

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26709055

研究課題名(和文)析出物を用いた易加工性組織形成と高強度化による革新的マグネシウム合金圧延材の開発

研究課題名(英文) Development of heat treatable magnesium sheet alloy controlling the precipitate microstructure

研究代表者

佐々木 泰祐 (SASAKI, Taisuke)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：30615993

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,200,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウム合金並みの高強度と優れた常温加工性を備えた高強度易加工性マグネシウム合金圧延材を開発した。Mg-Zn-Zr合金をベース合金として用い、Caの微量添加、および圧延時の溶体化処理により圧延材に形成するマグネシウム母相の底面の強い配向を低下させた。その結果、エリクセン値にして7.5 mmの大きな室温加工性を得ることができた。引張試験の結果、溶体化処理後の試料で0.2%耐力は176 MPaで、引張強さは265 MPa、29%の伸びを示し、200 で時効処理すると、0.2%耐力は192MPa、引張強さは270 MPaまで向上し、自動車のボディパネルに応用する上で十分な強度が得られた。

研究成果の概要(英文)：Magnesium based sheet alloy with comparable strength and room temperature formability was developed in this work. Mg-Zn-Zr alloy was used as the base alloy. The strong basal texture developed in Mg-Zn-Zr sheet alloy was weakened by the microaddition of Ca and the solution treatment after the hot-rolling in order to achieve large room temperature formability. The developed sample exhibited the index Erichsen value of 7.5 mm, which means the large room temperature stretch formability. The developed sample showed 0.2% proof stress of 176 MPa and ultimate tensile strength of 265 MPa with the elongation to failure of 29 % in the solution treated condition. By peak aging the sample, the 0.2% proof strength and ultimate tensile strength further increased to 192 and 270 MPa at the expense of the ductility. The strength and formability obtain in the developed alloy is high enough for the automotive application.

研究分野：微細組織解析

キーワード：マグネシウム合金 析出物 圧延 マイクロアロイング 力学特性 成形性

### 1. 研究開始当初の背景

実用金属中、最軽量のマグネシウム合金が鉄道や自動車等の構造材料として使えるようになる、車体軽量化により燃費の向上や温室効果ガス排出量の削減が期待できる。しかし、現状ではマグネシウム合金の90%以上が鋳造材としてエンジンブロックや荷棚受けなどの小型部材に使われるのみで、車体などの大型の構造部材としての用途は極めて限定されている。これは現行の展伸マグネシウム合金が製造コストや耐食性、力学特性(強度、靱性、加工性)でアルミニウム合金に競合できないためである。アルミニウム合金並みの強度と低価格を有する展伸合金の開発に成功すれば、マグネシウム合金の用途は飛躍的に広がり、車体軽量化への大きな貢献が期待できる。

研究開発当初、マグネシウム合金の高強度化に関する研究は圧延加工に比べて加工が容易な押出合金に集中しており、例えば強ひずみ加工や希土類元素の添加などにより押出材を著しく強化できることが報告されていた。一方、圧延材の高特性化に関する研究は押出材ほどに進んでいなかった。これは、圧延材の作製プロセスが押出材に比べて複雑であることや、圧延材は圧延加工後に最終形状に2次加工されるので、強度のみならず優れた常温での二次加工性が必要とされるため、室温での加工性についても検討する必要があるためである。

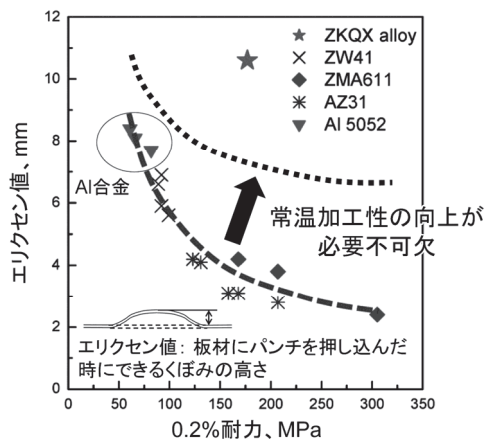


図1: マグネシウム合金、アルミニウム合金の強度と加工性(エリクセン値)の関係

図1に示すマグネシウム合金とアルミニウム合金の0.2%耐力とエリクセン値(張出成形性を示すパラメータの一つ)の関係を示したグラフからもわかるように、マグネシウム合金圧延材はアルミニウム合金に比べて室温での成形加工性が非常に低い。また、成形加工性と強度は負の相関があるため、マグネシウム合金の成形加工性をアルミニウム合金並みに向上させることが出来ても、逆に強度が低下してしまうため、展伸マグネシウム合金圧延材の用途を拡大するには、優れた室温成形性と高い強度の両方を発現する合金の開発が必要不可欠である。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、アルミニウム合金並みの高強度と優れた常温加工性を備えた高強度易加工性マグネシウム合金圧延材の開発を最終目標とし、合金・組織設計と、加工・熱処理プロセスの設計を行うこととした。

