

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2005～2008

課題番号：17206076

研究課題名 (和文) マグネシウム合金素材創製技術のグリーンプロセス化

研究課題名 (英文) Establishment of Green Processing Technology for Magnesium Alloys

研究代表者

鎌土 重晴 (KAMADO SHIGEHARU)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：30152846

研究成果の概要：

本研究では清浄なマグネシウム合金溶湯を得るために、比重差、溶湯攪拌、フィルター、フラックス等を用いた不純物除去技術を確立するとともに、その溶湯を直接圧延ロール間に注ぎ込む双ロール連続鋳造条件を最適化し、光沢のある薄板材の製造に成功した。さらに、清浄な素材を用いた熱間加工中のマイクロ組織形成メカニズムを解明し、加工性および機械的性質改善に有効な動的再結晶を利用した組織制御技術を確立した。また、マグネシウム合金切削チップを利用した固相リサイクルによる  $MgB_2$  超伝導体および  $Mg_2Si$  熱電素子の創製プロセスを確立した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	28,700,000	8,610,000	37,310,000
2006 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2007 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2008 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
総計	39,100,000	11,730,000	50,830,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：エコマテリアル化、組織制御、各種製造プロセス、省エネプロセス、リサイクル、鋳造

## 1. 研究開始当初の背景

マグネシウムは 21 世紀の環境問題解決のキーマテリアルとして期待され、欧米では 2008～2010 年における自動車の環境規制を満たすため、産学官連携によるマグネシウムに関する大型プロジェクトが組まれている。国内でも、本学が中心となって、マグネシウムの物性・特性の本質的理解を目指すとともに、実用化も視野に入れた特定領域研究「高性能マグネシウムの新展開」の推進により、次世代産業基盤材料としての軽負荷・高性能

マグネシウムの創製に目処が立ってきたことにある。しかしながら、現在進めている研究内容は高性能マグネシウム合金素材を用いた塑性加工等の部材創製に係る下工程が主であり、今後その成果を生かした広範な実用化、事業化を進め、欧米に対抗し、かつ今後のものづくり拠点となる東アジアにおける主導権を獲得するためには、マグネシウム素材の安定供給を図るため、上工程となるリサイクルを内包した高品質素材創製プロセス技術を、プロトタイプの大規模設備を用いて

学術的な面から構築するとともに、技術立国としてのマグネシウムのグローバルスタンダード化を欧米に先んじて早急に確立し、事業化のためのリスクを少なくした状態で国内企業への技術移転を図る必要がある。

## 2. 研究の目的

以上のような背景のもと、本研究では、(1) 酸化物、窒化物、フッ化物等の非金属介在物の混入抑制技術、(2) Fe、Ni、Cu等の不純物制御、(3) 高効率加工のための双ロール連続鋳造プロセスによる凝固組織制御に関する基礎研究を通して、マグネシウムのリサイクルを内包した高品質素材プロセス技術を、高精度な実験が可能なプロトタイプの大型設備を用いて確立し、高性能マグネシウム素材創製プロセス工学に関連するプラットフォームサイエンス&テクノロジーを構築する。さらに、その成果を(4) マグネシウム製品成形加工工学研究分野における創形・創質化へ向けた学術研究へと波及させるとともに、その結果を新設の素材創製工学研究分野へとフィードバックし、マグネシウム創成工学としての体系化を図る。

## 3. 研究の方法

上記の目的達成のための以下の4項目を中心として進めた。

### (1) 不純物・介在物除去技術の開発

マグネシウム合金の耐食性改善のために添加されるMnはAl-Mn系化合物を生成し、そのサイズが粗大な場合、成形性、延性等に悪影響を及ぼす。そのため、「耐食性と機械的性質等を同時に満たすMn量を添加するための溶湯処理法」について検討した。具体的には、300ppm以上のFe不純物を含む市販純度のマグネシウムにAl-Mn母合金を添加し、耐食性を市販合金並みにするために必要な条件、すなわち50ppm以下までのFe除去に最低限必要なMn添加量および溶湯温度、鎮静時間等の溶湯処理条件を変化させ、決定した。さらに、不純物のより効率的な除去と許容量の確定を目指して、溶湯中心部へ挿入したロッドの攪拌による遠心力と、マグネシウム溶湯とAl-Mn化合物の比重差により、粗大化させた化合物をるつぼ壁およびるつぼ底に分離するとともに、るつぼ周囲に取付けたフィルターにより捕捉するための最適位置を決定し、その際の介在物除去状況を調べた。

