

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14035

研究課題名（和文）微細粒子添加摩擦攪拌プロセスを適用したマグネシウム合金鑄造材の析出挙動の解明

研究課題名（英文）Elucidation of precipitation behavior in magnesium casting alloys with fine particles dispersed by friction stir processing.

研究代表者

猿渡 直洋（Saruwatari, Naohiro）

山梨大学・大学院総合研究部・助教

研究者番号：50806023

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：AM60B合金鑄造材について、アルミニウムおよびニオブ粒子を含有する粉末を混合して摩擦攪拌プロセスを行い、その後の時効処理における析出挙動を調べた。アルミニウム濃度を増大させることで析出相の形成、成長が促進し、時効初期における硬化をもたらした。ニオブ粒子はFSP直後の化合物の形成に関与すると考えられた。カルシウムおよびアルミニウムを含有する粉末を摩擦攪拌プロセスによりAM60B合金鑄造材に混合した場合には、発火、燃焼温度が上昇することが確認された。このことから、後処理によるカルシウム添加が難燃性の向上に対して一定の効果をもたらすことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マグネシウム合金鑄造材においては、強度や延性といった機械的性質を担保するために熱処理を必要とするが、その熱処理には長時間を要するため効率化が望まれる。摩擦攪拌プロセス時に溶質元素を添加することや析出相の核生成サイトを導入することで析出の促進効果が得られ、本手法を用いた熱処理効率化の可能性を見出すことができた。また、摩擦攪拌プロセス時に添加する元素を様々に選択することで、局所的に異なる性質を有する部材の作製も可能と考えられ、新たなマルチマテリアル化手法としての展開も期待できる。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to improve the efficiency of heat treatment and flame retardancy of AM60B magnesium casting alloy by the friction stir processing (FSP). A powders containing elements expected to be effective in promoting precipitation and improving flame retardancy were mixed into AM60B alloy by FSP. In the specimens mixed with powder containing a large amount of aluminum by FSP, the formation and growth of the precipitated phase were accelerated during the subsequent aging process, resulting in an increase in hardness in the early aging stage. In the specimens mixed with powder containing aluminum and fine niobium particles, an aluminum-containing intermetallic compound formed immediately after FSP. In the calcium and aluminum mixed specimens, the burning temperature increased with increasing calcium concentration. These results indicate that the addition of calcium by post-treatment has a certain effect on flame retardancy.

研究分野：金属材料学

キーワード：マグネシウム合金鑄造材 摩擦攪拌プロセス 時効析出 機械的性質 難燃性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マグネシウム合金の中でも比較的需要の多い鋳造材においては、強度や延性といった機械的性質を担保するために熱処理が必要な場合がみられる。代表的な熱処理型マグネシウム合金には溶質元素としてアルミニウムを添加した合金が多いが、マグネシウム中におけるアルミニウムの拡散速度が遅く、一連の熱処理には数から数十時間を要するため、熱処理の効率化が望まれている。これまでも熱処理の効率化を図るために熱処理温度および時間等の各条件の検討が実施されてきたが極端な効率化には至っておらず、これまでとは異なったアプローチが要求される。近年、材料組織を改質する手法として摩擦攪拌接合技術を応用した摩擦攪拌プロセス (Friction Stir Processing : FSP) が注目されている。既存の報告¹⁾により、マグネシウム合金鋳造材に摩擦攪拌を適用した場合、攪拌に伴う摩擦熱と塑性流動が溶質元素の拡散、固溶をもたらし得ることが明らかとなっている。溶質元素の拡散、固溶に加えて FSP により析出の促進をも実現可能であれば熱処理の効率化に対して極めて有効な手法と成り得る。同時に、FSP 施工領域についてマグネシウム合金の欠点である難燃性や耐食性などの諸性質を向上させることが可能であれば、後処理による材料特性の改善に関して新たな知見を得られると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、マグネシウム合金鋳造材に対する FSP を利用した熱処理の効率化ならびに諸性質の改善手法の構築を最終目標に掲げた。今回の研究期間では、以下について明らかにすることを目的とした。