### 3. 研究の方法

本研究では、高強度と優れた常温加工性をマグネシウム合金に付与するために、時効析出型合金を用いて熱処理型マグネシウム合金を開発した。熱処理型マグネシウム合金とは、図2に示すように通常の圧延によって板材を作製し、これに溶体化処理と呼ばれる高温での熱処理を施すことによって単相の組織を得る。同時に、溶体化処理によって組織は再結晶して試料そのものは軟化するので、常温で優れた加工性が得られる可能性が生まれる。

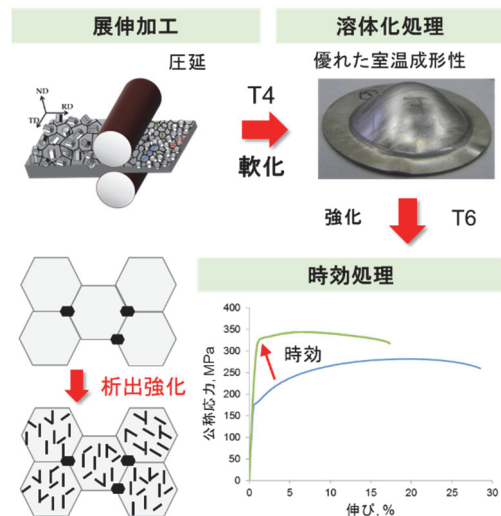


図2: 熱処理型合金の作製過程

その後、最終形状まで加工した試料を160~200℃で時効処理してナノサイズの析出物を高密度に分散させることによって強化を図る。このような合金を開発することができれば、強度を大きく向上させるうえで有効な手法として知られる強ひずみ加工材や、希土類金属元素を添加した高価なMg-希土類系合金などでは実現が困難であった高強度と優れた室温加工性を兼ね備えた汎用性の高い合金開発できるようになると考えた。

特に、本研究では、マグネシウム合金の常温加工性の乏しさが圧延加工中に形成される強い底面集合組織、つまり六方稠密構造を有するマグネシウム母相の底面が圧延面に強く配向した組織が形成されることに起因することに注目し、SEM、TEM、3次元アトムプローブ(3DAP)による組織解析を軸足において、時効析出型Mg-Zn系合金を中心に合金元素の微量添加、および加工・熱処理プロセスの最適化により、底面がランダム配向した再結晶組織が形成する合金組成、組織と加工条件を探索し、エリクセン試験と引張試験によって加工性と強度を評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 集合組織ランダム化の指針の検討

まず、集合組織ランダム化の指針を検討するため、モデル合金として Mg-0.01at.%Gd 合金、Mg-0.06at.%Gd 合金押出材を作製し集合組織を評価した所、図 3 の EBSD 逆極点図マップと逆極点図に示すように、0.06at.%の Gd 添加によって集合組織の強度が著しく低下する。

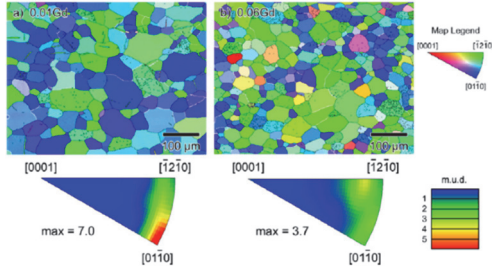


図 3: Mg-0.01at.%Gd 合金と Mg-0.06at.%Gd 合金押出材より得た EBSD 逆極点図マップと逆極点図。逆極点図の強度の最大値は、結晶方位の集積度の大きさを示す。

そこで、高角散乱環状暗視野操作透過顕微鏡法(HAADF-STEM 法)を用いて観察を行ったところ、図 4 に示すように、Mg-0.06Gd 合金の結晶粒界には Gd が偏析している様子が観察された。

