

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月20日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22246094

研究課題名（和文）

汎用マグネシウム合金の高機能発現を目指したナノ・ミクロ組織制御プロセス技術の構築

研究課題名（英文）

Establishment of multi-scale structural controlling process technology aiming to high performance common magnesium alloys

研究代表者

鎌土 重晴（KAMADO SHIGE HARU）

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（和文）：

本研究ではマルチスケール組織制御により主に汎用熱処理型 Mg-Al-Ca-Mn 系合金の高性能化を目指した。高濃度合金連続鋳造材を用いた低温・低速押出しにより、410MPa の引張耐力、超々ジュラルミンを超える 240MPa の疲労強度が得られる。これらの特性は、押出し中に分断された Al-Ca 化合物のピン止め効果により約 1.5 μm まで微細化された再結晶粒、Al-Ca および Al-Mn-Ca が濃化したナノサイズの板状および球状析出物、押出し方向に伸張した未再結晶領域の強い底面集合組織に起因する。

一方、粒界に晶出化合物が存在しない希薄合金を用いることによりアルミニウムサッシ並みの 60m/min の高速押出しに成功した。押出し後の時効により規則 GP ゾーンも形成され、新幹線のダブルスキン構体に使用されているアルミニウム合金に匹敵する引張特性も得られる。

研究成果の概要（英文）：

We aim to improve the mechanical properties by an application of multi-scale microstructural control to mainly heat treatable common Mg-Al-Ca-Mn alloys. Extraordinary high-strength common Mg alloy is obtained only by hot extrusion using a DC cast sample of the Mg-Al-Ca-Mn alloy with a large amount of alloying elements at low temperature under a low ram speed of 0.1 mm s⁻¹. Namely, the extruded sample exhibits high tensile proof stresses more than 400MPa and rotational bending fatigue strength of 240MPa whose values are superior to that of extra-super-duralmin. The high strengths are attributed to the combined results of fine DRXed grains pinned by finely fragmented Al-Ca compounds, nano-scale plate-like Al-Ca and spherical Al-Mn-Ca precipitates, and a strong basal texture at the unrecrystallized regions.

Furthermore, we could carry out high speed extrusion of 60 m/min by using the dilute Mg-Al-Ca-Mn with no crystallized compounds at grain boundaries. The extrusion speed is comparable to that for 6063 Al window sash. In matrix of the extruded sample ordered GP zones also precipitate by T5 treatment after the extrusion, resulting in tensile properties being almost equal to T5-treated 6N01Al alloys, which are practically applied to a double skin outer panel of Shinkansen.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 22 年度	28,700,000	8,610,000	37,310,000
平成 23 年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
平成 24 年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
年度			
年度			
総計	38,300,000	11,490,000	49,790,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：汎用型マグネシウム合金、塑性加工、熱処理、マイクロ組織、ナノ析出物、動的再結晶、機械的性質、集合組織

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一つである CO₂ 削減が 21 世紀の科学技術の最重要課題となっている。マグネシウム合金(以下 Mg 合金)は構造用金属材料中で最も密度が小さく(Mg は 1.74 で、Al の 2/3、Fe の 1/4 に相当)、比強度(引張強さ/密度)および比剛性(ヤング率/密度)が大きいことから、CO₂ 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。特に欧米では自動車への応用を目指した研究開発が積極的に進められている。構造材料として Mg 合金が広く使用されるためには、既存の軽量構造材料である Al 合金と同程度まで引張強さ、耐力、耐熱性、疲労特性ならびに耐食性を向上させることが第一条件となるが、現状では市場のニーズに応えられる特性が得られていない。これは強度・延性が十分高い汎用的な展伸材(圧延などで棒や板などに塑性加工出来る材料)が Mg 合金には存在しないためである。多結晶体の実用展伸 Mg 合金では底面集合組織の c 軸方位に引張応力を負荷した場合、その耐力は 100MPa 程度にまで低下する。最近ではこの双晶変形は結晶粒径に依存し、微細粒材では生じにくいこと、双晶変形が生じる応力は、析出物によっても顕著に増加すること、疲労特性がこの双晶変形が生じる応力に依存することがわかってきている。展伸用合金としては Mg-Al-Zn、Mg-Zn 合金が唯一実用化された合金であるが、これらの合金の耐力は 150 MPa 程度で、汎用 Al 合金に比較しても 1/2 程度にしか満たない。本研究グループは、既に Mg-Gd-Y-Zn-Zr 系合金の押し出し材では双晶変形が抑制され、その引張および圧縮の耐力ともに 400MPa を超える驚異的な高強度が得られることを示した。また、Mg-Al 合金を 200~300℃程度の比較的低温で塑性加工した場合、双晶を伴った動的連続再結晶と動的析出物の粒界ピン止め効果の相乗効果により、結晶粒微細化が顕著に進むことも明らかにしている。このように、我々は高強度化および異方性低減のための全く新規な現象を見出し、世界の注目を集めている。

