

機関番号：13102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010

課題番号：22860028

研究課題名（和文） 規則GPゾーン形成型マグネシウム合金の加工熱処理条件の最適化

研究課題名（英文） The optimum of thermal-mechanical deformation conditions of magnesium alloy with ordered G.P zone

研究代表者

徐 世偉 (Xu Shiwei)

長岡技術科学大学・工学部・外国語アドミニストレータ

研究者番号：50582780

研究成果の概要（和文）：

汎用元素のみを含有する Mg-3.6Al-3.3Ca-0.4Mn および Mg-6.0Zn-1.8Ca-0.4Mn (mass%) 合金鋳造材を用い、押し出し変形中の動的再結晶挙動および押し出し材の機械的性質とマイクロ組織因子の因果関係を解明した。その結果、Mg-3.6Al-3.3Ca-0.4Mn 合金の場合はナノスケールの析出相、微細分散した晶出化合物のピン止め効果による再結晶粒微細化および強い底面集合組織により、押し出しまま材でも 400MPa を超える耐力が得られ、既存の耐熱型 4032 アルミニウム合金 T6 処理材に匹敵する高強度、高延性化が低コストで達成し、日本発の低コストで優れた耐熱展伸マグネシウム合金が実現した。

研究成果の概要（英文）：

Hot extrusion was performed on the as-cast Mg-3.6Al-3.3Ca-0.4Mn and Mg-6.0Zn-1.8Ca-0.4Mn (mass%) alloys containing only ubiquitous alloying elements. Dynamical recrystallization (DRX) process during hot extrusion and the relationship between microstructures and mechanical properties of the as-extruded samples were investigated. The results show that the as-extruded Mg-3.6Al-3.3Ca-0.4Mn alloy sample exhibited a high tensile 0.2% proof stress of 410 MPa, due to the combined effect of nano-scale precipitates, fine dynamically recrystallized (DRX) grains pinned with fragmented intermetallic compounds and a strong basal texture. This strength and corresponding ductility are even superior to those of the T6-treated heat-resistant 4032 aluminum alloy. A new high-strength low-cost Mg alloy has been developed in Japan.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,260,000	378,000	1,638,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1,260,000	378,000	1,638,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：ユビキタス元素、低コスト高強度・耐熱マグネシウム合金、動的再結晶、規則GPゾーン、加工熱処理、機械的性質、合金設計指針、最適製造プロセス条件

1. 研究開始当初の背景  
近年、地球温暖化が人類の存亡をかけた深刻

な問題となっており、その原因とされる温室効果ガスの1つであるCO<sub>2</sub>削減が21世紀の科

学技術の最重要な課題となっている。このような背景のもと、CO<sub>2</sub>排出削減を目的とした輸送機器の軽量化を目指して世界的に研究開発が進められている。輸送機器の車体を100kg 軽量化すると燃費は約 0.88km/L 向上すると言われており、そのため、輸送機器部品の軽量化は非常に重要と言える。自動車等の輸送機器の車体軽量化の1つの手法として、軽量材料への置換が提案されている。その候補材として、構造用実用金属材料の中では密度が最も小さく、比強度、リサイクル性などに優れるマグネシウム(Mg)合金が次世代軽量化材料として期待されている。一方、押出形材や圧延材といった展伸材の適用例では、独 Volkswagen 社が試作車で、スペースフレームに押出材、ボンネットに圧延材を適用した例を報告している。しかし、汎用化された報告例は殆どなく、ダイカストに比べ展伸材の輸送機器への利用拡大は遅れている。その原因として、①高価な希土類元素を含有する合金を用い、製造コストが高く製品単価が高くなること、②熱間加工中の組織形成メカニズムに関する知識が不十分で、Al 合金のように圧延・押出しを行いことが難しい。そのため、今後、マグネシウム合金の用途を拡大し、種々の輸送機器の軽量化を大きく推進するためには、低コストで既存の軽量構造 Al 合金と同程度まで引張強さ、耐力、耐熱性、疲労特性を改善すること、ならびに Al 合金のように圧延・押出しを行ってから、熱処理のみで高強度化できるような汎用性の高い製造技術の確立が強く望まれている。

