

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：13102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820377

研究課題名(和文)カーボンイノキュレーションと双ロールキャストを併用した新製造プロセスの開拓

研究課題名(英文)Exploitation of novel processes for Mg alloy plates combining carbon inoculation and twin-roll casting

研究代表者

本間 智之(Tomoyuki, Homma)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50452082

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)：マグネシウム合金の板材製造の新しいプロセスを開拓することを目的とし、双ロール連続鋳造(TRC)プロセスに着目し、溶湯の急激な冷却を利用した結晶粒微細化に加え、溶湯中に結晶粒微細化剤を混入させることで新しいTRCプロセスの開拓に成功した。導入した結晶核は1 $\mu$ m程度の大きさで、結晶粒のほぼ中心部で観察され、透過型電子顕微鏡を用いた解析の結果、Al-Mn系およびAl-C系の化合物から構成されることを見出した。

研究成果の概要(英文)：New rolling process associated with Mg alloys has been explored, and twin-roll casting is utilized so as to stimulate grain refinement due to the very high cooling rate. In addition to the grain refinement, one of carbon inoculation techniques has also been utilized. As a result, we propose novel TRC processes obtaining fine and uniform distribution of equiaxed grains in the TRC plates. The size of the inoculants is approximately 1 micrometer, and the nuclei are exist at almost center part of each grain. By means of transmission electron microscopy, we have found that Al-Mn and Al-C based compounds are detected from the nuclei.

研究分野：軽金属材料

キーワード：マグネシウム 透過型電子顕微鏡 鋳造 プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

自動車の燃費向上が急務の課題となっている。Mg 合金は、実用金属材料中、最軽量で、その軽量性から自動車用部材として世界的に研究開発が行われている。現状、Mg 合金の双ロール連続鋳造（以下、TRC と称す。）は、POSCO で商用化されている合金を含め、溶質元素の添加量が少ない Mg-3Al-1Zn (mass%, AZ31) 合金が主流であり、合金添加量が増加すると連続鋳造後の化合物の偏析が深刻となる。

TRC 法の強みは、2 つの圧延ロール間に液体状態の溶湯を注湯するだけで、一工程で固体の薄板が作製できることで、従来の Mg 合金の圧延工程に比べ、劇的に工程数を減らすことができる省エネルギープロセスで、製造コストを大幅に下げられる。薄鋼板で TRC 法が実用化された経緯も勘案すると、Mg 合金薄板の大量生産・商用化には不可欠な製造プロセスとなる。さらに、TRC は 700°C/s もの冷却能が報告されており、この急冷効果により化合物が微細分散し、結晶粒の著しい微細化も促進できる。この効果により、Mg 合金の欠点である耐食性や、深絞り成形性が向上することが知られている。

国内では、羽賀らがメルトドラッグ法と半凝固成形を組み合わせて、成形ロールを用いた「双ロール法」を Al-Si 合金に適用している。その後も試行錯誤が続き、Watari らが TRC を Mg 合金に適用し、AZ31、Mg-9Al-1Zn (AZ91)、Mg-5Al-0.3Mn (AM50) および Mg-6Al-0.3Mn (AM60) 合金の鋳造に成功している。鋳造の観点からは、Al 濃度が増加すれば、鋳造性が向上するが、偏析する化合物の体積率も上昇するため、加工性が劣り、高濃度の Al を含む AZ91 合金などは通常の圧延加工が不可能となる。しかし、Watari らが報告したように、冷却速度の速い TRC 法を用いることで AZ91 合金薄板の成形も可能となっている。

我々は、TRC 法を用いる際、溶湯供給量を連続的に変化させた場合にのみ、最終製品の結晶粒径が変化する現象を偶然見出している。この異常現象の原因を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて探索すると、予期せぬ結晶核の存在が確認された。組成分析の結果、この部分には O や C が濃化しており、カーボンイノキュレーションのような結晶粒微細化機構が発現する可能性が示唆されたがこのような報告例は皆無である。

