

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06518

研究課題名(和文) 集合組織制御による高成形性を持つ難燃性マグネシウム合金板材の創製

研究課題名(英文) Achievement of flame-retardant magnesium alloys with excellent sheet formability through texture control

研究代表者

黄 新シヨウ (Huang, Xinsheng)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：80415679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高成形性を持つ難燃性Mg合金板材を創出することを目的として、Mg-Al系合金及びMg-Zn系合金に難燃化元素(Ca)を添加し、Ca添加量が圧延材の組織、機械的特性、張出し成形性などに与える影響を調査した。その結果、圧延プロセスと合金組成の適正化により、板材の集合組織を制御し、優れた室温成形性を示す難燃性Mg合金板材を作製することに成功した。また、Mg-Zn-Ca系合金圧延板材の焼鈍処理中の組織変化を調べ、成形性の向上に寄与するc軸が板幅方向に約35°傾く特異な集合組織の形成過程を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, Ca element with a flame-retardant property was added into Mg-Al and Mg-Zn magnesium alloys, and the resulting microstructures, mechanical properties as well as stretch formability of rolled sheets were investigated. As a result, texture-controlled flame-retardant magnesium alloys with excellent room-temperature sheet formability were achieved under proper rolling conditions and optimal alloying compositions. In addition, the changes in microstructure and texture during annealing was investigated for rolled Mg-Zn-Ca alloy. The formation process of the unique texture with about 35° inclined basal poles toward sheet transverse direction, which is beneficial for enhancing sheet formability, was revealed.

研究分野：金属材料工学

キーワード：難燃性マグネシウム合金 圧延 集合組織制御 成形性 再結晶

1. 研究開始当初の背景

マグネシウム(Mg)の比重は $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ で、鉄(Fe)の $1/4$ 、アルミニウム(Al)の $2/3$ であり、実用金属材料の中で最も低密度である。高い比強度と曲げ剛性を持つため、輸送機器の軽量化による省エネルギーの観点から注目されている。また、易リサイクル性、豊富な資源、優れた振動減衰能と耐くぼみ性などの利点を有するため、輸送機器への適用において多くのメリットがある。

一方、Mg は発火の危険性があり、鉄道車両部品や航空機部品に Mg 合金を適用するためには、不燃性や難燃性が要求されている。また、難燃化により、大気中での溶解を可能とすることから、溶解時の防燃用遮蔽ガスとして地球温暖化ガスである六フッ化硫黄を使用せず、安全性確保と環境負荷低減を同時に実現することができる。そのため、元素や化合物の添加による難燃性改善に関する研究が精力的に行われている。その中で、比較的成熟している成果としては、Ca を添加した難燃性マグネシウム合金(Mg-Al-Zn-Ca 系合金と Mg-Al-Ca 系合金)がある。1~2wt%の Ca を添加することにより、発火温度を 200 ~ 300 程度上昇させ、融点を超える 800 以上に加熱しても燃えないため、注目を集めている。この合金系は車両材料燃焼試験に合格していることから、鑄造材が新幹線車両の荷棚受け部材として利用されている例もある。しかし、一般に Mg 合金板材は室温成形性が非常に悪く、特に、1wt%以上の Ca を添加する場合、Ca 系金属間化合物(第二相粒子)を数多く形成するため、汎用の Mg 合金に比べて塑性加工性がさらに低下することが、難燃性マグネシウム合金板材を実用化する上での問題点の一つとなっている。

Mg 合金板材の低成形性の原因は、室温付近で活動できるすべり系が底面すべり系に限られる上、通常の圧延材は六方晶の底面が圧延面に平行した強い底面集合組織を形成するためである。従って、集合組織制御は Mg 合金板材の成形性を向上する手段として効果的である。

これまでに、申請者らは集合組織ランダム化により、汎用 Mg 合金である AZ31(Mg-3Al-1亜鉛(Zn))合金の張出し成形性(エリクセン値:3~5)を Al 合金並み(エリクセン値:9 程度)まで飛躍的に向上させることに成功している^{1,2)}。開発した新手法は、既存の等速圧延設備で対応でき、従来よりも約 100 高い温度で圧延を行う高温圧延法である²⁾。本法による集合組織ランダム化は、圧延後の焼鈍で起こる、大きな結晶方位分散を示す再結晶粒の生成に起因する³⁾。集合組織ランダム化のメカニズムは非底面すべりが高温変形時に活動化するため、高温圧延時に蓄積した非底面転位が再結晶粒の方位変化の原因であると推測されている³⁾。なお、固溶元素の添加は微量であっても Mg 合金の非底面すべり系の活動度に影響を及ぼす可能性がある。