今後、Mg 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、Al 合金のように圧延・押し出しを行い、最終形状にしてから、熱処理によって析出する微細粒子の分散(時効析出)で強度を大きく上昇させることのできる従来にない新しい熱処

理型展伸用合金の開発や、マグネシウム合金特有の高温変形中の組織形成メカニズムに立脚したプロセス技術の確立が強く望まれる。しかしながら、Mg 合金の熱処理による時効硬化性は極めて低く、近年高価な希土類元素を用いて高い時効硬化性を示す合金が見出されてきたものの、自動車などの汎用的な用途には向かない。

時効硬化型展伸用 Mg 合金に関する研究は、日本、韓国、オーストラリアで研究実績が高いが、本研究グループは、最近、Mg-Zn 系合金に Ag と Ca を微量添加した合金を低速で押し出した結果、Zr を含む合金では 350℃での押し出しでも準安定相が動的に析出し、その粒界ピン止め効果による結晶粒微細化と微細析出物により、押し出しまでも引張・圧縮耐力 300MPa および 250MPa、引張強さ 350 MPa、伸び 17% という興味深い結果を示した。これは実用展伸材である ZK60(Mg-Zn 系合金)以上の強度・延性レベルであり、レアアースフリーでも析出硬化型合金のプロセス条件の最適化により高強度・高延性 Mg 合金の創製が可能であることを示し、本研究テーマの根拠となっている。この動的析出物は熱間加工プロセス温度という高温でも析出するなど、熱的安定性にも優れ、耐熱性の改善にも有効であることも実証している。これらの合金元素の組合せはそれらの原子半径が Mg より大きい元素と小さい元素からなり、さらに合金元素間の混合エンタルピーは溶媒原子としての Mg との混合エンタルピーより大きな負の値を示すという特徴を有する。これらの結果は今後の合金開発の指針になるものと考えられる。

一方、Mg 合金の易加工性、高強度・高延性化等の高性能化を同時に達成するためには結晶粒微細化、時効析出物、集合組織等のマイクロ・ナノ制御が必要である。しかしながら、高温加工中の組織形成メカニズムとプロセス条件の関係、強化に寄与する時効析出物のサイズ・形態・量等の制御因子、熱間加工後の時効硬化のメカニズム、高強度・高延性化の発現メカニズム等についての十分な理解は進んでいない。

2. 研究の目的

上記の背景に基づき、本研究では資源的に豊富で安価なユビキタス元素、たとえば Al、Zn、Ca、Mn 等を主な合金成分とする汎用 Mg 合金に各種熱間加工を施し、後方散乱電子回折法(EBSD)、3DAP や電子顕微鏡法などの

ナノ・マイクロ組織解析により組織-特性の因果関係を解明し、その成果を基盤として汎用Mg合金のポテンシャルを最大限に引き出すための加工プロセス条件を最適化し、Mg合金をユニバーサルな超軽量構造材料へと発展させる。各フェーズ毎に以下の項目を検討した。

- (1) 汎用Mg合金のナノ・マイクロ組織解析に基づくプロセス条件—特性—マイクロ組織の因果関係の把握と、高強度・低異方性発現メカニズムの解明
- (2) (1)の成果を基盤とした汎用Mg合金の力学特性改善のための最適組織の提案
- (3) (2)の成果を具現化するための圧延、押し出し、鍛造等の加工条件と熱処理条件の最適化に焦点を絞って研究を推進し、Mg合金の相変態と再結晶を利用したナノ・ミクロスケール組織制御技術の確立

