

希土類フリー高性能マグネシウム合金の長尺化に関する研究

独立行政法人物質・材料研究機構 元素戦略材料センター
主任研究員 染川英俊
(平成 24 年度一般研究開発助成 AF-2012017)

キーワード：マグネシウム合金，準結晶，機械的特性

1. 研究の目的と背景

地球環境への負荷低減などを背景とした、製品の軽量化へのニーズが高まる中で、軽量で埋蔵量豊富なマグネシウム合金が、これまでも増して脚光を浴びるようになってきている。一方で、部材として使用する場合、安全・信頼性確保の観点から、高い強度・延性・靱性を示すマグネシウム合金素材の開発は必須である。古来、母相サイズの微細化（結晶粒微細化）や、母相内への粒子分散が、特性改善の有効な手法として認知されている。近年、準結晶を分散粒子として用い、母相内に微細均一分散することで、機械的特性は飛躍的に向上することが報告されている。

準結晶は、1982 年に Shechtman によって Al 系合金で発見され[1]、その貢献が称えられ 2011 年ノーベル化学賞の受賞対象になったことは記憶に新しい[2]。準結晶は、一般的な結晶相とは異なり、原子配列が並進秩序性を持たないことを特徴とする。そのため、準結晶相が金属母相内に存在する場合、母相と準結晶相との結晶格子のマッチングが極めて良好で、界面同士が強固に結合する。強固に結合した界面は、塑性変形中の転位運動を容易に阻害するものの、破壊の核や起点になりにくく、高い強度を維持したまま、延性や靱性を向上させる効果がある[3]。マグネシウムにおいても準結晶相の発現が確認され[4,5]、準結晶粒子分散マグネシウム合金展伸材は、優れた強度・延性・靱性を示すことも指摘されている[6-15]。

一方で、マグネシウム合金では、準結晶相の核生成安定性から希土類元素が使用されている。また、鉄鋼材料をはじめとする他の金属材料の製造プロセスと比較して、生産速度が遅いことや、素材大型化にともない内部微細組織が不均質であることなど、実用化の観点から様々な問題点が挙げられる。

これらの問題を解決すべく、希土類フリーにて、マグネシウム母相内に準結晶相を分散化することに成功している[16,17]。しかし、いずれも実験室レベルの成果であり、実用化への必須課題である工業生産速度レベルでの素材創製や、素材大型化に関する報告例が存在しないのが現状である。本研究では、計算科学（有限要素解析：FEM）と実験（材料プロセス）により、最適なひずみ付与と被加工材の内部微細組織を探索し、室温ならびに高温特性に富む希土類フリー高性能マグネシウム合金メートル級長尺材を創製することを目的とする。

2. 最適プロセス条件の探索

2.1 合金選択と製造法

本研究では、希土類フリーにて準結晶相を生成することができる Mg-Zn-Al 合金について注力した。Zn と Al の添加量にともない、準結晶相の体積含有率を制御するこ

とが可能であるが、本報告書では、紙面の都合上、Mg-6wt.%Zn-3wt.%Al 合金（以下 ZA63 合金）の結果について紹介する。

生産実機にて創製可能なプロセス法を検証することを目的としている。そのため、製造方法は、圧延機のローラーを改良した溝ロール圧延機を用いた。圧延機性能などの詳細は参考文献[18,19]を参照されたいが、概略を簡単に示す。本圧延機は、圧延ロールに 40.0 mm、38.6 mm・・・と種々のスクエア孔型が彫られていることを特徴とする。最大孔型とほぼ同径の圧延用ピレットを機械加工にて作製し、繰り返し圧延加工を実施した。一回の圧延毎に被圧延材を 90 度回転させ、次の溝に挿入して圧延を行い、所定の断面寸法に仕上げる加工法を採用した。