(1) 熱処理の効率化

FSP における摩擦熱および塑性流動を利用して、析出相の核生成および成長を促進させる手法について検討した。具体的には、FSP 時に析出相の構成元素(アルミニウム)を多量に含有した粉末を混合する、マグネシウムに対して二相分離する元素(ニオブ)の微細粒子を内包した粉末を混合する手法を検討した。では析出相の構成元素を多量に導入することで、摩擦攪拌プロセス時に改質領域が著しい過飽和状態になると考えられ、過飽和状態の高い自由エネルギーを駆動力として析出相の核生成ならびにその後の成長を促進させることを期待した。では二相分離元素の微細粒子とマグネシウム母相の界面を析出相の核生成サイトとして利用することで析出相の早期核生成を狙った。上記 および を実施した場合について時効析出挙動を精査し、析出促進効果について実験的に明らかにすることを目的とした。

(2) 諸性質の改善

対象とする性質として難燃性に着目し、FSP によりカルシウムおよびアルミニウムを含有する粉末をマグネシウム合金中に混合した。通常の溶融凝固により作製したカルシウム添加マグネシウム合金では難燃性が向上することが良く知られている。一方で、マグネシウムに対してカルシウムとアルミニウムを同時添加した場合、アルミニウム含有量が多いほど粗大な Al-Ca 系化合物が晶出し、機械的性質に悪影響を及ぼすことも示されている²⁾。本手法では、粗大な Al-Ca 系化合物を晶出させることなくカルシウムおよびアルミニウムを合金中に添加することで、優れた難燃性と機械的性質の両立が期待できる。今回の検討では、後処理によりカルシウムを添加した場合における難燃性の発現の有無を確認するとともに、時効析出挙動についても知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では実験試料として市販の AM60B マグネシウム合金(双ロール鋳造材、以降、AM60B 合金)を使用した。FSP により AM60B 合金に混合する粉末は遊星型ボールミル装置を用いて作製した。熱処理の効率化の検討では、アルミニウム濃度が 13 mass %、ニオブ濃度が 0.5 および 10 mass % となるように、純マグネシウム(99.5%)粉末、純アルミニウム(99.99%)、純ニオブ(99.9%)粉末をそれぞれ秤量してミリングを行った。以降ではそれぞれの粉末を Mg-13Al、Mg-13Al-5Nb および Mg-13Al-10Nb と称す。難燃性改善に対する検討では、アルミニウム濃度が 13 mass %、カルシウム濃度が 2 および 6 mass % となるように、純マグネシウム(99.5%)粉末、純アルミニウム(99.99%)、Mg₂Ca 粉末をそれぞれ秤量してミリングを行った。以降ではそれぞれの粉末を Mg-13Al-2Ca および Mg-13Al-6Ca と称す。ミリングにより作製した混合粉末を 4 × 25 × 2 mm の板状に圧粉成形した後に、AM60B 合金板上面に加工した溝に設置し、その上から FSP を実施した。圧粉成形体の飛散防止および均一分散を目的として 1ヶ所につき 3 パスの FSP を施した。FSP 後は 200 において 0 から 1536 ks の時効処理を行った。機械的性質の評価としてマイクロピッカース硬さ試験を実施した。導電率測定を通じて固溶、析出状態を推定した。X 線回折法(XRD)により試料の構成相を同定した。光学顕微鏡(OM)、走査型電子顕微鏡(SEM)および電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)を用いた組織観察を行い、結晶粒径や析出相形態を評価した。難燃性の評価を行うために加熱試験を実施した。FSP を施した試料の攪拌部から 3 × 3 × 2 mm の微小試験片を切り出し、電気炉にて 900 まで加熱した。温度上昇に伴う試験片の状態変化を