3. 研究の方法

本研究では Mg-Zn, Mg-Al など時効析出物による強化を期待できる合金を基本として、構成元素間の原子半径、混合エンタルピー等の観点から、微量添加元素を選択し、それらの加工熱処理条件の最適化を進めた。すなわち、微量添加元素の候補として資源的に豊富で安価な Ca および Mn を選択し、Mg-Al-Ca-Mn および Mg-Zn-Ca-Mn 系の 2 種類の合金系を加工熱処理条件最適化のためのモデル合金として使用した。これまでの我々の研究により、マイクロ結晶粒中にナノ析出物を分散させることは耐力の劇的な向上、異方性の改善にも極めて効果的であることがわかっており、上述の加工熱処理により得られるマイクロ組織中にナノスケールの析出物を分散させたナノ・マイクロ組織により、高耐力・高延性の実現を目指した。その具現化のため、上述のモデル合金を用いた押し出し・圧延などの熱間加工に加えて、その後の熱処理条件についても検討した。その際、時効硬度の変化に伴う析出物の形態・サイズ・構造・元素の分布状態などを STEM/HAADF および EELS, EDS を装備した分析電子顕微鏡を用いてナノ・原子レベルで組織解析し、時効硬化に及ぼす各合金元素の影響を明らかにするとともに、力学特性、加工後の熱処理条件との関係について詳細に検討する。その結果から、ナノ・マイクロ組織解析に基づくプロセス条件—特性—マイクロ組織の因果関係を明確にし、レアアースフリー易加工性・高強度・高延性 Mg 合金部材創製のための最適組織の指針を提案した。具体的には以下の項目について検討した。その際、各研究課題のフィードバックによる、より高性能なマグネシウム合金展伸部材の創製のための各指針の高精度化およびデータベース化を進めた。また、研究協力企業から提案される応用部品毎の異なる要求特性を満足する高性能 Mg 合金部材創製のた

めのプロセス条件の最適化もコンカレントに進め、Mg 合金をユニバーサルな超軽量構造材料へと発展させることを目指した。

- (1) 高強度・低異方性熱処理型汎用 Mg 合金部材創製のための最適組織の提案
- (2) 圧延、押し出し等の加工条件の最適化
- (3) 熱処理特性の評価と熱処理条件の最適化
- (4) 構造部材としての要求特性の具現化

4. 研究成果

ナノ・マイクロ組織解析に基づくプロセス条件—特性—マイクロ組織の因果関係を明確にし、レアアースフリー易加工性・高強度・高延性 Mg 合金部材創製のための最適組織指針を提案することを目的として、Mg-Zn, Mg-Al など時効析出物による強化を期待できる合金系を基本として、構成元素間の原子半径、混合エンタルピー等の観点から、微量添加元素として資源的に豊富で安価な Ca および Mn を選択し、それらの加工熱処理条件の最適化を進めた。その結果、以下のことを明らかにした。

- (1) 汎用元素のみを含有する Mg-3.6Al-3.3Ca-0.4Mn(mass%)高濃度合金連続铸造材を用いて押し出し加工を行った結果、350°Cという高温押し出しにも関わらず、0.1mm/s という低速で押し出すと、図 1 に示すように、加工温度までの加熱中および熱間加工中にナノスケールの Al-Ca の濃化した板状および Al-Mn 系の球状の準安定相（規則 GP ゾーン）が動的析出し、それらが双晶変形を抑制するため、既存 Mg 合金中で生じる二重双晶を伴った動的再