## 2. 研究の目的

本研究は、TRC を用いて、意図的に結晶核を導入した TRC 材と結晶核の添加量を抑制した TRC 材の 2 種類の TRC 材を用いて比較実験を行い、TRC 法とカーボンイノキュレーションを同時に利用した新しい TRC プロセ

スを提案することを目的とした。

## 3. 研究の方法

2 種類の異なる TRC プロセスを用いて Mg 合金板材の双ロール連続鋳造を行った。一方には微細化剤を含有させ、他方は含まない。Mg 合金中に見られる初晶  $\alpha$  相の結晶核は、潮解性を持つ可能性があることから、水を用いずに研磨を行い、結晶粒の観察を行った。

結晶粒の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) による 2 次電子 (SE) 像および反射電子 (BSE) 像、SEM に付随する後方散乱電子回折 (EBSD)、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。

結晶核の定量化を目的に、板厚 4mm の TRC 材に対して、板幅中央部および端部 (片側のみ) の RN 面を研磨し、それぞれ TD 方向を機械研磨し、SE および BSE 観察を行い、これを 5 回繰り返した。得られた結晶核の個数から結晶核の数密度の平均値を算出した。数密度は単位面積当たりの結晶核の個数とした。

ナノ組織解析には、TEM による明視野像観察、制限視野電子回折図形、濃度解析には TEM に付随するエネルギー分散 X 線分光を用いて解析した。TEM 試料は集束イオンビーム (FIB) 法を用いて作製した。

## 4. 研究成果

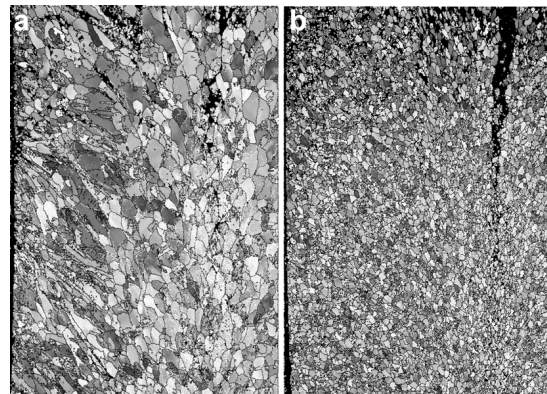


図1 EBSDによるTRC材のミクロ組織解析結果。(a)微細化剤無、(b)微細化剤有。

図1に、得られたTRC材のEBSDによるミクロ組織解析結果を示す。図1から明らかのように、微細化剤を添加することで、TRC板材の板厚方向に均一かつ微細な結晶粒が得られることがわかる。EBSDによる結晶方位の解析の結果、Mgの最密六方格子のc軸が板厚方向に平行に配向する集合組織を形成するが、一般的なMg合金圧延材に比べ、集合組織が弱化する傾向が認められている。

結晶粒微細化をもたらす結晶核は、ほぼ結晶粒の中心部に存在することをEBSDおよびBSEによる解析結果から明らかにした。BSE

やEPMAを用いて結晶核を観察すると、直径およそ1 $\mu$ m程度の大きさの結晶核が観察された。この結晶核をFIBで直接抽出し、TEMによるナノ組織解析を行ったところ、結晶核は500nm以下の微粒子の集合体で構成されており、Al-Mn系およびAl-C系の化合物から構成されることを明らかにした。このように、結晶核は、単一の化合物から構成されておらず、実際は複数の化合物が凝集して、結晶核を形成していることがわかった。Al-Mn系の結晶核は溶解時間を変化させると溶湯中に沈降し、それにより結晶粒微細化効果が失われるため、結晶粒微細化に大きく影響を及ぼす。

以上のように、カーボンイノキュレーションにより結晶核を導入することで、結晶粒微細化を促進することに成功した。TRCプロセスとカーボンイノキュレーションを利用することで、最終圧延材の結晶粒を微細かつ均一な粒径に制御することが可能であり、本実験により、強度・延性バランスに優れた新しいMg合金TRC圧延材のプロセスを開拓することができた。