また、希土類元素、カルシウム等の活性な金属を含む高強度マグネシウム合金鋳造材の創製を目的として、塩化物、フッ化物からなるフラックス、アルゴンバブリングあるいは

は雰囲気制御法を用いて、重希土類元素の歩留りを90%以上で、酸素等をより効率的に除去するための溶湯処理条件を探索した。

### (2) 雰囲気制御・水平双ロール連続鋳造技術の確立

上述の溶湯処理技術を用いて溶製した健全なマグネシウム合金溶湯を、図1に示すような直接圧延ロールに流し込む「水平双ロール連続鋳造」技術を用い、板幅150mm以上、板厚3~5mmの薄板を直接製造する技術の確立を目指し、以下に2項目について検討した。

① 表面に割れが発生せず、健全な薄板を直接製造するための、溶湯分配機構および保護ガス供給方法の設計および製作

② 溶湯とロールの接触時間、溶湯温度、溶湯供給速度と薄板引抜き速度をバランスさせるための条件の最適化

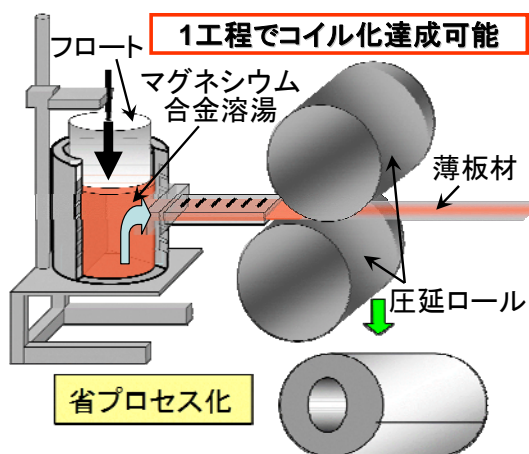


図1 双ロール連続鋳造装置の模式図

さらに、連続鋳造後、ピーリング無しで仕上げ圧延可能な圧延パススケジュールの検討を板材温度、ロール温度および圧延速度を変化させて行い、既存圧延材と比較検討した。

### (3) 機械的性質および加工性に及ぼす化合物等の影響評価

上記(1)および(2)で創製した清浄な素材を用いた熱間・温間加工時の動的再結晶を伴ったマイクロ組織形成機構、熱間加工性および加工材の特性に及ぼす化合物および析出物の大きさおよび形状等のマイクロ組織因子の影響を詳細に評価した。

### (4) 固相リサイクル技術の確立

「清浄なチップ材のアップグレード固相リサイクル技術の構築」を目指して、AZ31マグネシウム合金チップ材とシリコン、ホウ素等の粉末を用いた粉碎・混合、反応およびパルス通電焼結を行い、 $MgB_2$ 生成による超電導特性、 $Mg_2Si$ 生成による熱電特性の発現を狙った機能材料としての応用展開を見据

えた研究を進めた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 不純物・介在物除去技術の開発

マグネシウム合金の耐食性改善のために添加されるMnは不純物としてのFeを内包したAl-Mn系化合物を形成し、大部分はマグネシウム溶湯との比重差により、るつぼ底に沈降する。その際、0.5%Mnの添加で溶湯を30min鎮静することによりFe量を300ppmからASTM規格値 (<50ppm) を満足する30ppmまでに低減でき、耐食性も既存合金程度にまで改善できることを見出した。不純物のより効率的な除去と許容量の確定を目指して、図2に模式図を示すように、流れの可視化結果を考慮し、