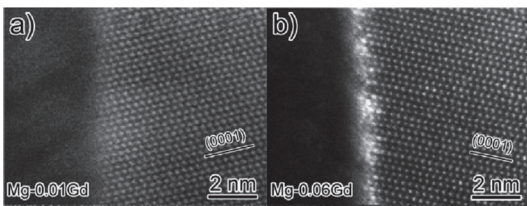


図 4: (a) Mg-0.01at.%Gd 合金と (b) Mg-0.06at.%Gd 合金押出材より得た HAADF-STEM 像

この結果から、集合組織変化は結晶粒界に偏析した Gd が結晶粒界や転位の易動度に密接に関係しているものと結論し、実際の合金開発では、高価な Gd に代わる合金元素として、Gd より安価で、マグネシウム合金中で Gd と同様にふるまう元素として知られる Ca に注目した。

##### (2) 合金元素添加による時効析出型 Mg-Zn 合金圧延材の集合組織制御

まず、Ca を添加することで時効硬化型マグネシウム合金の圧延時に集合組織の制御が可能か否かについて、表 1 に示す Mg-4.0Zn-0.5Zr (ZK40)合金と Mg-4.0Zn-0.5Zr-0.3Ca (ZKX400)合金を用いて検討した。

表 1: 作製した試料の合金組成 (wt.%)

	Zn	Zr	Ca	Mg
ZK40	4.0	0	0.3	Bal.
ZKX400	4.0	0.5	0.3	Bal.

これらの合金を 350°C で 24 時間、450°C で 4 時間の均質化処理の後に試料、およびロール温度を 200°C に設定して厚さ 10mm から

1mm まで圧延し、400°C での溶体化処理を行った後、微細組織と特性を評価した。

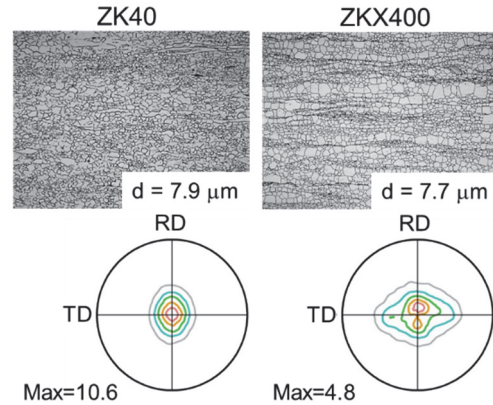


図 5: ZK40, ZKX400 合金の光学顕微鏡像と (0002)極点図。図中の d は平均結晶粒径を示し、最大値は(0002)極の配向度の大きさを示す。

その結果、図 5 の光学顕微鏡像と X 線回折によって得た(0002)極点図に示す通り、結晶粒径は ZK40 合金、ZKX400 合金ではほぼ同様の 8μm 程度であったが、底面の集積度が Ca の微量添加によって大きく低下させることができ、Ca の添加が時効析出型 Mg-Zn 合金の圧延集合組織の制御に有効な手段であることが示された。

##### (2) 圧延プロセスと合金組成の最適化による高強度高成形性時効析出型 Mg-Zn 合金の開発

次に、表 2 に示すとおり Zn 添加量を 3wt.% から 5wt.%まで変化させた Mg-xZn-0.5Zr-0.3Ca (X=3~5)合金圧延材を異なる圧延条件で作製し、Mg-Zn-Zr-Ca 系合金に優れた室温加工性(エリクセン値)と高強度を付与するための最適合金組成や加工プロセスについて検討を行った。

表 2: 作製した試料の合金組成 (wt.%)

	Zn	Zr	Ca	Mg
ZKX300	3.0	0.5	0.3	Bal.
ZKX400	4.0	0.5	0.3	Bal.
ZKX500	5.0	0.5	0.3	Bal.