## 2. 研究の目的

自動車部品の超軽量化および輸送機器部品の低コスト高強度・耐熱マグネシウム合金の開発のために豊富で安価なユビキタス元素のみから構成される規則 GP ゾーン形成型 Mg-Al-Ca (Mn) および Mg-Zn-Ca (Mn) 系合金の再結晶挙動に及ぼす晶出化合物および粒内に形成されるナノ析出物の影響を解明し、その成果により高性能なマグネシウム合金創製のための合金設計指針とその最適製造プロセス条件の提案を目指す。

## 3. 研究の方法

(1) ①Mg-Al 系合金をベースとして Ca、Mn の添加量を変化させた合金を溶製し、第二相の種類、量および形態を変化させた供試材を溶製する。一方、②Mg-0.6mol%Zn-0.3mol%Ca 合金に Mn を添加した合金をベース合金として、時効硬化を発生させるため Zn:Ca 比を 2:1 に固定し、Zn と Ca の総添加量を変化させた Mg-Zn-Ca-Mn 合金を溶製する。それらの熱間加工(圧延および押出し)に伴う動的再結晶挙動およびマイクロ組織変化に及ぼす化合物の種類、量、粒内に形成されるナノ析出物および加工条件(温度、ひずみおよびひずみ速度)の影響を解明する。(2) (1)の結果を基

盤として、動的再結晶を十分に生じさせ得る条件で熱間加工後、熱処理した試料の機械的性質とマイクロ組織因子の因果関係を解明する。(3) (2)の結果を基盤として機械的性質に優れる素材の創り込みに必要な合金設計指針とその最適製造プロセス条件を提案する。

## 4. 研究成果

(1) 高強度耐熱汎用マグネシウム合金を開発するために、Al と Ca の質量比を 29 : 26、Al+Ca 総添加量を 7%、Mn 添加量を 0.4%とした Mg-3.6Al-3.3Ca-0.4Mn (mass%) (以下 AXM4304 と略す)合金 DC 連続鋳造材を用い、押出し比 20、押出しラム速度 0.1 mm/s、押出し温度 350°C という条件で押出し加工を行った。得られた押出し材のマイクロ組織を光学顕微鏡により観察した。押出し材の集合組織の評価には後方散乱電子回析(EBSD)を、連続鋳造材および押出し材の微細組織観察には高分解 TEM(JEOL 2100F)を、析出物中の元素マッピングには三元アトムプローブ(3DAP)を用いた。引張試験は押出し方向に平行に採取した JIS14A 比例試験片を用い、初期ひずみ速度  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  で大気中、室温にて行った。圧縮試験には円柱状試料を用い、引張試験と同条件で試験を行った。

図 1 に連続鋳造材のマイクロ組織を示す。粒界およびデンドライトアーム間(DAS)には共晶反応により晶出した層状の Al-Ca 系化合物が観察される。DC 鋳造による水冷効果により、その間隔は約 500nm と非常に微細である。一部に塊状白色の Al-Mn 系化合物も観察されるが、その体積率は 0.5%以下である。