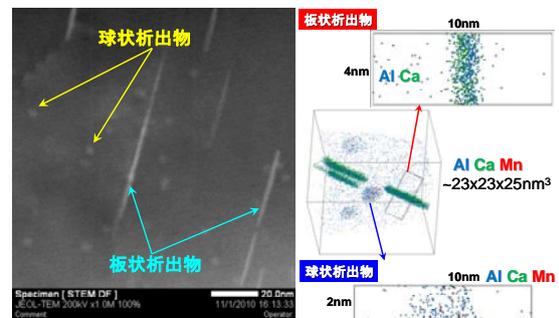


図1 Mg-3.6%Al-3.3%Ca-0.4%Mn 合金押し出しまま材中に観察される析出物の HAADF-STEM 像および 3DAP による元素マッピング

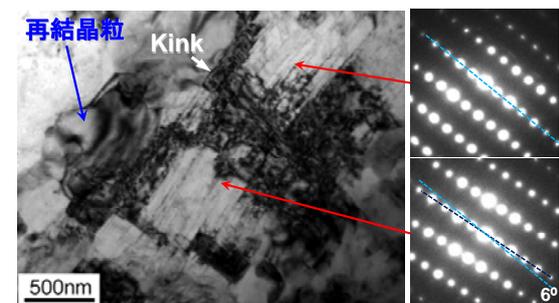


図2 押し出しまま材の未再結晶領域の TEM 像と回折パターン

結晶が生じにくく、図2に示すように、キンク変形のみが生じ、図3に示すように、押し出し方向に伸張した未再結晶領域は強い集合組織を形成する。一方、図4に示すように、規則GPゾーンが析出していない領域では二重双晶を伴った動的再結晶が生じ、図5に示すように、加工中に破碎された微細なAl-Ca系化合物のピン止め効果により1 μm 程度の微細かつ比較的ランダム配向した再結晶粒が得られる。加工温度が高くなるにつれて規則GPゾーンの厚みは増し、数密度が減少するため、475 $^{\circ}\text{C}$ で押し出し加工した試料の再結

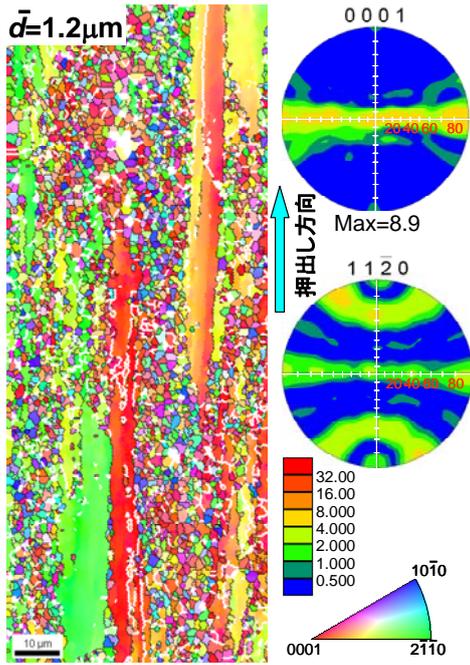


図3 押し出しまま材のIPFマップおよび逆極点図

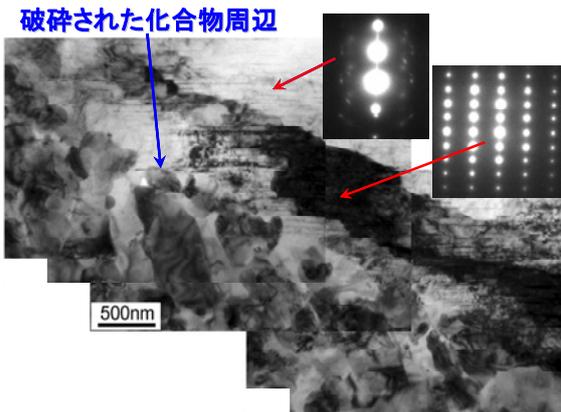


図4 押し出し中のディスク部のTEM像

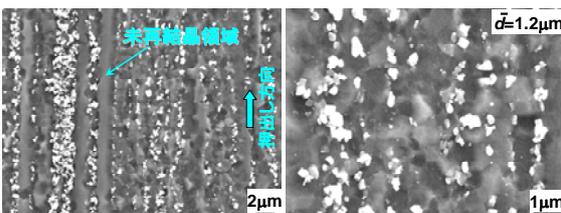


図5 押し出しまま材のSEM像

晶率は90%程度にまで高くなり、かつ、再結晶粒径は2.5 μm 程度の微細度を維持する。

(2) その結果、図6に示すように、350 $^{\circ}\text{C}$ の押し出しまま材でも耐力410MPa、引張強さ420MPaという超高強度化が可能である。図7に示すように、425 $^{\circ}\text{C}$ という、さらに高温で押し出した場合でもこれらのナノ析出物は動的析出し、熱的安定性にも優れ、高強度化に顕著に寄与する。さらに、図8に示すように、疲労強度は室温では240MPaと超々ジュラルミンを超え、150 $^{\circ}\text{C}$ でも160MPaと、既存Al合金およびMg合金の1.5倍以上の値を示す。本合金の室温および150 $^{\circ}\text{C}$ における高い疲労強度は、疲労伝播挙動解析から、マイクロ組織の熱的安定性に強く依存していることを明らかにした。