2.2 予備試験方法

直径 50 mm の鉄製鋳型を用い、ZA63 合金を重力鋳造法により溶製した。高温圧縮特性を評価するために、ZA63 合金鋳造材を機械加工により、直径：5 mm、高さ：10 mm からなる円柱試験片を作製し、ひずみ速度： 1×10^{-3} から $3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の範囲内、温度：473 および 573 K にて高温圧縮試験を実施した。

2.3 計算方法

数値解析は、陽解法による三次元有限要素法：ABAQUS を用いた。各要素は 8 節点ソリッド要素を適応し、ローラーは剛体要素とした。温度やひずみ速度依存性などに関する被加工材の特性は、高温圧縮試験によって得られた応力-ひずみ関係（例えば図 1）を使用した。加工時の条件は、全て実験条件と同じ条件で解析を行った。なお、材料とローラーとの摩擦係数：0.3、素材の温度は 473 K、ローラーは室温とした。

2.4 長尺材の試作検討

高温圧縮試験によって得られた 473 K の真応力-真ひずみ曲線を図 1 に示す。圧縮特性は変形速度に大きく影響を受ける。高速変形条件では、降伏後、大きな加工硬化挙動を示すが、変形速度の低速化にともない、その度合いは減少する。加工硬化は、変形双晶の発生に起因し、加工硬化の度合いは、変形双晶界面と転位との相互作用の頻度を示唆している。すなわち、加工硬化の大きな高速変形下では、変形双晶が変形に大きく寄与している。一方、変形の進行にともない、加工軟化が観察され、主変形機構が変形双晶から転位運動に推移することが分かる。これらの変形応答は、マグネシウム合金の高温圧縮試験でしばしば観察され [20-22]、被加工材のひずみ付与にともなう内部組織変化を理解するうえで重要と言える。

図 2 に有限要素解析によって得られた蓄積ひずみと圧延回数との関係を示す。図には、次式の断面減少率：Rarea

によって得られる相当塑性ひずみを併せて示す。

$$\epsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left[\frac{1}{1 - (\text{Rarea}/100)} \right]$$

導出過程に関係なく、圧延回数の増加にともない各ひずみの増加が確認できる。一方で、FEM 解析によって得られたひずみの増加率は、相当塑性ひずみより顕著であり、健全な素材を創製する条件を予測するためには、被加工材の内部微細組織変化を反映させる必要がある。