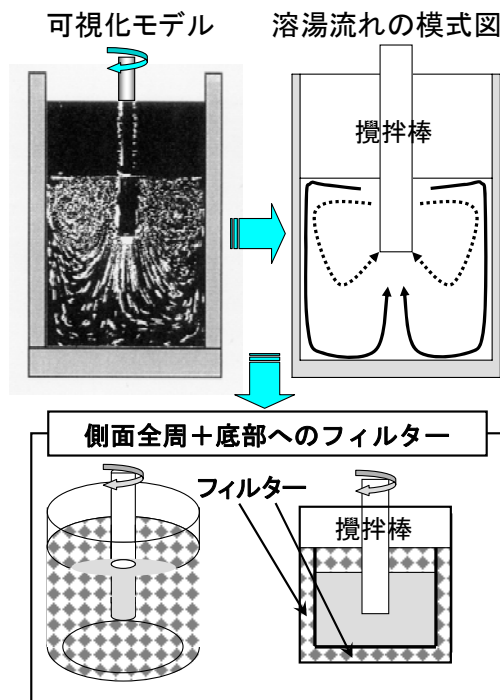


図2 攪拌棒により溶湯中に生じる流れと、それを考慮したフィルター設置

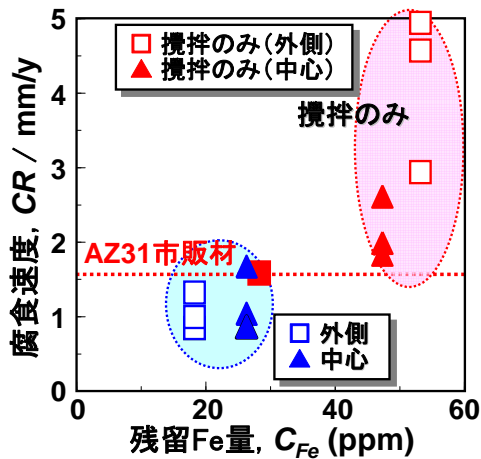


図3 残留Fe量と腐食速度の関係

溶湯中心部へ挿入した攪拌棒による遠心力とマグネシウム溶湯とAl-Mn化合物の比重差により、粗大化させた化合物をるつぼ壁およびるつぼ底に分離し、るつぼ周囲に取付けたフィルターにより捕捉することを試みた。その結果、従来静置のみでは30min以上を必要としていた処理時間を、図3に示すように、3minの攪拌でもFe含有量を1/10以下にまで低減でき、十分な耐食性を得ることに成功した。

重希土類元素を含み、酸化物の巻込みが多くなる合金でも、アルゴン置換雰囲気での溶解・鋳造を行うことによりばらつきの少ない特性が得られること、さらに介在物を含む試料でも押出し加工を付加することにより、マグネシウム合金バルク材で世界最強となる引張強さ540MPa、耐力470MPa、伸び8%と超ジュラルミン並みの強度が得られることを明らかにした。

重希土類元素としてYおよびZnの代替元素としてそれぞれDyおよびAgを添加したMg-Gd-Zr系合金にフラックス処理を施し、溶湯清浄度を高めることにより、Dy添加鋳造合金では延性が、Ag添加鋳造合金では図4に示すように、時効硬化特性が改善され、強度特性(耐力300MPa以上、引張強さ400MPa以上)を飛躍的に向上させることに成功した。