#### 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2件)

本間智之、鎌土重晴、時効硬化型マグネシウム合金を利用した押し出し加工、材料の科学と工学、査読有、51巻、2014、90-94

本間智之、鎌土重晴、集合組織制御による高強度材料の創製-マグネシウム合金、塑性と加工、査読有、54巻、2013、127-131

[学会発表](計11件)

K. Adachi, T. Homma, S. Kamado, T. Yamahata, K. Sasaki, E. Yanagihara, S. Orii, S. Takeda, Creep deformation mechanism of die-cast AZ91 alloys containing Ca, The 3rd GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN2014), 日本、長岡、2014年6月21日(土)、ポスター発表

根本健史、尾崎智道、本間智之、Mg-Zr2元合金における結晶核のナノ組織解析、平成26年度日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会、新潟工科大学、2014年12月6日(土)

足立一馬、太田宗貴、山端達也、佐々木一樹、柳原恵美、折井晋、武田秀、本間智之、鎌土重晴、Ca含有AZ91マグネシウム合金ダイカスト材のクリープ変形機構、軽金属学会春期大会、広島大学東広島キャンパス

T. Homma, K. Ohta, S. Saikawa, K. Sakakibara, S. Takeda, S. Kamado, Creep Properties in Die-cast AZ91D Alloys Containing Ca, 5<sup>th</sup> Asian Symposium on Magnesium Alloys (ASMA5), 日本、新潟、2013年10月7日(月)、招待講演

T. Homma, K. Ohta, S. Saikawa, K. Sakakibara, S. Takeda, S. Kamado, Effect of Age Hardening on Creep Properties in Die-cast AZ91D Alloys Containing Ca, The 2<sup>nd</sup> International Conference in Nagaoka (IGCN2013), 日本、長岡、2013年6月22日(土)

Y. Miyashita, E. M. Adrian, Y. Murayama, S. Kamado, T. Homma, Fatigue Strength and Crack Growth Behavior of Extruded, Mg-Al-Ca-Mn Alloy at Room and Elevated Temperature, 5<sup>th</sup> Asian Symposium on Magnesium Alloys (ASMA5), 日本、新潟、2013年10月8日、招待講演

本間智之、析出強化を利用した合金設計、日本金属学会・シンクロ型LPSO構造研究会、金沢勤労者プラザ、2013年9月20日(金)、依頼講演

本間智之、太田宗貴、才川清二、榊原勝弥、武田秀、鎌土重晴、Mg-Al-Ca系合金ダイカスト材のクリープ特性に及ぼすSr添加の効果、日本金属学会 秋期大会、金沢大学、2013年9月17日(火)~9月19日(木)

本間智之、太田宗貴、才川清二、榊原勝弥、武田秀、鎌土重晴、時効硬化型AZ91合金をベースとしたダイカスト材のクリープ特性に及ぼす微細組織の影響、軽金属学会 春期大会、富山大学、2013年5月18日(土)~5月19日(日)

⑩足立一馬、太田宗貴、本間智之、山端達也、佐々木一樹、柳原恵美、折井晋、武田秀、鎌土重晴、Ca添加AZ91Dマグネシウム合金ダイカスト材のクリープ変形機構、平成25年度日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会、信州大学長野キャンパス

片岡翔平、五十嵐諒、本間智之、鎌土重晴、Mg-Gd-Y-Zn系合金押し出し材のミクロ組織と耐熱性に及ぼすMn添加の影響、軽金属学会春期大会、富山大学、2013年5月18日(土)~5月19日(日)

[図書](計0件)

[産業財産権]  
出願状況(計0件)

取得状況（計 0 件）

6 . 研究組織

(1)研究代表者

本間 智之（HOMMA, Tomoyuki）  
長岡技術科学大学・技術科学院機械創造工  
学専攻・准教授  
研究者番号：5 0 4 5 2 0 8 2

(2)研究分担者

(3)連携研究者

(4)研究協力者

山本 修義（YAMAMOYO Nobuyoshi）

根本 健史（NEMOTO Toshihumi）