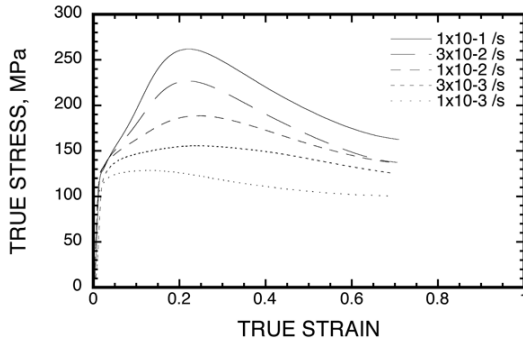


図 1: 473 K の高温圧縮試験によって得られた真応力-真ひずみ曲線

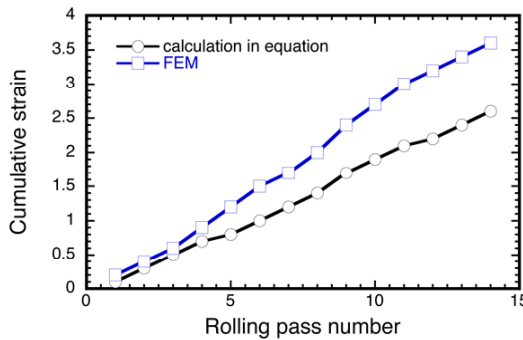


図 2: 導入ひずみと圧延回数の関係

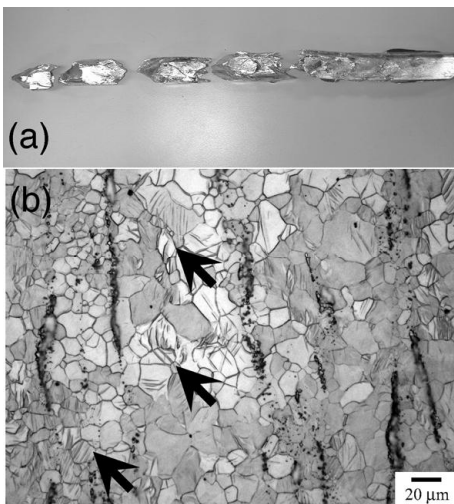


図 3: 試作 (失敗) 材の(a)外観写真と(b)内部微細組織観察例

図 3(a)に試作例の外観写真を示す。圧延材は、数センチ毎に破断し、表層に大きな亀裂が存在する。亀裂部近傍の内部微細組織観察例を図 3(b)に示す。母相内に筋状の様相 (図内、矢印にて表記)、すなわち、変形双晶や、数ミクロン以上からなる帯状の粗大な粒子 (構造解析から準

結晶相) が確認できる。これらが素材創製を阻害する要因であったと考えられる。健全な素材を創製するためには、変形双晶の発生を比較的早期に抑制し、準結晶相を均一分散化することが重要である。

3. 実験方法

直径 100 mm からなる ZA63 合金を重力鋳造法により溶製した。鋳造欠陥の低減、準結晶相の分散、母相の微細化を目的に、温度: 483 K、押出比: 8 にて押出加工を行った。その後、直径: 40 mm の圧延ビレットを機械加工にて作製し、473 K または 573 K にて炉内 1 時間保持した後、前記の溝ロール圧延機にて圧延加工を行った (以下、473 K、573 K 圧延材と称す)。いずれも、圧延ロールは無加熱 (室温) にて、圧延回数は 16 パスとし、10.8 角からなる長尺材を創製した。圧延材の外観写真は図 4(a)に示すとおりで、表層などに欠陥などはなく、全長 1 m 以上の素材を創製することに成功した。ZA63 合金圧延材の内部微細組織観察は、光学顕微鏡、電子線後方散乱回折法 (EBSD)、および、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。なお、観察面は、RD-TD 面とした。

室温機械的特性を評価するために、圧延材を機械加工により、平行部直径: 3 mm、平行部長さ: 15 mm を有する丸棒試験片と、直径: 4 mm、高さ: 8 mm からなる円柱試験片をそれぞれ作製し、ひずみ速度: $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ にて引張・圧縮試験を実施した。また、高温変形特性を調査するために、ひずみ速度: 1×10^{-5} から 10^{-2} s^{-1} の範囲内、温度: 473 K および 573 K にて高温引張試験を実施した。試験片は、JIS に準拠し[23]、平行部直径: 2.5 mm、平行部長さ: 5 mm を有する丸棒試験片を用いた。なお、内部組織観察の結果から、高温変形特性は、473 K 圧延材のみを評価することとした。

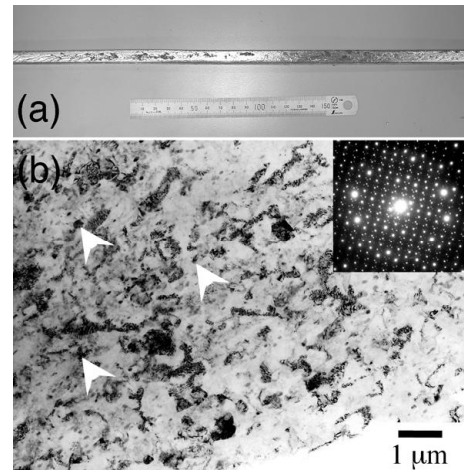


図 4: メートル級長尺材の(a)外観写真と(b)内部微細組織観察例

4. 結果と考察

4.1 内部微細組織

図 4(b)に 473 K 圧延材の内部微細組織観察例を示す。TEM 観察結果から、マグネシウム母相は、微細粒と粗大粒の混在したパイモダル組織を呈せず、極めて均質な微細組織を有する。一方で、結晶粒界のコントラストが不鮮明であることから、多数の亜結晶粒界が存在することが分かる。亜結晶粒界の形成は、圧延加工時に生じる被