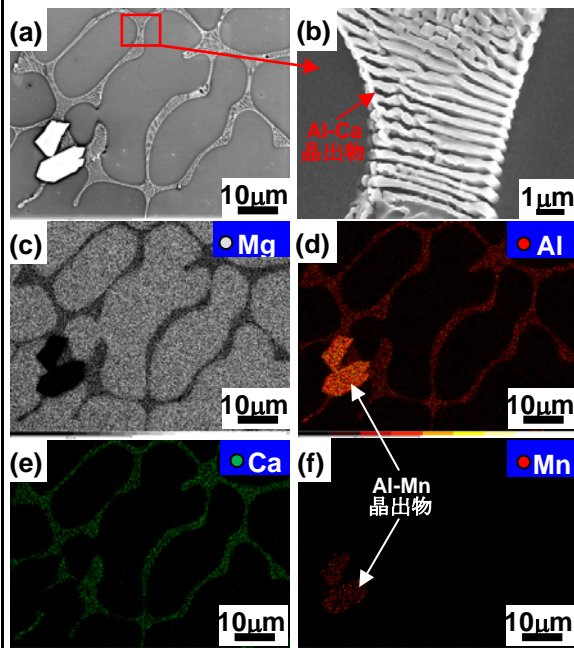


図 1. (a-b)DC 鋳造材の SEM 組織および (c-f)Mg, Al, Ca, Mn 元素マッピング。

図 2 に押出し方向(ED)に平行な断面のミ

クロ組織および EBSD 結果を示す。端部では動的再結晶により全体に微細な再結晶粒が形成されるものの、中央部では一部に押し出し方向に伸長した未再結晶領域が残留し、パイモータルな組織を形成する。再結晶率は  $68 \pm 7\%$  である。その再結晶粒の粒界には、DC 鋳造時に粒界および DAS 間に晶出していた Al-Ca 系化合物が押し出し中に破碎されたと考えられる粒状の化合物が存在する。これらの粒状化合物が粒界ピン止め効果を発現し、動的再結晶粒の粗大化を顕著に抑制し、約  $1\mu\text{m}$  の微細な動的再結晶粒が形成されるものと推測される。また、未再結晶領域は円周方向に平行に (0001) 底面が配向した強い底面集合組織を形成する。一方、微細な動的再結晶粒は比較的ランダム配向し、集合組織を形成しない。その結果、押し出し方向に引張荷重を負荷した場合の底面すべりに関連する平均的な (0001)  $\langle 11\text{-}20 \rangle$  Schmid 因子は 0.13 と小さい値を示す。

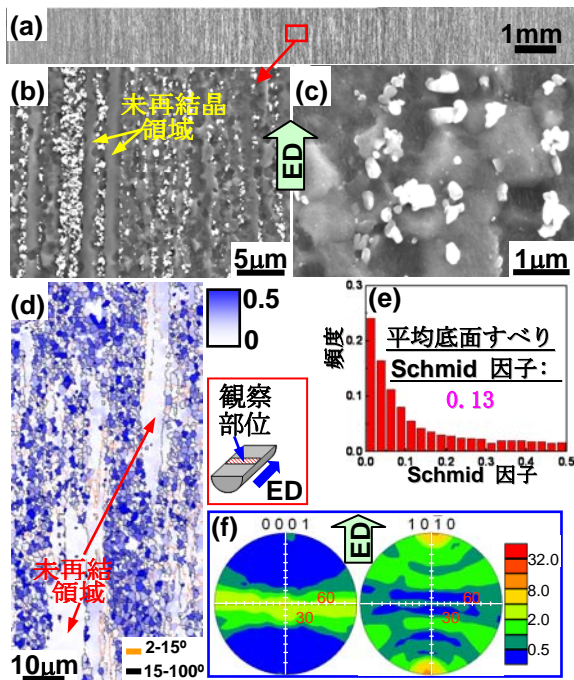


図 2. (a-c) 押し出し材のマイクロ組織および (d-f) EBSD 解析結果。

図 3 に鋳造まま材および押し出し材の TEM 組織および 3DAP による粒内析出物の元素マッピングを示す。鋳造まま材でも粒内には凝固後の冷却中に形成されたと考えられる底面に平行な板状ナノ析出物が観察される。この板状析出物は Mg-Al-Ca 系合金の時効により析出する規則 GP ゾーンと同じ析出相と考えられる。350°C という高温で押し出したにも関わらず、それらのナノ析出物の量は増加し、底面に沿って成長する。その板状析出物に加えて、その周りおよびその間にもナノスケールの球状析出物が出現する。それらのナノスケール析出物の 3DAP 解析から、板状析