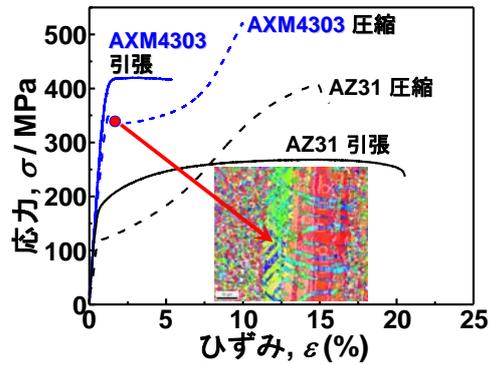


図6 350 $^{\circ}\text{C}$ で押し出した高濃度Mg-Al-Ca-Mn合金の引張・圧縮特性

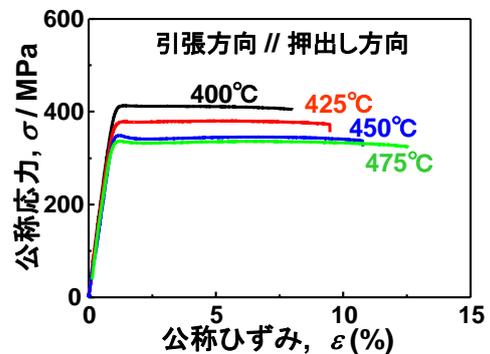


図7 高濃度Mg-Al-Ca-Mn合金押し出材の引張特性の温度依存性

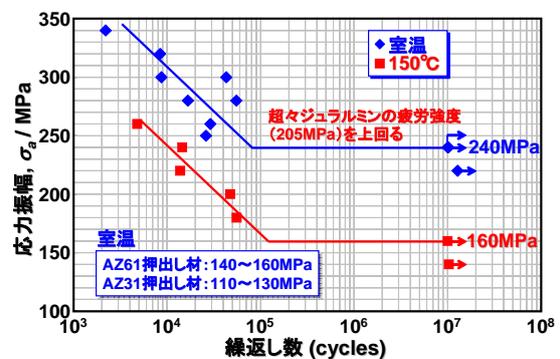


図8 高濃度Mg-Al-Ca-Mn合金押し出しまま材の室温および150 $^{\circ}\text{C}$ における回転曲げ疲労特性

(3) 本合金では押し出し温度の低下に伴い、再結晶粒径は小さくなり、未再結晶領域にはナノサイズの Al_2Ca 板状相が析出するものの、押し出し温度、押し出し速度が大きくなると再結晶粒径が粗大化し、ナノ析出物の数密度が減少し、未再結晶領域の体積率が減少するという特異な現象を示す。また、押し出し速度の増加に伴い、底面すべりのシュミット因子が大きくなり、引張耐力が著しく低下する。一方、圧縮耐力は引張双晶のせん断因子に強く影響される。押し出し温度のみを変化させた試料の再結晶粒径と 0.2%耐力の関係は、図 9 に示すように、ホール・ペッチ則に従うものの、押し出しラム速度が大きくなると、その直線が引張では低応力側に、圧縮では高応力側に平行移動する。これらの結果から、本合金の強度特性には再結晶粒径、集合組織およびナノ析出物が強く影響していることが明らかになった。