観察し、発火温度および燃焼開始温度を記録した。

4. 研究成果

(1) FSP を用いたアルミニウムおよびニオブ添加が時効析出挙動に及ぼす影響

図 1 に Mg-13Al, Mg-13Al-5Nb および Mg-13Al-10Nb 粉末を混合して FSP を実施した試料(以降ではそれぞれ, FSP with Mg-13Al 材, FSP with Mg-13Al-5Nb 材および FSP with Mg-13Al-10Nb 材と称す)の攪拌部における時効硬化曲線を示す。また, これら試料の比較対象として, 粉末を混合せずに FSP のみ実施した試料(以降, FSP without P 材)ならびに 415 °C で 24 h の溶体化処理を施した試料(以降, S.T.材)の時効硬化曲線も併せて示している。S.T.材では時効処理時間に関わらず硬さは 55 HV 程度を示しており, 明瞭な時効硬化は確認されなかった。FSP without P 材では時効処理時間の延長に伴い硬さは増大するものの, その増大量は比較的小さく 1536 ks の時効で 5 HV 程度であった。一方, FSP with Mg-13Al 材では FSP 直後(時効時間: 0 ks)から S.T.材および FSP without P 材と比較して 20 HV 程度高い硬さを示すとともに時効時間が 24 ks にかけて硬さが増大し, その後は緩やかに低下した。FSP with Mg-13Al-5Nb 材では FSP 直後は FSP with Mg-13Al 材と同等の硬さを示すものの, 時効時間が 3 ks では FSP with Mg-13Al 材より 5 HV 程度高い硬さを示した。その後硬さは時効時間が 192 ks にかけて 5HV 程度増大した後に緩やかに低下した。FSP with Mg-13Al-10Nb 材の FSP 直後の硬さは他の試料と比較して最も大きく, 90HV 程度を示した。また, 時効に伴う硬さの変化挙動は FSP with Mg-13Al-5Nb 材と類似していたが, 同一時効時間では FSP with Mg-13Al-5Nb 材と比較して 2 から 8 HV 程度が大きかった。

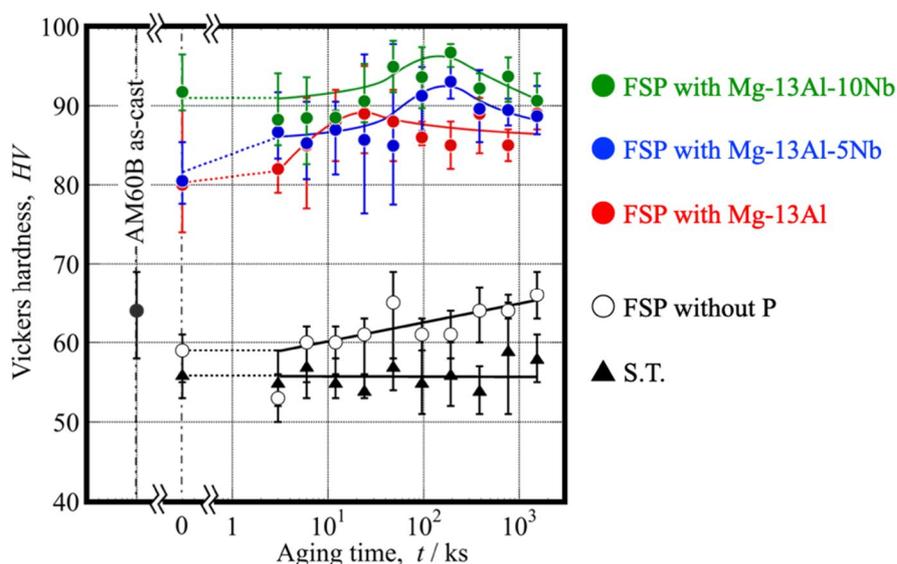


図 1 各試料の時効硬化曲線

図 1 に示した時効硬化挙動には時効に伴うミクロ組織変化が大きく関与すると考えられた。そこで, OM, SEM および EPMA を用いたミクロ組織評価を行った。図 2 には, FSP without P 材, FSP with Mg-13Al 材および FSP with Mg-13Al-10Nb 材について, 時効時間が 0, 3, 24 および 192 ks の試料における攪拌部の SEM 観察結果を示す。なお, 各試料の時効時間が 0 ks の箇所には OM 観察から測定した平均結晶粒径(d)も併せて示した。

FSP without P 材では, FSP 直後に化合物等はほとんど存在しなかった。3 ks の時効処理で結晶粒界に 1 μ m 以下の微細な析出相が形成した。24 ks では結晶粒界における析出相が 1 μ m 程度に成長するとともに数密度が増大した。192 ks の時効処理では結晶粒界の析出相は 2 から 3 μ m 程度まで粗大化するとともに結晶粒内においても析出相が形成した。

FSP with Mg-13Al 材では, 平均結晶粒径が FSP without P 材の 1/3 程度まで減少した。この結晶粒微細化が FSP 直後における硬さの増大をもたらしたと推測される。また, FSP 直後では FSP without P 材と同様に化合物等はほとんど存在しなかったが, 3 ks の時効処理で主に結晶粒界に 1 μ m 程度の微細な析出相が形成し, 24 ks では結晶粒内にも析出相が形成した。Mg-13Al 粉末の混合により攪拌部のアルミニウム濃度が増大したことで析出相の形成, 成長が促進し, 時効初期における硬化をもたらしたと考えられる。192 ks の時効処理では結晶粒界および粒内の析出相が粗大化した。