出物は Al および Ca から構成され、球状析出物は Al および少量の Mn および Ca から構成され、後者は押し出し前の加熱中および押し出し中に析出する。

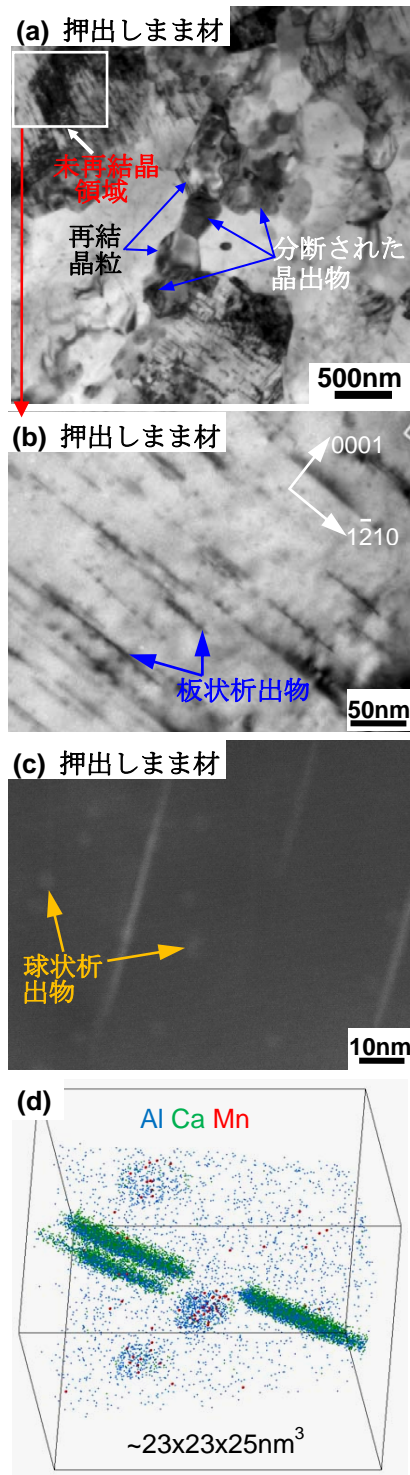


図 3. (a-c) 押し出し材の TEM 組織および (d) 3DAP による押し出し材の元素マッピング。

図 4 に押し出しまま材の引張・圧縮特性を示す。押し出しままの状態でも、引張強さ 420MPa、引張耐力 410MPa、伸び 5.6%と、既存の展伸用マグネシウム合金と比較しても



非常に高い強度を示す。さらに、比較材として示した AZ31 マグネシウム合金押し出し材より圧縮耐力が引張耐力より大きく下回るとい問題があるが、本合金の圧縮は引張耐力よりは低いものの、その値は 350MPa と、AZ31 合金の約 3 倍の値を示し、圧縮特性についても十分な強度が得られている。既存の耐熱型 4032 アルミニウム合金 T6 処理材に匹敵する高強度、高延性化が低コストで達成し、日本発の低コストで優れた耐熱展伸マグネシウム合金が実現すること明らかにした。

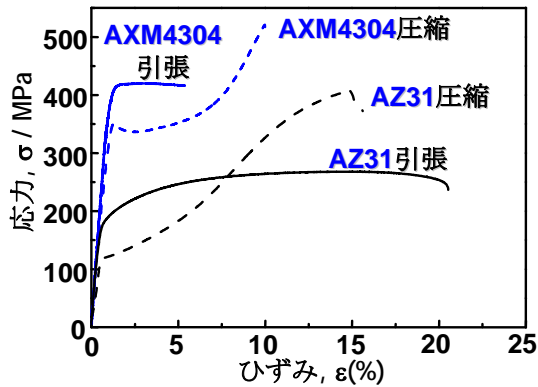


図 4. 押し出しまま材の引張・圧縮試験における応力-ひずみ曲線。

(2) 高温押し出し変形に伴う汎用マグネシウム合金の再結晶メカニズムを調べるために、Zn と Ca の原子比を 2 : 1、Zn+Ca 総添加量を 8%、Mn 添加量を 0.4%とした Mg-6.0Zn-1.8Ca-0.4Mn (mass%) 合金均質化処理材を用い、押し出し比 20、押し出しラム速度 0.1 mm/s、押し出し温度 350°C という条件で押し出し加工を行った。押し出し加工途中のディスクカート部のマイクロ組織を、後方散乱電子回折法 (EBSD) を用いて詳細に解析した。