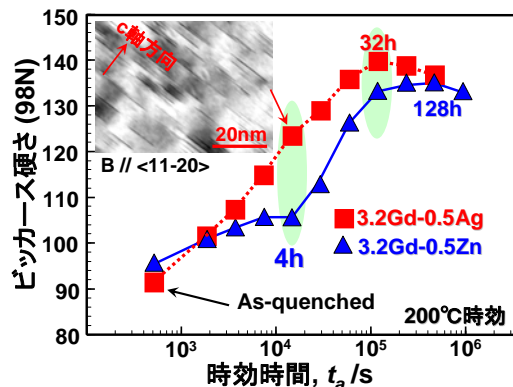


図4 Mg-3.2Gd-0.5Ag-0.2Zr合金の時効曲線

##### (2) 雰囲気制御・水平双ロール連続鋳造技術の確立

本研究ではロールに接触する直前まで大気には曝されず、厚さ5mm以下の圧延板を直接製作可能な水平双ロール連続鋳造設備を設計・製作するとともに、連続鋳造可能な溶湯温度および圧延速度等の製造条件について検討した。その結果、双ロール連続鋳造後、面削無しで熱間圧延に供するための板材の端割れ削減には、図5に示すように、鋳造時に230°C/s以上の冷却速度が必要であることを見出し、その対策としてロールへのArガスによる強制冷却が有効で、端割れを0.1%程度にまで削減

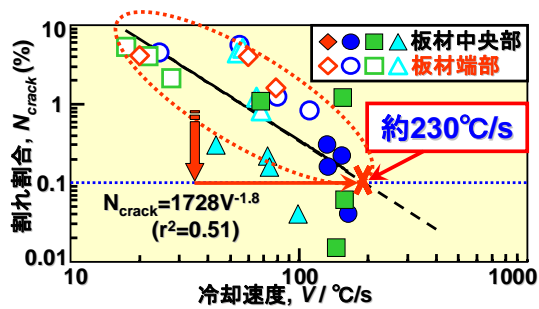


図5 双ロール鋳造材の割れの冷却速度依存性

可能であることを明らかにするとともに、図6に示すような端割れがほとんど無く、全面に光沢のある板材が得られることを実証した。さらに、従来の防燃ガスとして使用されているSF<sub>6</sub>ガス (GWP22200) に代えてGWPが100と小さいHF-C1234zeを使用し、代替ガスとして十分な効果があることも確認した。



図6 双ロール鋳造材の表面概観

双ロール連続鋳造薄板材を用いた熱間圧延でも、1パスの圧下率を30~50%とすることにより、従来の圧延材とほぼ同等の均一なマイクロ組織が得られること、さらに溶湯ノズルの供給口と出口の断面積を同じにすることにより、50mmから150mmまでの広幅化にも成功した。

### (3) 高強度・高延性・易加工性マグネシウム合金の開発

(1)の製法により溶製した清浄な素材を用い、動的析出あるいは化合物微細分散と、それらの効果を生かした動的再結晶粒の更なる微細化によるマグネシウム合金の強度、延性および加工性向上を目指して、(i)Al量を5~6mass%まで増加させたMg-5~6mass%Al-0.15mass%Mn合金および(ii)Mg-2~4mass%Zn-1mass%La合金の圧延板を作製し、合金元素量や焼なましの有無が機械的性質および成形性に及ぼす影響を評価した。その結果、検討合金では、動的析出あるいは化合物微細分散により、均一微細、かつ等軸な動的再結晶粒が形成され、引張強さ300MPa、伸び25%と高強度・高延性を発現するとともに、200°C以下でも既存アルミニウム合金および炭素鋼並のプレス成形性が得られることを明らかにした。