FSP with Mg-13Al-10Nb 材では, 平均結晶粒径が FSP without P 材の 1/4 程度まで減少した。FSP 直後では他の 2 試料と異なり, 大きさが 100 nm 程度の化合物が高密度に存在した。図 3 には FSP with Mg-13Al-10Nb 材について FSP 直後における EPMA の面分析結果を示したが, 化合物が存在する箇所とアルミニウムが検出される箇所は比較的良く対応していた。FSP with Mg-13Al-10Nb 材では FSP 直後における硬さが最も大きかったが, これは結晶粒微細化と微細化合物の分

散強化によるものと推察される。また、図 3 に示す通り大きさが数 100 nm 程度のニオブ粒子も確認され、ニオブが存在する箇所とアルミニウムが検出される箇所もまた比較的良く対応した。このことから、ニオブ粒子がアルミニウムを含有する化合物の形成に関与した状況が示唆される。時効処理に伴う析出挙動は FSP with Mg-13Al 材と類似していたが、時効時間が 192 ks では FSP with Mg-13Al 材と比較して幅が数 100 nm 程度の棒状の析出相の数密度が大きかった。この微細析出相の存在が 192 ks の時効における高い硬さを示した理由と推察される。

以上の検討から、粉末を混合して FSP を実施することで結晶粒が微細化し FSP 直後の硬さが顕著に増大すること、アルミニウム濃度を増大させることで析出相の形成、成長が促進し、時効初期における硬化をもたらすこと、ニオブ粒子は FSP 直後の化合物の形成に関与すると考えられることが明らかとなった。

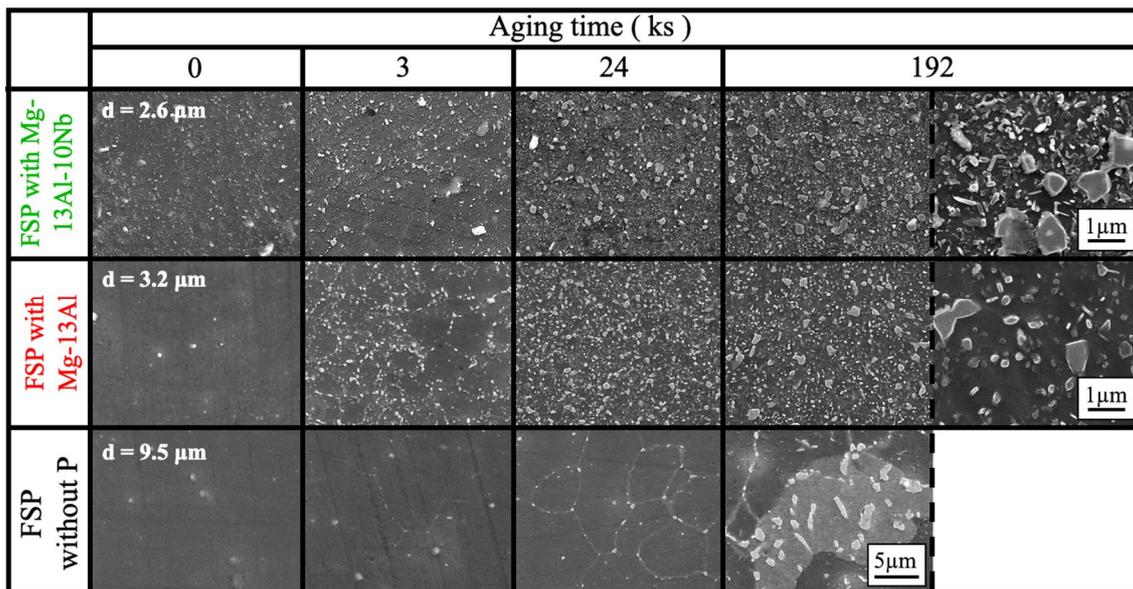


図 2 時効時間が FSP without P 材，FSP with Mg-13Al 材および FSP with Mg-13Al-10Nb のミクロ組織に及ぼす影響