従って、圧延温度と合金組成の適正化により圧延時の非底面すべりの活動度を促進し、集合組織をランダム化することにより、難燃性 Mg 合金でも格段の成形性向上が期待される。また、第二相粒子によって誘起される粒子促進核生成再結晶(PSN)はランダム方位を持つ再結晶核を生成させる可能性がある。これらの影響を明らかにすることは、Mg 合金塑性加工材の集合組織を効果的に制御する点において非常に重要である。

<引用文献>

- 1) X.S. Huang, K. Suzuki, N. Saito, *Scr. Mater.*, 61 (2009) 445-448.
- 2) X.S. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, M. Mabuchi, *J. Alloy Compd.*, 509 (2011) 7579-7584.
- 3) X.S. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, M. Mabuchi, *J. Mater. Sci.*, 47 (2012) 4561-4567.

2. 研究の目的

本研究の目的は、Ca を添加した Mg 合金に対し、圧延プロセス条件と合金組成の適正化によって集合組織を制御し、集合組織と合金組成が機械的特性、成形性と発火特性への影響を系統的に調査するとともに、優れた室温成形性を有する難燃性 Mg 合金板材を創出することにある。また、焼鈍中の再結晶挙動および集合組織形成メカニズムを明らかにすることにある。

3. 研究の方法

はじめに、Mg-Al 系合金及び Mg-Zn 系合金に難燃化元素(Ca)を添加し、Ca 添加量が圧延材の組織、機械的特性、張出し成形性などに与える影響を調査した。Mg-Al 系合金に対し、圧延温度 505 ~ 555 の高温圧延を行った。また、Mg-Zn 系合金に関しては、圧延温度を 325 ~ 400 とした。それぞれの合金系において、高成形性と難燃性を持つ Mg 合金圧延材の基本組成を導出した。

次に、導出した基本合金組成に対し、微量添加元素(第4添加元素)が組織、機械的特性、室温張出し成形性等に及ぼす影響を調査した。

さらに、Mg-Zn-Ca 系合金圧延板材の焼鈍処理中の組織変化を調査し、成形性の向上に寄与する特異な TD-split texture(c 軸が板幅方向に約 35° 傾く集合組織)の形成メカニズムを調査した。

張出し成形性の評価に際してはエリクセン試験を実施した。また、機械的特性と面内異方性の評価に際しては、引張試験を実施した。いずれも、350、1時間焼鈍後の圧延材を対象とした。焼鈍に伴う組織・集合組織の変化を調査するために、電子線後方散乱回折(EBSD)による測定を行った。

4. 研究成果

4 - 1 . Ca 添加が Mg 合金の各種特性に与え

影響の解明

はじめに、Mg-5wt%Al 合金に 0~2wt%の Ca を添加した合金の特性を調査した。上記合金の発火特性を調査した結果、Ca 添加量の増大に伴って発火点は上昇し、1wt%の Ca 添加により、発火点は約 640 から約 900 まで大きく上昇した。なお、2wt%に Ca 量を増やしても、さらなる発火点上昇は見られなかった。

次に、上記合金を対象として組織と成形性の関係を調査した。その結果、Ca 添加量を変化しても、圧延材の結晶粒径と集合組織に顕著な差が生じないことが分かった。なお、高温圧延を実施したため、いずれも室温成形に適した弱い底面集合組織（最大強度 3 程度）を示した。成形性に関しては、Ca 添加量の増大に伴って、機械的強度と r 値がほぼ変化しないが、張出し成形性が低下することが確認された。0wt%、0.1wt%、0.3wt%、0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%の Ca を添加した圧延材の室温エリクセン値はそれぞれ 8.9、8.6、8.3、8.2、7.9、7.2、6.3 であった（図 1 参照）。Ca 添加量増大に伴い成形性が低下した原因としては、破壊の起点となる Al_2Ca 第二相粒子が増加したことが挙げられる。

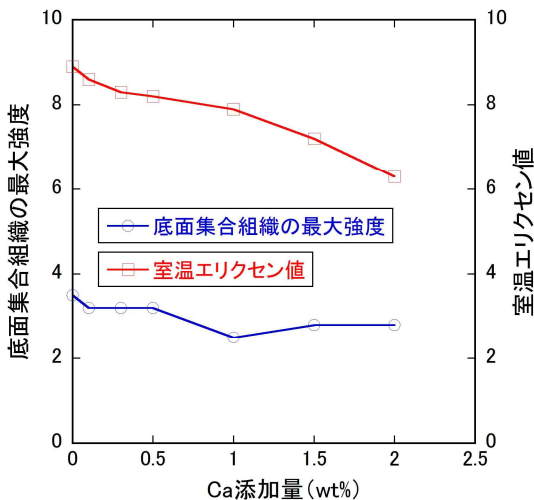


図 1 Mg-5wt%Al 合金への Ca 添加量に伴う底面集合組織強度と室温エリクセン値の変化

さらに、Ca 添加量を 1%に固定し、Al 添加量（3~9wt%）変化させた合金を作製し、その室温成形性を調査した。その結果、Mg-6wt%Al-1wt%Ca 合金が一番弱い底面集合組織を示し、最も優れた成形性（室温エリクセン値：8.1）を示すことを確認した。一方、Mg-3wt%Al-1wt%Ca 合金と Mg-9wt%Al-1wt%Ca 合金の室温エリクセン値はそれぞれ 4.2 と 3.9 であった。