化合物、あるいは析出物等の第二相の加工

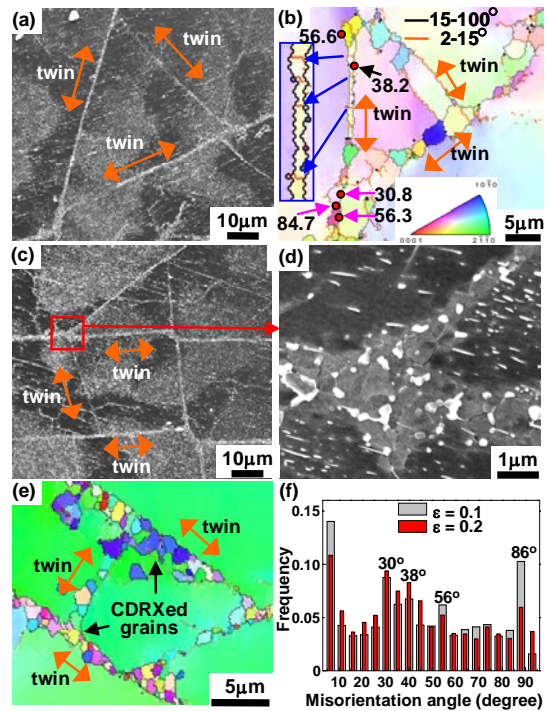


図7 Mg-9mass%Al-1%Zn合金の圧縮変形中のマイクロ組織変化。圧縮条件：300°C、ひずみ速度=0.2s<sup>-1</sup>、(a)、(c)、(d)：SEM像、(b)、(e)、(f)：EBSD解析結果。(a)、(b)：圧縮ひずみ=0.1、(c)、(d)、(e)、(f)：圧縮ひずみ=0.2。

性および機械的性質に及ぼす影響を評価する目的で、Ca添加合金およびAl、Zn等を高濃度を含む合金の高温変形に伴う組織形成メカニズムを詳細に検討した。その結果、図7に示すように、比較的低温では二重双晶を伴った動的な連続再結晶が生じるとともに、再結晶粒界への動的析出が粒界のピン止め効果を発現し、再結晶粒径は数μm程度と、鋳造まま材の結晶粒径の1/100程度にまで一気に微細化すること、さらに図8に示すように、既存の合金とは異なり、再結晶粒径は加

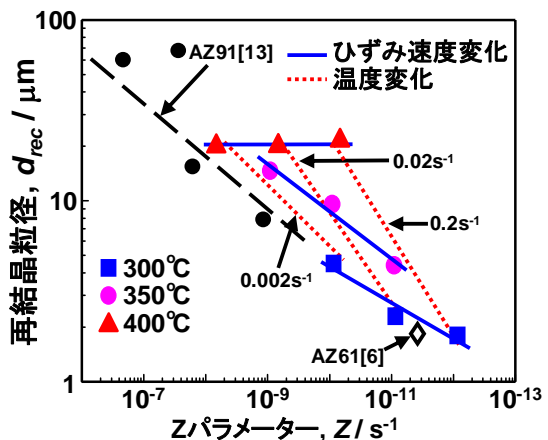


図8 再結晶粒径の温度およびひずみ速度依存性

工温度に強く依存することを明らかにした。さらに、結晶粒の超微細化と微細な動的析出物の効果により、汎用マグネシウム合金系でも耐力 300MPa を超える展伸材が得られることを見出した。

さらに、高温で高速変形を施し、再結晶率を高めた試料へ時効処理を施し、微細な連続・不連続析出を生じさせることにより、強度特性のみならず、十分な延性も得られ、既存の Al-Mg-Si 系合金 T6 処理材に匹敵する機械的性質が得られることも見出した。

#### (4) 切削チップのアップグレードリサイクル技術の確立

アルミニウムを 3% 含む AZ31 マグネシウム合金切削チップへ B および Si 粉末を添加して混合・粉碎後、700~750°C で 6~24h 反応させ、さらにパルス通電焼結することで、MgB<sub>2</sub> および Mg<sub>2</sub>Si のバルク体を創製可能であることを見出し、前者は超電導特性を示し、後者はマグネシウム合金中の Al がドナーとして作用し、図 9 に示すように、これまでに報告されている文献値と比較しても遜色の無い熱電特性が得られている。

