b) AZ31 合金高温圧延材 (8パス) から抽出した再結晶粒の (0001) 集合組織

以上のように、本研究では、冷間圧延材の焼鈍集合組織を弱化するために、初期集合組織を弱くすることにより、冷間圧延時の割れ発生を抑制しながら、せん断帯の割合を増やすことが重要であると示唆された。

<引用文献>

- 1) X.S. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, M. Mabuchi, J. Alloy Compd., 509 (2011) 7579-7584.
- 2) X.S. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, M. Mabuchi, Mater. Sci. Eng. A, 633 (2015) 144-153.
- 3) 福岡準史、塚田祐貴、小山敏幸、黄新ショウ、千野靖正、軽金属学会第137回秋期大会概要 (2019), 105-106.
- 4) Y. Chino, X.S. Huang, K. Suzuki, K. Sassa, M. Mabuchi, Mater. Sci. Eng. A, 528 (2010) 566-572.
- 5) Y. Chino, X.S. Huang, K. Suzuki, M. Mabuchi, Mater. Trans, 51 (2010) 818-821.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 Bian Mingzhe, Nakatsugawa Isao, Huang Xinsheng, Chino Yasumasa | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Improved Formability and Corrosion Resistance of Pure Magnesium by Parts-Per-Million-Level Addition of Copper and Calcium | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Magnesium Technology 2024 | 6. 最初と最後の頁 25 ~ 30 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-3-031-50240-8_5 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Bian Mingzhe, Nakatsugawa Isao, Matsuoka Yusuke, Huang Xinsheng, Tsukada Yuhki, Koyama Toshiyuki, Chino Yasumasa | 4. 巻 241 |
| 2. 論文標題 Improving the mechanical and corrosion properties of pure magnesium by parts-per-million-level alloying | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Acta Materialia | 6. 最初と最後の頁 1183938(1~12) |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2022.118393 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Bian Mingzhe, Matsuoka Yusuke, Huang Xinsheng, Ishiguro Yuya, Tsukada Yuhki, Koyama Toshiyuki, Chino Yasumasa | 4. 巻 254 |
| 2. 論文標題 Insights into the microstructures and mechanical properties of magnesium-calcium-transition elements: A combined experimental and simulation study | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Acta Materialia | 6. 最初と最後の頁 118958(1~16) |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2023.118958 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Bian Mingzhe, Huang Xinsheng, Chino Yasumasa | 4. 巻 866 |
| 2. 論文標題 Improving the stretch formability of a heat-treatable magnesium-aluminum-calcium-manganese alloy by copper addition at the parts-per-million-level | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A | 6. 最初と最後の頁 144671(1~9) |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2023.144671 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Bian Mingzhe, Nakatsugawa Isao, Huang Xinsheng, Chino Yasumasa |
| 2. 発表標題 Improved formability and corrosion resistance of pure magnesium by parts-per-million-level addition of copper and calcium |
| 3. 学会等名 TMS 2024 Annual Meeting & Exhibition (国際学会) |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Bian Mingzhe, Huang Xinsheng, Chino Yasumasa |
| 2. 発表標題 Enhancing deep drawability of Mg-Zn-Ca alloy sheet by the precipitation of Guinier-Preston zones |
| 3. 学会等名 軽金属学会第142回春期大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|