次に、0~2wt%の Ca の添加をした Mg-1.5wt%Zn 合金の特性を調査した。その結果、Ca の添加により、通常の強い底面集合組織から弱い TD-split texture に変化することが確認された。TD-split texture の形成は

Ca 原子の固溶によるものと考えられる。なお、0.5wt%の Ca を添加すると、室温エリクセン値は 3.6 から 8.0 に大きく向上した。一方、Ca 量の増大に伴って破断伸びと張出し成形性は低下した。1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%の Ca を添加した圧延材の室温エリクセン値はそれぞれ 7.2、6.6、5.8 であった（図 2 参照）。成形性の低下は破壊の起点となる Mg_2Ca 第二相粒子が増加したためと考えられる。

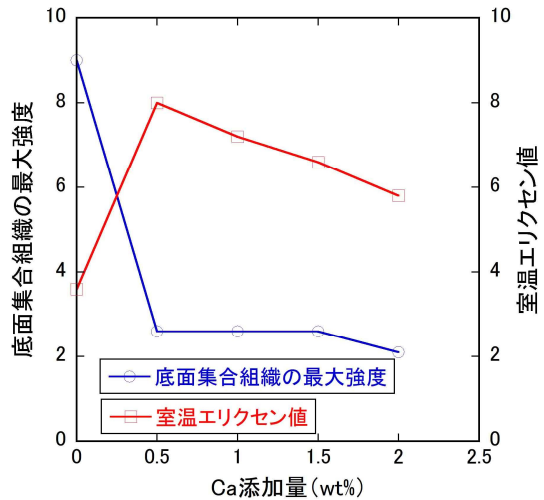


図 2 Mg-1.5wt%Zn 合金への Ca 添加量に伴う底面集合組織強度と室温エリクセン値の変化

以上の結果より、優れた室温成形性と難燃性を両立するための適正な Ca 添加量は 1wt% 程度であることが明らかとなった。Mg-Al-Ca 系と Mg-Zn-Ca 系合金において、高成形性と難燃性を持つ Mg 合金圧延材の基本組成（Mg-6wt%Al-1wt%Ca と Mg-1.5wt%Zn-1wt%Ca）を導出した。

4 - 2 . 第 4 元素添加が難燃性 Mg 合金成形性に与える影響の解明

導出した基本合金組成 Mg-6wt%Al-1wt%Ca と Mg-1.5wt%Zn-1wt%Ca に対し、微量添加元素が組織、機械的特性、室温張出し成形性等に及ぼす影響を調査した。Mg-1.5wt%Zn-1wt%Ca 合金圧延材は特異な集合組織を示すため、この合金への第 4 元素の添加効果を重点的に調査した。

Mg-1.5wt%Zn-1wt%Ca に 0.5~3wt%の Al を添加した結果、圧延材のエッジ割れが顕著に改善された。2.5wt%以上の Al を添加すると、集合組織は TD-split texture から通常の RD-split texture（c 軸が圧延方向に約 15° 傾く集合組織）に変化することを確認した。X 線回折と組織観察の結果、Al の添加により、Ca 系第二相粒子は粗大な Mg_2Ca 粒子から比較的に小さい Al_2Ca 粒子に変化することを明らかにした。上記の集合組織の変化は Al_2Ca 化合物の形成により、母相への Ca 固溶が阻害されたためと考えられる。2wt%程度まで Al

を添加した場合、TD-split texture は維持され、破断伸び、均一伸びとn値は増大した。Al 添加量が 2wt%付近では、室温エリクセン値は7.2から8.1まで向上した。主な理由としては、TD-split texture の維持と破壊起点になりうる粗大な Mg_2Ca 粒子が減少したことが挙げられる。なお、2.5wt%以上の Al を添加すると、TD-split texture は消滅した。その結果、r 値が増大し、伸びとn値が低下し、成形性は悪化した。3wt%の Al を添加すると、エリクセン値は6.9まで低下した。

一方、Mg-6wt%Al-1wt%Ca と Mg-1.5wt%Zn-1wt%Ca に Sn または Zr を微量添加した場合、集合組織に明瞭な変化が見られず、張出し成形性の向上は確認できなかった。これは添加元素が母相にうまく固溶せず、化合物粒子として存在したためと推測される。