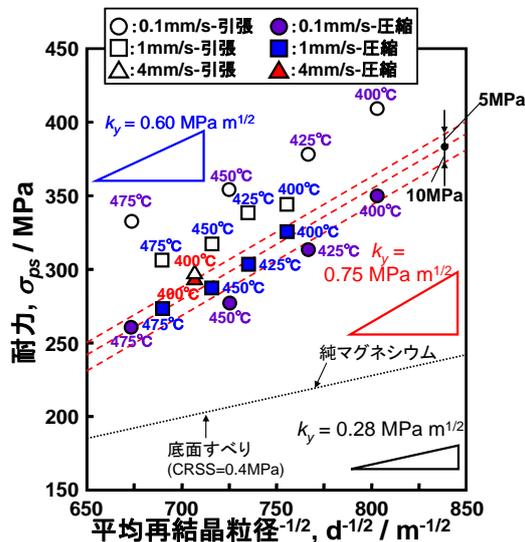


図 9 押し出し温度および押し出し速度を変化させて加工した高濃度 Mg-Al-Ca-Mn 合金押し出しまま材の耐力の結晶粒径依存性

(4) Mg-Al-Ca-Mn 系希薄合金の押し出し加工中の応力集中部となる粒界化合物を均質化処理に完全に消失されることにより、押し出し中の加工発熱による溶融を抑制でき、ラボレベルではあるが通常押し出し法にて Al 合金サッシ並みの高速押し出しに成功した。さらに、図 10 に示すように、その後の時効処理のみで規則 GP ゾーンが形成され、図 11 に示すように、新幹線構体に使用されている 6N01Al 合金並みの引張特性も得られることも見出した。これらの希薄合金は圧延性も良好で、かつ押し出し材よりさらに高強度、かつ高延性を示す。さらに、Mg-Al-Ca-Mn 系希薄合金では連続鋳造まま材を用いて 350°C 程度の低温で押し出ししても、図 12 に示すように、約 60m/min の Al 合金サッシ並みの高速押し出しが可能で、その結果、再結晶粒は 5 μ m 程度

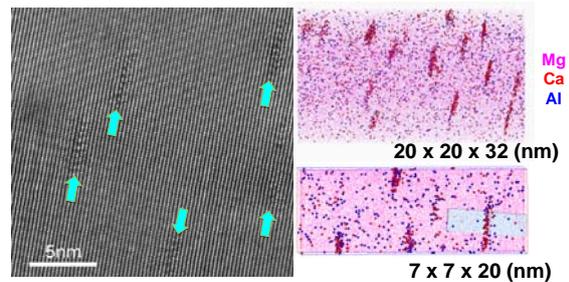


図 10 高速押し出した Mg-0.3%Al-0.15%Ca-0.2%Mn (at%)合金の T5 処理中の規則 GP ゾーンの高分解 TEM 像および 3DAP による元素マッピング。矢印が規則 GP ゾーン。

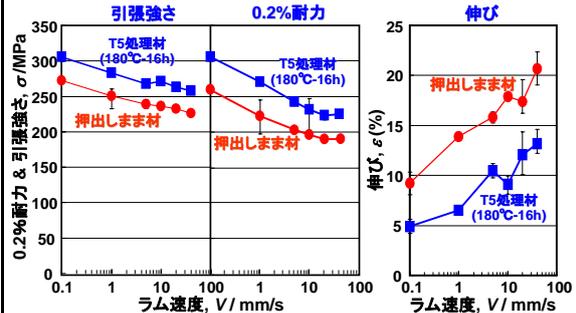


図 11 Mg-Al-Ca-Mn 希薄合金押し出しま材の引張特性の押し出しラム速度依存性

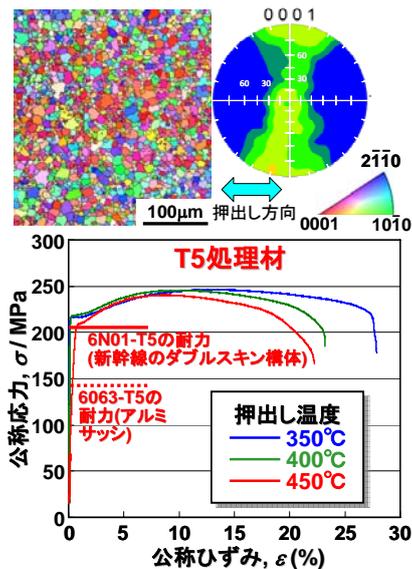


図 12 連続鋳造まま材を 350°C で高速押し出した Mg-Al-Ca-Mn 希薄合金 T5 処理材の EBSD 解析結果および引張特性

にまで微細化され、かつ T5 処理により規則 GP ゾーンが形成され、耐力 210MPa、伸び 27%と新幹線構体に使用されている 6N01Al 合金並みの引張特性が得られることも見出した。

(5) 圧延用素材としての Mg-Zn-Ca-Mn 系および Mg-Al-Ca-Mn 系希薄合金でも、熱間加工中に同様な動的再結晶メカニズムが生じるものの、残留する未再結晶領域は高温・高速圧延により最小限まで抑制でき、圧延まま材

でも、動的再結晶粒径の微細化およびナノ析出物により、Mg-0.3Al-0.15Ca-0.2Mn (at%)では耐力 250MPa 以上、伸び 20%以上と強度、延性ともに優れる板材が得られる。

本研究課題で提案するユビキタス元素を主成分とするMg合金のナノ・マイクロ組織制御により得られた成果としての易加工性、強度、さらには低価格から、構造材料としてのMg合金の普及率は一気に上がり、交通輸送機器の軽量化が促進され、交通輸送分野での大きなCO₂削減効果が大きいと期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件) **すべて査読有**