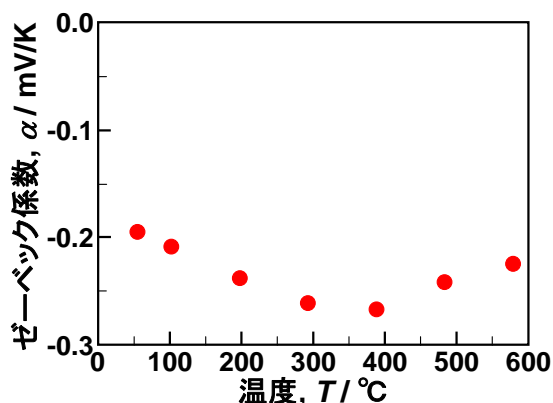


図9 AZ31マグネシウム合金チップ材とSi粉末の粉碎・混合、反応および焼結により作製したバルク材の熱電特性

#### 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 21 件)

- ① M. Nanko, D. Maruoka, H. Ozawa, S. Kamado, H. Abe, A. Kondo and M. Naito, "An upgrading recycle from Mg alloy chips toward superconducting MgB<sub>2</sub> via powder processing", J. Ceramic Processing Research, in press. (査読有)
- ② S. W. Xu, N. Matsumoto, K. Yamamoto, S. Kamado, T. Honma, Y. Kojima, "Effect of pre-aging treatment on microstructure and mechanical properties of hot compressed

Mg-9Al-1Zn alloy", Mater. Sci. Eng. A, in press. (査読有)

- ③ S. W. Xu, N. Matsumoto, S. Kamado, T. Honma, Y. Kojima, "Dynamic microstructural changes of Mg-9Al-1Zn alloy during hot compression", Scripta Mater., 61, 249-252, 2009. (査読有)
- ④ C. L. Mendis, K. Oh-ishi, Y. Kawamura, T. Honma, S. Kamado and K. Hono, "Precipitation-hardenable Mg-2.4Zn-0.1Ag-0.1Ca-0.16Zr (at%) wrought magnesium alloy", Acta Mater., 57, 749-760, 2009. (査読有)
- ⑤ T. Ozaki, Y. Kuroki, K. Yamada, H. Hoshikawa, S. Kamado and Y. Kojima, "Mechanical properties of newly developed age hardenable Mg-3.2mol%Gd-0.5mol%Zn casting alloy", Mater. Trans., 49, 2185-2189, 2008. (査読有)
- ⑥ T. T. Sasaki, K. Yamamoto, T. Honma, S. Kamado, K. Hono, "A high-strength Mg-Sn-Zn-Al alloy extruded at low temperature", Scripta Mater., 59, 1111-1114, 2008. (査読有)
- ⑦ H. Ding, L. Liu, S. Kamado, W. Ding, Y. Kojima, "Hot compression behavior of AZ91 alloy(I) - EBSD analysis", J. Alloys and Compounds, 456, 400-406, 2008. (査読有)
- ⑧ H. Ding, L. Liu, S. Kamado, W. Ding and Y. Kojima, "Evolution of microstructure and texture of AZ91 alloy during hot compression", Mater. Sci. Eng. A, 452-453, 503-507, 2007. (査読有)
- ⑨ K. Yamada, Y. Okubo, M. Shiono, H. Watanabe, S. Kamado and Y. Kojima, "Alloy development of High toughness Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloys", Mater. Trans., 47, 1066-1070, 2006. (査読有)

[学会発表] (計 99 件)

- ① M. Murakami, T. Honma, S. Kamado and Y. Kojima, "Fabrication of AM60 magnesium alloy sheet by twin roll casting", The 5th Intern. Conf. on Adv. Mater. and Processing (ICAMP-5), Harbin, China, Sept. 3, 2008.
- ② S. Maki, H. Hosikawa, S. Kamado, K. Yamada, Y. Kojima, "Development of high performance Mg-RE-TM casting alloys", The 5th Intern. Conf. on Adv. Mater. and Processing (ICAMP-5), Harbin, China, Sept. 3, 2008.
- ③ S. Kamado, T. Honma, Y. Kawamura, K. Yamamoto, C. L. Mendis and K. Hono, "Development of High Strength Magnesium Alloys and Their Strengthening Mechanisms", The NIMS WEEK 2008, Tsukuba, Japan, July 16, 2008.
- ④ D. Yoo, M. Murakami, T. Honma, S. Kamado and Y. Kojima, "Fabrication of Mg Alloy Sheets by Twin-roll Casting", 2nd Asian Symposium on Magnesium Alloys, Fukuoka, Japan, October 1-3, 2007
- ⑤ S. Kamado and Y. Kojima, "Improvement of