加工材の温度低下が主要因と考えられる[24]。なお、EBSD解析の結果から、平均結晶粒径は0.8 μmであった。またTEM観察結果より、母相内に多数の微細粒子の存在が確認できる。白色矢印で示す粒子の制限視野回折像が五回回転対称を示すことから、Mg-Zn-Al からなる準結晶相：Mg₃₂(Al, Zn)₄₉である。マグネシウム合金では、準結晶の生成には希土類元素添加が必要と考えられていた[4,5]。しかし、従来の展伸加工方法と同様に、添加元素の組成と加工温度を制御することにより、希土類フリーにて準結晶相をマグネシウム母相内に分散することが可能と言える。なお、573 K 圧延材は、炉内保持温度に起因し、マグネシウム母相の粗大化（EBSD解析による平均結晶粒径：1.5 μm）が起こっているが、同様の内部組織形態を有することを確認している。

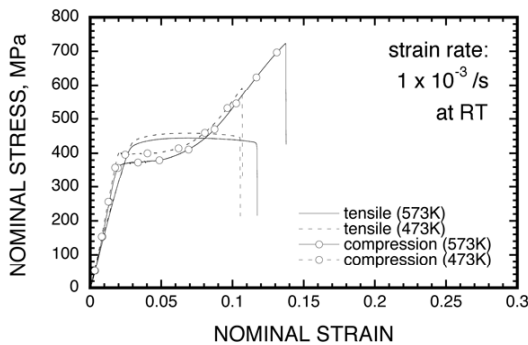


図 5：室温引張・圧縮試験によって得られた公称応力-公称ひずみ曲線

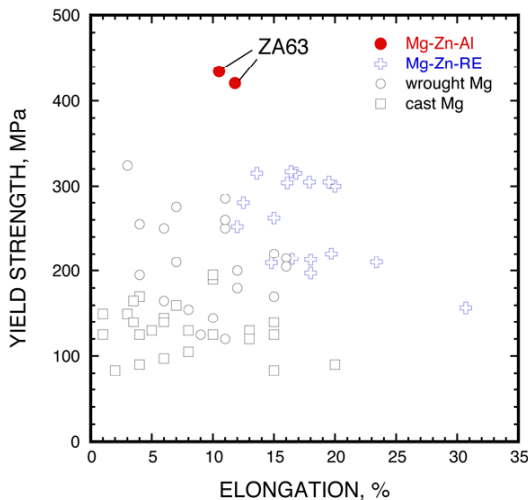


図 6：一般的な鋳造または展伸マグネシウム合金および準結晶粒子分散マグネシウム合金の強度と破断伸びの関係

4.2 機械的特性

室温引張・圧縮試験によって得られた公称応力-公称ひずみ曲線を図 5 に示す。一般的なマグネシウム合金（例えば AZ31 合金押出材）の強度・延性が 200 MPa および 12 % 程度であることから[25]、結晶粒サイズの微細化および粒子分散化に起因し、473 K、573 K 圧延材の高強度-高延性化が確認できる。また、圧延や押出加工によって創製された一般的な展伸マグネシウム合金は、底面が加工方向に揃うことを特徴とする[21]。そのため、降伏応力は、応力付与方向に大きく依存し、降伏異方性を示す（一般的に、圧縮降伏応力は引張降伏応力の半分程度[26]）。一

方、ZA63 合金圧延材の圧縮と引張降伏応力の比は、90 % 程度を示し、降伏異方性の低減が確認できることから、本素材は、三次元変形応答に極めて優れた特性を有する。

図 6 に一般的な鋳造および展伸マグネシウム合金の強度と破断伸びの関係を示す。図には、希土類添加準結晶分散マグネシウム合金の結果も併せて示す。本圧延材の強度・延性は、従来のマグネシウム合金を凌駕するとともに、特に強度は、希土類添加準結晶分散マグネシウム合金よりも遙かに優れていることが分かる。