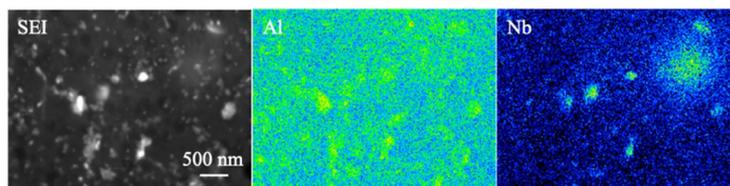


図 3 FSP with Mg-13Al-10Nb 材の FSP 直後(時効時間：0 ks)における EPMA 面分析結果

(2) FSP を用いたカルシウムおよびアルミニウム添加が難燃性と時効析出挙動に及ぼす影響

AM60B 合金の鑄造まま材(以降、AM60B as-cast 材)、Mg-13Al、Mg-13Al-2Ca および Mg-13Al-6Ca 粉末を混合して FSP を実施した試料(以降ではそれぞれ、FSP with Mg-13Al 材、FSP with Mg-13Al-2Ca 材および FSP with Mg-13Al-6Ca 材と称す)について加熱試験を実施した。図 4 に加熱に伴う試験片の状態変化の一例を示す。温度の上昇に伴いある温度で試験片は変形し(図 4 a)、その直後に発火した(図 4 b)。発火後しばらくの間は小規模な燃焼を伴いながら試験片の形状が崩壊する状態(図 4 c)が続き、その後白い炎をあげて爆発的に燃焼した(図 4 d)。図 5 に各試験片の発火温度と爆発的な燃焼の開始温度を示す。AM60B as-cast 材およびアルミニウムのみを添加した FSP with Mg-13Al 材では、発火温度は約 710、爆発的な燃焼の開始温度は約 730 であり、両者に明瞭な差異は確認されなかった。一方で、アルミニウムとカルシウムを添加した FSP with Mg-13Al-2Ca 材および FSP with Mg-13Al-6Ca 材の発火温度は約 750 であり、AM60B as-cast 材および FSP with Mg-13Al 材と比較して 40 程度上昇した。また、爆発的な燃焼開始温度は FSP with Mg-13Al-2Ca 材が約 820、FSP with Mg-13Al-6Ca 材が約 860 であり、カルシウム添加量の増大に伴い上昇した。

以上の結果から、FSP によるカルシウム添加は難燃性の向上に対して一定の効果をもたらすことが明らかとなった。

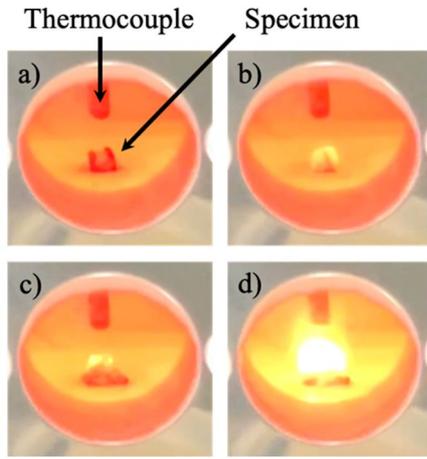


図4 加熱に伴う試験片の状態変化

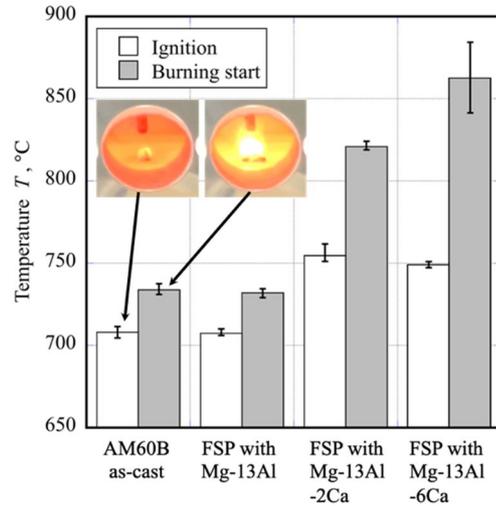


図5 各試験片の発火温度と爆発的な燃焼の開始温度

図6にFSP with Mg-13Al-2Ca材およびFSP with Mg-13Al-6Ca材の攪拌部における時効硬化曲線を示す。また、比較対象としてFSP with Mg-13Al材、FSP without P材ならびにS.T.材の時効硬化曲線も併せて示している。FSP直後(時効時間:0 ks)のFSP with Mg-13Al-2Ca材およびFSP with Mg-13Al-6Ca材の硬さはそれぞれ90 HVおよび95 HV程度であり、FSP with Mg-13Al材と比較して10および15 HV程度高かった。FSP with Mg-13Al-2Ca材およびFSP with Mg-13Al-6Ca材ともに、ある程度のデータの変動が確認されるものの時効に起因した硬さ変化は確認できなかった。SEMを用いたマイクロ組織観察を行ったところ、FSP with Mg-13Al-2Ca材およびFSP with Mg-13Al-6Ca材ともにFSP直後に直径が数100nm程度の粒状の微細化合物が高密度に観察された。この微細化合物がFSP直後の硬さの増大をもたらしたと考えられる。また、FSP with Mg-13Al-2Ca材およびFSP with Mg-13Al-6Ca材ともに、時効時間の延長に伴い一部の化合物は粗大化するものの、直径が数100nm程度の粒状の微細化合物は依然として存在した。微細化合物が継続して存在するため、時効に起因した硬さ変化を生じなかったと考えられる。