図 1 にディスクカート部のマイクロ組織を示す。図 1 に赤線で囲まれた領域の EBSD 分析結果が図 2 および図 3 に示されている。押し出し変形初期に、まず粒内では (10-12) 引張双晶が生じ (図 1b および図 2a)、その後、引張双晶の形成、成長 (図 1c および図 2b) および合体 (図 1d) により双晶領域および初期押し出し集合組織 (図 2b-d) が形成される。双晶が生じていないマトリックス (matrix) では (1-100) <11-20> 柱面すべりの活発により再結晶挙動が早く、多量の低角粒界および亜結晶が形成される (図 2e)。分断された晶出化合物の周囲でも粒子促進核発生により多量の低角粒界および亜結晶が形成されている (図 3a)。これにより、押し出し変形初期に低角粒界の割合が増加する (図 4)。その後、回復を伴った転位の再配列により形成される小傾角粒界 (低角粒界) が大傾角化、すなわち動的な連続再結晶により多量の再結晶が形成される (図 3b)。一方、引張双晶領域

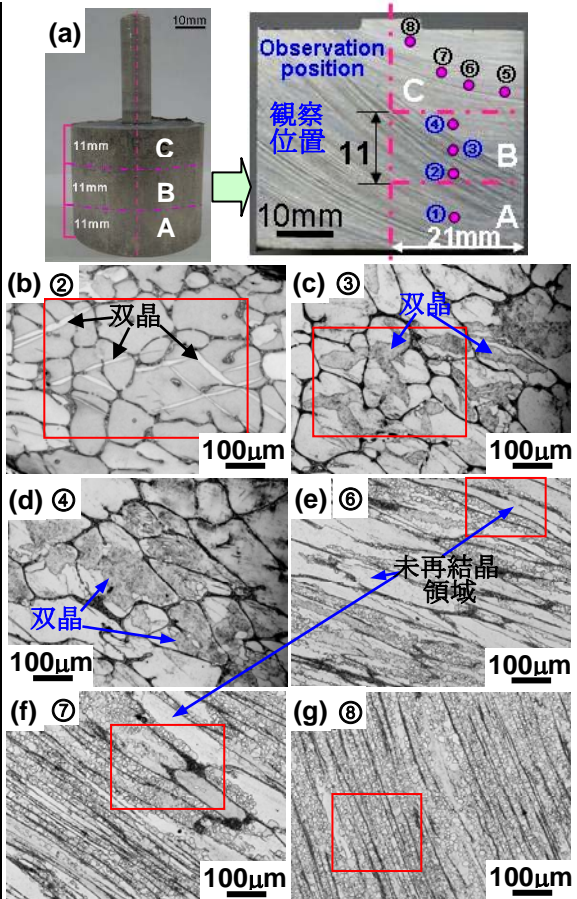


図 1. ディスクカート部のマイクロ組織。赤線で囲まれた領域は EBSD 分析の領域である。

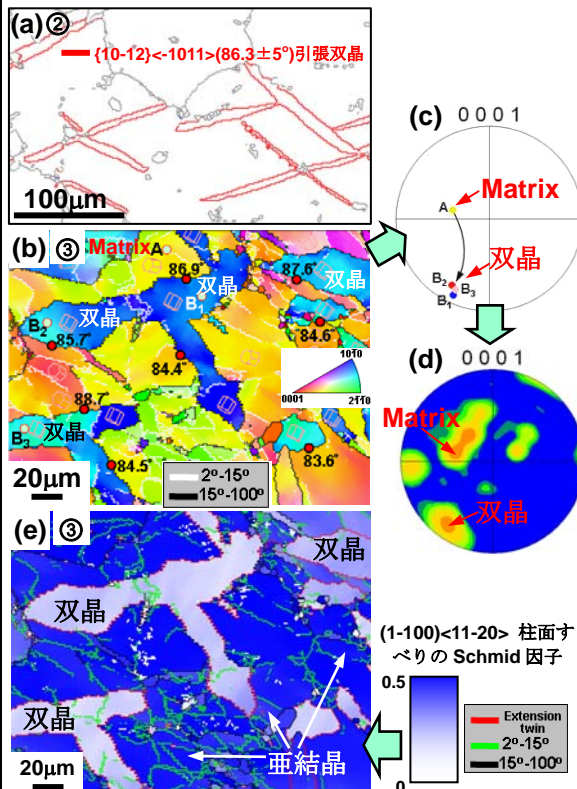


図 2. ディスクカート部②③位置の EBSD 分析。

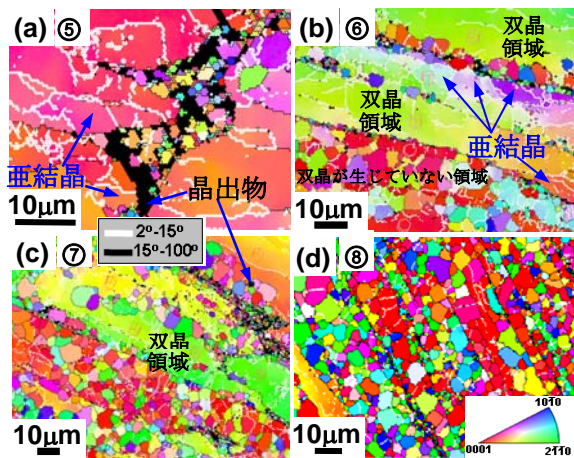


図3. ディスカート部⑤-⑧位置のEBSD分析。