4.3 高温変形能

引張温度：473 K によって得られた真応力-真ひずみ曲線を図 7 に示す。変形応力ならびに破断伸びは、ひずみ速度に依存することが分かる。ひずみ速度の低速化にともない、変形応力は大きく低下するが、破断伸びは増加する傾向にある。ひずみ速度： $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 変形後の外観写真を図内に示すが、本圧延材は 300 % を超える大きな延性を発揮することを特徴とする。

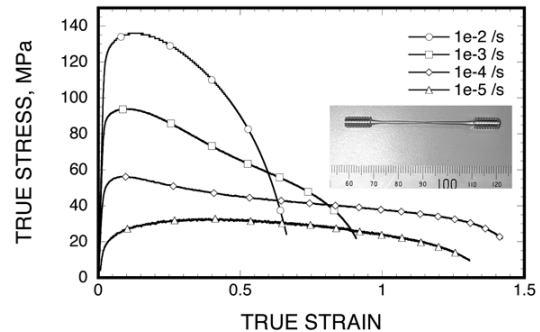


図 7：引張温度：473 K によって得られた真応力-真ひずみ曲線

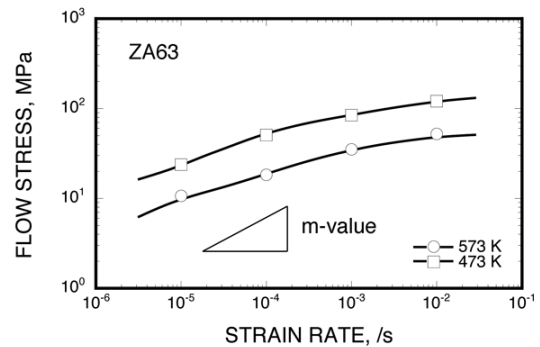


図 8：473 K 圧延材の流動応力とひずみ速度の関係

延性発現のメカニズムを検討するため、高温引張試験により得られた流動応力とひずみ速度の関係を図 8 に示す。JIS 規格にもとづき、流動応力は、真ひずみ 0.1 における真応力とした[23]。図 8 から、流動応力は、温度およびひずみ速度依存性を示し、温度が高いほど流動応力は低い。また、473、573 K の両試験温度ともに、ひずみ速度： $1 \times 10^{-5} \sim 10^{-3} /\text{s}$ の範囲内において、両対数プロットの傾きに対応する、ひずみ速度感受性指数： m 値は約 0.4 を示し、超塑性挙動の発現が確認できる。一般的に、試料の $0.5T_m$ 以下（融点： T_m ）の温度域で超塑性挙動が発現する場合、低温超塑性と呼ばれている[27]。ZA63 合金の融点は不明であるが、マグネシウムの融点が 913 K であることから[25]、本試験温度の 473 K では低温超塑性挙動を

示すことが推測される。また、希土類添加準結晶分散マグネシウム合金の 573 K、 $1 \times 10^{-5} \sim 10^{-4}$ /s における破断伸びは、300 %程度と報告されていることから[28]、ZA63 合金圧延材の変形能は、従来の準結晶分散マグネシウム合金と同等レベルを有する。

5. 結言

計算科学と材料プロセスにより、希土類フリー高性能マグネシウム合金創製について検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 初期内部微細組織、ならびに、添加元素の組成と加工温度を制御することにより、希土類フリーにて準結晶相をマグネシウム母相内に分散し、メートル級の長尺素材を創製することに成功した。
- 2) ZA63 合金圧延材の室温強度・延性は、従来のマグネシウム合金を遙かに凌駕するとともに、希土類添加準結晶分散マグネシウム合金よりも優れていることが分かった。
- 3) 高温引張試験から、473 K にて超塑性挙動が発現することが分かった。また、これらの変形能は、従来の希土類添加準結晶分散マグネシウム合金と同等レベルであることが確認できた。

謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団に一般研究開発助成として採択されたものであり、同財団からの研究助成に対し厚く謝意を表す。また、本研究を遂行するにあたり多大なるご協力をいただきました物質・材料研究機構の井上忠信グループリーダー、シンアロック主席研究員、大澤嘉昭博士、小松玲子氏に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Letts.*, 53 (1984) 1951.
- [2] 蔡安邦, までりあ, 51 (2012) 333.
- [3] T. Fujiwara, Y. Ishii, *Quasicrystals*, Elsevier Science, (2007).
- [4] Z. Luo, S. Zhang, Y. Tang, D. Zhao, *Scripta Metall. Mater.*, 28 (1993) 1513.
- [5] A. P. Tsai, A. Niikura, A. Inoue, T. Masumoto, *Philo. Mag. Letts.*, 70 (1994) 169.
- [6] D. H. Bae, S. H. Kim, W. T. Kim, D. H. Kim, *Mater. Trans.*, 42 (2001) 2144.

- [7] A. Singh, M. Nakamura, M. Watanabe, A. Kato, A. P. Tsai, *Scripta Mater.*, 49 (2003) 417.
- [8] A. Singh, M. Watanabe, A. Kato, A. P. Tsai, *Mater. Sci. Eng.*, A385 (2004) 382.
- [9] A. Singh, H. Somekawa, T. Mukai, *Scripta Mater.*, 56 (2007) 935.
- [10] A. Singh, Y. Osawa, H. Somekawa, T. Mukai, *Scripta Mater.*, 64 (2011) 661.
- [11] H. Somekawa, A. Singh, T. Mukai, *Scripta Mater.*, 56 (2007) 1091.
- [12] H. Somekawa, A. Singh, Y. Osawa, T. Mukai, *Mater. Trans.*, 49 (2008) 1947.
- [13] Y. Zhang, X. Zeng, L. Liu, C. Lu, H. Zhou, Q. Li, Y. Zhu, *Mater. Sci. Eng.*, A373 (2004) 320.
- [14] A. Muller, G. Garces, P. Perez, P. Adeva, *J. Alloy Comp.*, 443 (2007) L1.
- [15] E. Mora, G. Garces, E. Onorbe, P. Perez, P. Adeva, *Scripta Mater.*, 60 (2009) 776.
- [16] H. Somekawa, Y. Osawa, A. Singh, T. Mukai, *Scripta Mater.*, 61 (2009) 705.
- [17] H. Somekawa, Y. Osawa, A. Singh, T. Mukai, *Mater. Trans.*, 52 (2011) 1111.
- [18] 井上忠信, 殷福星, 木村勇次, 長井寿, *日本金属学会誌*, 69 (2005) 943.
- [19] T. Inoue, F. Yin, Y. Kimura, *Mater. Sci. Eng.*, A466 (2007) 114.
- [20] S. E. Ion, F. J. Humphreys, S. H. White, *Acta Metall.*, 30 (1982) 1909.
- [21] M. R. Barnett, Z. Keshavarz, A. G. Beer, D. Atwell, *Acta Mater.*, 52 (2004) 5093.
- [22] H. Somekawa, T. Mukai, *Mater. Sci. Eng.*, A527 (2009) 370.
- [23] JIS H7501, 金属系超塑性材料の引張特性評価方法, (2002).
- [24] H. Somekawa, A. Singh, T. Inoue, T. Mukai, *Adv. Eng. Mater.*, 12 (2010) 837.
- [25] ASM Specialty Handbook, Magnesium and magnesium alloys, edited by M. M. Avedesian and H. Baker, ASM International, Materials Park, OH, (1999).
- [26] H. Somekawa, T. Inoue, A. Singh, T. Mukai, *Metal. Mater. Trans.*, 42A (2011) 2475.
- [27] 渡辺博行, 細川裕之, 向井敏司, 相澤龍彦, までりあ 39 (2000) 347.
- [28] H. Somekawa, A. Singh, T. Mukai, *Adv. Eng. Mater.*, 11 (2009) 782.