4 - 3 . 焼鈍中の再結晶挙動と集合組織変化過程の解明

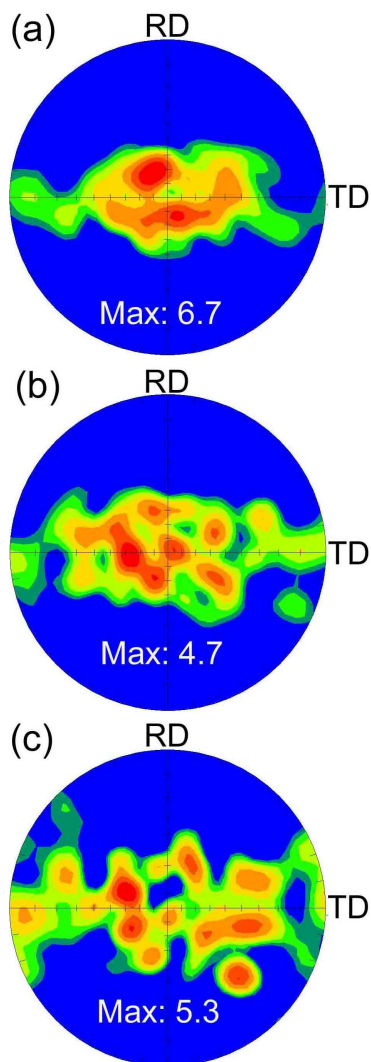


図3 Mg-1.5wt%Zn-0.1wt%Ca 合金の (a) 圧延まま材、(b) 初期焼鈍材 (250 5 分間) から抽出した再結晶粒と (c) 350 完全焼鈍材の (0001) 集合組織

微量の Ca を添加した Mg-1.5wt%Zn-0.1wt%Ca 合金および Ca 無添加の Mg-1.5wt%Zn 合金を対象として、焼鈍処理に伴う組織変化をEBSD分析により測定した。試料作製に際しては、試料温度 450 で圧延を行い、圧延直後に圧延材を水冷した。圧延まま材に対して 250 ~ 350 の温度範囲で焼鈍処理を行った。ここでは、設定された時間毎に試料を炉から取り出し、試料の同一箇所のEBSD分析を行った。

図3に Mg-1.5wt%Zn-0.1wt%Ca 合金の圧延まま材、初期焼鈍材 (250 5 分間) から抽出した再結晶粒と 350 完全焼鈍材の (0001) 集合組織を示す。圧延まま材は、圧延中に動的再結晶が起きておらず、通常の RD-split texture を示した (図3 a 参照)。また、底面配向を示す変形結晶内には二次双晶が多く存在していた。焼鈍とともに、集合組織は通常の RD-split texture から特異な TD-split texture に徐々に変化し、集合組織強度が弱くなる傾向が確認された。静的再結晶は主に二次双晶と変形結晶粒界が交わる地点で起こることがわかった。焼鈍初期段階で生成した静的再結晶粒を抽出して解析した結果、静的再結晶粒は変形結晶と異なる TD-split texture を示すことを明らかにした (図3 b 参照)。TD-split texture の形成は、このような結晶配向を示す静的再結晶粒が生成し、焼鈍とともに TD-split texture の結晶方位を維持しながら粒成長することに起因するものと示唆される (図3 c 参照)。

一方、比較材として同じ圧延条件で作製した Ca 無添加の Mg-1.5wt%Zn 合金は、せん断領域に動的再結晶が起こりやすく、焼鈍中の静的再結晶の開始も早いことが確認された。Ca 無添加の合金は完全焼鈍後に底面集合組織が圧延まま材よりもさらに強くなることも確認された。これは底面配向結晶が優先的に粒成長したためであると考えられる。Ca 添加合金が弱い TD-split texture を維持しながら粒成長することは、Ca 固溶原子の粒界偏析によるものと推測される。

以上のように、圧延プロセスと合金組成の適正化により、板材の集合組織を制御し、優れた室温成形性を示す難燃性 Mg 合金板材を作製することができた。また、焼鈍中の特異な TD-split texture の形成過程を明らかにした。

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1件)

X.S. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, Static recrystallization behavior of hot-rolled Mg-Zn-Ce magnesium alloy sheet, Journal of Alloys and Compounds, 査読有、724 巻、2017, pp.981-990 DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.07.093.

[学会発表](計1件)

X.S. Huang, K. Suzuki, M. Yuasa, Y. Chino、Microstructural evolution of hot-rolled Mg-Zn-Ce alloy during post-annealing、9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9)、2016年8月3日、京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黄 新ヨウ (HUANG, Xincheng)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・構造材料研究部門・主任研究員
研究者番号：80415679