- (1) S.W. Xu, K. Oh-ishi, S. Kamado, H. Takahashi, T. Homma: 「Effects of different cooling rates during two casting processes on the microstructures and mechanical properties of extruded Mg-Al-Ca-Mn alloy」, Mater. Sci. Eng. A, 542 (2012), 71-78. doi:10.1016/j.msea.2012.02.034
- (2) T. Homma, S. Hirawatari, H. Sunohara, S. Kamado: 「Room and elevated temperature mechanical properties in the as-extruded Mg-Al-Ca-Mn alloys」, Mater. Sci. Eng. A, 539 (2012), 163-169. doi:10.1016/j.msea.2012.01.074
- (3) S.W. Xu, K. Oh-ishi, S. Kamado, T. Homma: 「Twins, recrystallization and texture evolution of a Mg-5.99Zn-1.76Ca-0.35Mn (wt.%) alloy during indirect extrusion process」, Scripta Mater., 65 (2011), 875-878. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2011.07.053
- (4) S.W. Xu, K. Oh-ishi, S. Kamado, F. Uchida, T. Homma, K. Hono: 「High-strength extruded Mg-Al-Ca-Mn alloy」, Scripta Mater., 65 (2011), 269-272. doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.04.026
- (5) L.B. Tong, M.Y. Zheng, S.W. Xu, S. Kamado, Y.Z. Du, X.S. Hu, K. Wu, W.M. Gan, H.G. Brokmeier, G.J. Wang, X.Y. Lv: 「Effect of Mn addition on microstructure, texture and mechanical properties of Mg-Zn-Ca alloy」, Mater. Sci. Eng. A, 528 (2011), 3741-3747. doi: 10.1016/j.msea.2011.01.037
- (6) S.W. Xu, S. Kamado, N. Matsumoto, T. Homma, Y. Kojima: 「Recrystallization mechanism and the relationship between grain size and Zener-Hollomon parameter of Mg-Al-Zn-Ca alloys during hot compression」, Scripta Mater., 63 (2010), 293-296, doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.04.012.

〔学会発表〕(計 5 2 件)

平成 24 年度

- (1) 高橋広樹、徐世偉、大石敬一郎、鎌土重晴、平渡末二、花木 悟、清水和紀: 「Mg-Al-Ca-Mn 系合金押し出し材の組織と機械的性質の関係」、軽金属学会第 123 回秋期大会、

千葉工業大学津田沼キャンパス、平成 24 年 11 月 11 日.

- (2) 宮下幸雄、村山義幸、鎌土重晴、本間智之、徐世偉: 「Mg-Al-Ca-Mn 系合金押し出し材の疲労き裂発生および伝ば挙動」、軽金属学会第 123 回秋期大会、千葉工業大学津田沼キャンパス、平成 24 年 11 月 11 日.

- (3) S. Kamado, S.W. Xu, K. Oh-ishi, T. Homma: 「Development of High Speed Extrudable Mg Alloy Having Age Hardenability」, IUMRS-ICA 2012, BEXCO, Busan, Korea, August 26-31, 2012. **(Invited Lecture)**

- (4) 上野顕路、徐世偉、本間智之、鎌土重晴: 「Mg-Al-Ca-Mn 合金圧延材のマイクロ組織と機械的性質」、軽金属学会第 121 回秋期大会、早稲田大学 2011 年 11 月 12 日.

- (5) S. Kamado and T. Homma: “Development of High Strength Magnesium Alloys by Thermomechanical Treatment”, The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 2-6 August 2010, Cairns Convention Centre, Cairns, Australia. **(Keynote lecture)**

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: マグネシウム合金材料、エアコン用圧縮機及びマグネシウム合金部材の製造方法

発明者: 鎌土重晴、平渡 末二、本間智之、細井 秀紀、福井 毅、福島 誠

権利者: 長岡技術科学大学、サンデン(株)

種類: 特願

番号: 2010-244816

出願年月日: 平成 2 2 年 1 0 月 2 9 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

鎌土 重晴 (KAMADO SHIGE HARU)

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

宮下 幸雄 (MIYASHITA YUKIO)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号: 00303181

(3)研究分担者

本間 智之 (HOMMA TOMOYUKI)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号: 50452082