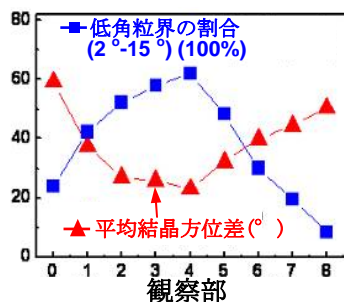


図4. 押し出し変形に伴う低角粒界の割合および平均結晶方位差の変化。

での再結晶挙動が遅いため、一時的な未再結晶領域が形成される(図3b)。その後、押し出し変形に伴う分断された晶出化合物バンド間の間隔が徐々に狭くなり(図1e-gおよび図3b-d)、そこでの粒子促進核発生および動的な連続再結晶により高再結晶率(98%)が得られる。これにより、押し出し変形後期に低角粒界の割合が減少する(図4)。

図5に押し出し変形に伴う集合組織の変化を示す。図5-③および図2b-dに示すように押し出し変形初期に引張双晶の形成により初期押し出し集合組織を形成、その後、引張双晶の成長、合体、動的な連続挙動および押し出し加工により材料の流動により押し出し材の集合組織を形成する。

以上の分析結果により引張双晶はMg-6.0Zn-1.8Ca-0.4Mn(mass%)合金の押し出し変形中の再結晶挙動、未再結晶領域の形成および集合組織の発展に及ぼす影響が大きい、この成果により高性能なMg-Zn-Ca-Mn合金創製のための最適製造プロセス条件の提案ができる。押し出し温度を適当に低下させて、引張双晶の成長を抑制されることにより強い底面集合組織を持つ微細な未再結晶領域を形成させ、再結晶粒の成長を抑制されることにより微細な再結晶粒を形成させる。以上のことにより、Mg-6.0Zn-1.8Ca-0.4Mn(mass%)合金の高強度化を図ることができる。ここで、押し出し速度は0.1mm/sのままで、押し出し