以上より、カルシウムおよびアルミニウムを含有した粉末をFSPにより混合することでFSP直後に微細粒状化合物が形成して硬さの増大をもたらすこと、この粒状化合物は時効により存在状態が変化しないため、時効に起因した硬さ変化が軽微であることが明らかとなった。

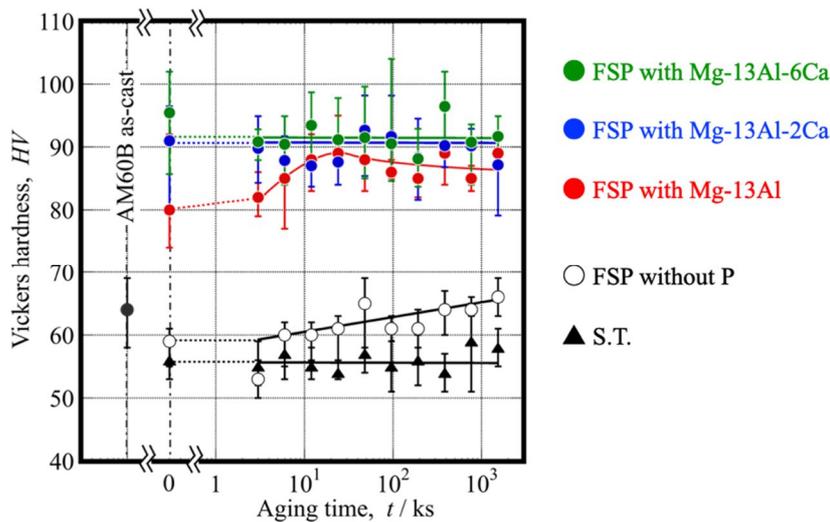


図6 各試料の時効に伴う硬さ変化

<引用文献>

- 1) 中田一博, 居軒征吾, 長野喜隆, 橋本武典, 成瀬茂利, 牛尾誠夫, AZ91D マグネシウム合金チクソモールド薄板の摩擦攪拌溶接性, 軽金属, Vol.51 (2001) No.10, pp.528-533.
- 2) 齊藤尚文, 鈴木一孝, 福田裕太, 伊藤友美, 野田雅史, 権田善夫, 千野靖正, Mg-Al-(Zn)-Ca系マグネシウム合金板材の組織および機械的性質に及ぼすAl濃度およびZn添加の影響, 軽金属, Vol.66 (2016) No.5, pp.246-251.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 猿渡直洋、寺西莉那、中山栄浩
2. 発表標題 摩擦攪拌プロセスを用いてカルシウムを添加したAM60Bマグネシウム合金鑄造材の材料特性
3. 学会等名 日本鑄造工学会 第179回全国講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 猿渡直洋、寺西莉那、中山栄浩
2. 発表標題 摩擦攪拌プロセスを用いてアルミニウムを添加したAM60Bマグネシウム合金鑄造材の時効析出挙動
3. 学会等名 日本鑄造工学会 第178回全国講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 猿渡直洋、寺西莉那、中山栄浩
2. 発表標題 摩擦攪拌プロセスを用いて粉末を添加したAM60Bマグネシウム合金のミクロ組織
3. 学会等名 軽金属学会関東支部第7回若手研究者ポスター発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺西莉那、猿渡直洋、中山栄浩
2. 発表標題 摩擦攪拌プロセスを用いて粉末を分散させたAM60Bマグネシウム合金の析出挙動
3. 学会等名 日本金属学会 2020年 秋期(第167回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 猿渡直洋、寺西莉那、中山栄浩
2. 発表標題 摩擦攪拌プロセスを用いた粉末混合がAM60Bマグネシウム合金の時効特性に及ぼす影響
3. 学会等名 日本金属学会 2020年春期(第166回)講演大会
4. 発表年 2020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
---------	---------