Mechanical Properties and Workability of Magnesium Alloys by Utilizing Microstructural Control”, 2nd Asian Symposium on Magnesium Alloys, Fukuoka, Japan, October 1-3, 2007

⑥ S. Kamado, D. Yamagata, H. Okumura, Y. Kojima, F. Sakyu and Y. Hibino, “New Protection Gases with Low Global Warming Potential for Mg Alloy Melt”, Intern. Symp. on Magnesium Technology in Global Age, held at Montreal, Canada, Oct 1-4, 2006.

⑦ H. Ishiduki, T. Doi, H. Okumura, S. Kamado and Y. Kojima, “Cleaning of AZ31 Wrought Magnesium Alloy Melt”, The 1st Asian Symposium on Magnesium Alloys, Harbin, China, Oct. 11-14, 2005.

〔産業財産権〕

○出願状況（計7件）

①名称：マグネシウム／マグネシウム合金製造保護ガス組成物および燃焼防止方法 (PROTECTIVE GAS COMPOSITION FOR MAGNESIUM/MAGNESIUM ALLOY PRODUCTION AND COMBUSTION PREVENTING METHOD)

発明者：鎌土重晴、奥村勇人、山形大輔、日比野泰雄、佐久冬彦

権利者：長岡技術科学大学およびセントラル硝子

種類：特許

番号：特願 2007-547879（国際出願番号 PCT/JP2006/321874）

出願年月日：平成 20 年 4 月 28 日

国内外の別：国内および国外

②名称：鋳造装置

発明者：黒木康徳、尾崎智道、鎌土重晴、星川裕聡

権利者：長岡技術科学大学および IHI

種類：特許

番号：特願 2007-276149

出願年月日：平成 19 年 10 月 24 日

国内外の別：国内

③名称：マグネシウム合金およびその製造方法

発明者：尾崎智道、黒木康徳、鎌土重晴、星川裕聡

権利者：長岡技術科学大学および IHI

種類：特許

番号：特願 2007-124418

出願年月日：平成 19 年 5 月 9 日

国内外の別：国内

④名称：Mg 基合金

発明者：メンディスチャミニ、大石敬一郎、

宝野和博、川村善明、鎌土重晴

権利者：物質材料研究機構および長岡技術科学大学

種類：特許

番号：特願 2007-124879

出願年月日：平成 19 年 5 月 9 日

国内外の別：国内

⑤名称：Mg 合金屑処理方法、MgB<sub>2</sub>系合金の製造方法、並びに MgB<sub>2</sub>系焼結体、若しくは MgB<sub>2</sub>系合金線材の製造方法

発明者：南口誠、鎌土重晴、尾澤仁志、丸岡大佑

権利者：長岡技術科学大学

種類：特許

番号：特願 2007-075418

出願年月日：平成 19 年 3 月 22 日

国内外の別：国内

⑥名称：展伸用マグネシウム薄板及び展伸用マグネシウム薄板の製造方法

発明者：鎌土重晴、川口修平、吉本隆志、松永卓、和田敏秋

権利者：長岡技術科学大学および不二越

種類：特許

番号：特願 2006-348577

出願年月日：平成 18 年 12 月 25 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ

<http://mcweb.nagaokaut.ac.jp/~mgcenter/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

鎌土重晴 (KAMADO SHIGEHARU)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：30152846

(2)研究分担者

井原 郁夫 (IHARA IKUO)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：80203280

山下 健 (YAKASHITA KEN)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号：40303185

山田 健太郎 (YAMADA KENTARO)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号：80401785

(3)連携研究者

奥村 勇人 (OKUMURA HAYATO)

高知工業高等専門学校・准教授

研究者番号：60324018