温度300°Cに低下させ押し出し加工を行った。図6に300°Cおよび350°Cで押し出し加工を行った時の押し出し材の引張特性を示す。押し出し温度の低下により、引張特性は大幅に向上し、破断ひずみを損なわずに、引張強さ43MPa、引張耐力71MPa向上させることに成功した。300°Cの押し出し材でも、引張強さ310MPa、引張耐力290MPa、伸び15.8%と非常に良い特性を示す。

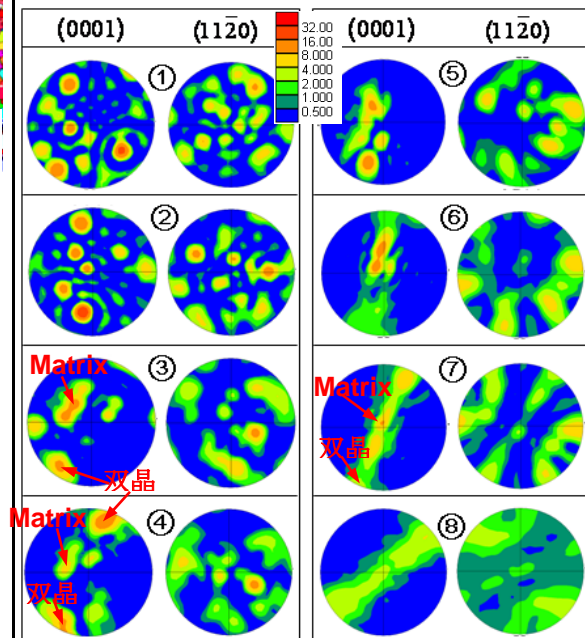


図5. 押し出し変形に伴う集合組織の変化。

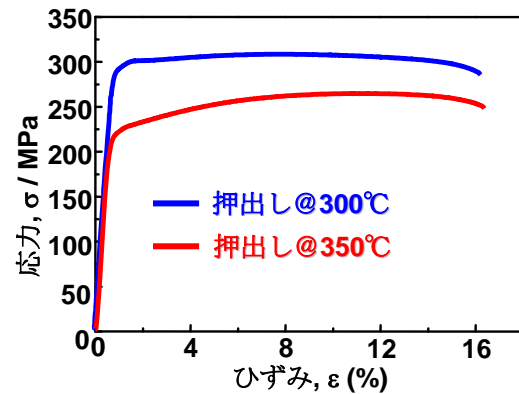


図6. 押し出し材の引張試験における応力-ひずみ曲線。

以上の成果をもとに高性能化を目指した組織制御を提案し、新たな展開へ向けた研究へと進展させている。これらの成果は、今年度第一著者として既に国際学術誌に3本掲載した。さらに、国際会議で4回口頭発表を行い、「軽金属学会関東支部若手研究者ポスター発表会」、「11<sup>th</sup> IUMRS International Conference in China」および「4<sup>th</sup> International Conference on Magnesium」では優秀ポスター発表賞を受賞した。

## 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 S.W. Xu, K. Oh-ishi, S. Kamado, F. Uchida, T. Homma, K. Hono, High-strength extruded Mg-Al-Ca-Mn alloy, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 65, 2011, pp. 269-272.
- ② S.W. Xu, M. Y. Zheng, S. Kamado, K. Wu, Dynamic microstructural changes during hot extrusion and mechanical properties of a Mg-5.0 Zn-0.9 Y-0.16 Zr (wt.%) alloy, Materials Science and Engineering A, 査読有, Vol. 528, 2011, pp. 4055-4067.
- ③ S.W. Xu, S. Kamado, T. Honma, Effect of homogenization on microstructures and mechanical properties of hot compressed Mg-9Al-1Zn alloy, Materials Science and Engineering A, 査読有, Vol. 528, 2011, pp. 2385-2393.
- ④ H. Yan, S.W. Xu, R. S. Chen, S. Kamado, T. Honma, E. H. Han, Twins, shear bands and recrystallization of a Mg-2.0%Zn-0.8%Gd alloy during rolling, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 64, 2011, pp. 141-144.
- ⑤ L. B. Tong, M. Y. Zheng, S.W. Xu, S. Kamado, Y. Z. Du, Effect of Mn addition on microstructure, texture and mechanical properties of Mg-Zn-Ca alloy, Materials Science and Engineering A, 査読有, Vol. 528, 2011, pp. 3741-3747.
- ⑥ L. B. Tong, M. Y. Zheng, S.W. Xu, K. Wu, S. Kamado, G. J. Wang, X. Y. Lv, Room temperature compressive deformation behavior of Mg-Zn-Ca alloy processed by equal channel angular pressing, Materials Science and Engineering A, 査読有, Vol. 528, 2010, pp. 672-679.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 徐世偉、鎌土重晴、本間智之、高温押出し変形に伴う Mg-5.99Zn-1.76Ca-0.35Mn(mass%) 合金の再結晶メカニズム、軽金属学会第 120 回春期大会、2011 年 5 月、名古屋大学.
- ② 鎌土重晴、徐世偉、大石敬一郎、本間智之、宝野和博、Mg-Al-Ca-Mn 系汎用合金の押出し加工中の動的組織変化を利用した超高度化、軽金属学会第 120 回春期大会、2011 年 5 月、名古屋大学.
- ③ 上野顕路、徐世偉、本間智之、鎌土重晴、Mg-Al-Ca-Mn 合金の圧延加工

中の組織変化とその圧延材の機械的性質、軽金属学会第 120 回春期大会、2011 年 5 月、名古屋大学.

- ④ 吉増龍一、徐世偉、本間智之、鎌土重晴、AZ91 マグネシウム合金高温圧縮材のミクロ組織と機械的性質に及ぼす Ca 増加の影響、軽金属学会第 120 回春期大会、2011 年 5 月、名古屋大学.
- ⑤ S.W. Xu, K. Oh-ishi, S. Kamado, F. Uchida, T. Homma, K. Hono, Development of extraordinary high-strength Mg alloy containing only ubiquitous alloying elements by hot extrusion, Proceeding of International Symposium on Global Multidisciplinary Engineering 2011, January 24-25, 2010, Nagaoka, Japan.
- ⑥ S. W. Xu, S. Kamado, T. Honma, Dynamic microstructural changes during hot extrusion and mechanical properties of a Mg-5.99 Zn-1.76 Ca-0.35 Mn (wt. %), 2010 Asian Forum on Light Metals alloy, October 26-29, 2010, Guilin, China.
- ⑦ S. W. Xu, S. Kamado, T. Honma, Microstructure evolution and DRX mechanisms in the Mg-0.2Zn-0.8Gd alloy during hot rolling process, 11<sup>th</sup> IUMRS International Conference in China, September 25-28, 2010, Qingdao, China.
- ⑧ S. W. Xu, S. Kamado, T. Honma, Influence of deformation temperature on the recrystallization behavior of homogenized AZ91 Mg alloy during hot compressive deformation, 4<sup>th</sup> International Conference on Magnesium, September 25-28, 2010, Qingdao, China.
- ⑨ 徐世偉、鎌土重晴、本間智之、AZ91 合金均質化処理材の高温圧縮変形中の再結晶挙動に及ぼす圧縮温の影響、軽金属学会関東支部 若手研究者ポスター発表会、2010 年 8 月、工学院大学.
- ⑩ 徐世偉、鎌土重晴、本間智之、350°Cにおける高温圧縮変形中の AZ91 合金鋳造材の再結晶メカニズム、軽金属学会第 118 回春期大会、2010 年 5 月、関西大学.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

徐世偉 (XU SHIWEI)

長岡技術科学大学・工学部・外国語アドミニストレータ

研究者番号：50582780

### (2) 研究分担者

研究者番号：

### (3) 連携研究者