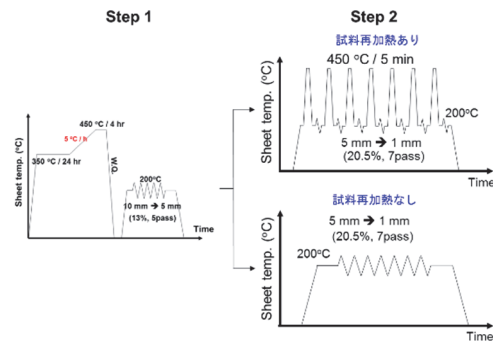


図 6: 試料の圧延プロセス

図 6 に示すように、350°C で 24 時間、450°C で 4 時間の均質化処理の後に試料、およびロール温度を 200°C に設定して厚さ 10mm から



5mmまで粗圧延を行った。その後、圧下率20%で1mmまで圧延を行うが、ここでは、特に5mmから1mmまでの圧延の過程において行う、パス間の試料再加熱(450°C、5min)が微細組織とエリクセン値に及ぼす効果について検討した結果について述べる。

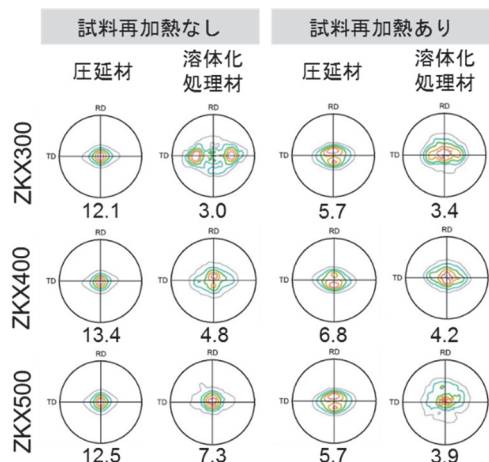


図 7: 圧延中に試料再加熱を行わない試料と行った試料の圧延材と溶体化処理材より得た(0002)極点図。

図 7 に示すように、全ての合金種において見られる傾向として、圧延直後の試料の(0002)極の強度は試料再加熱を行うことで大きく低下し、試料再加熱の有無によらず、その後の 400 °C での溶体化処理によって(0002)極の強度は低下する。特に、ZKX300, ZKX400 合金は、圧延中に試料再加熱を行わなくとも溶体化処理によって結晶配向が大きくランダム化するため、溶体化処理材の(0002)極の強度は試料再加熱の有無によらず同程度となる。

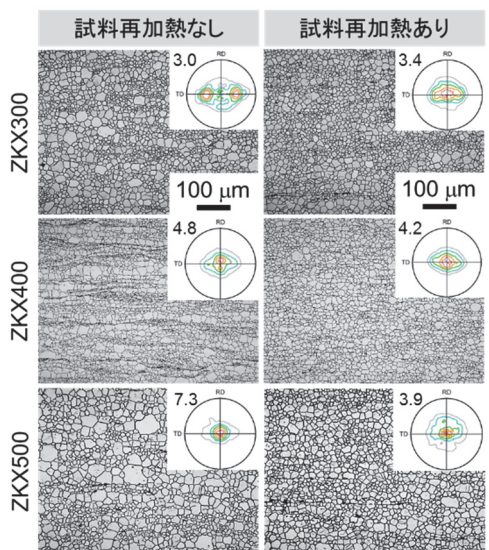


図 8: 溶体化処理後の ZKX300, ZKX400, ZKX500 合金の光学顕微鏡像と X 線回折により得た(0002)極点図。

一方、溶体化処理材の結晶粒径は図 8 に示す光学顕微鏡から理解できる通り、溶体化処理後の ZKX300, ZKX400 合金では、試料再加熱の有無によらず、結晶粒径は、8~10 μm 程

度で、ZKX500 合金では 13μm 程度であった。

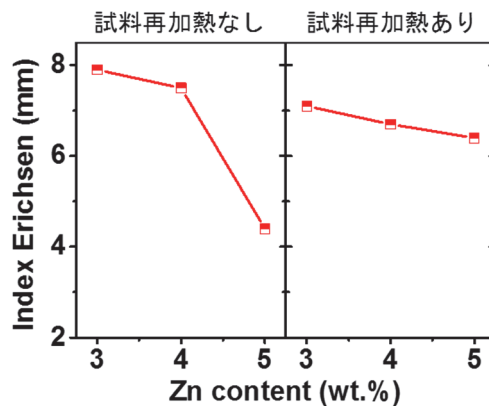


図 9: エリクセン値と Zn 添加量の関係

これらの試料についてエリクセン値を測定したところ、図 9 に示すように試料再加熱を行わない ZKX300, ZKX400 合金において 7.5~8.0 mm というマグネシウム合金としては非常に高い値を示し、高いエリクセン値を得るためには集合組織のランダム化が重要であることがわかった。

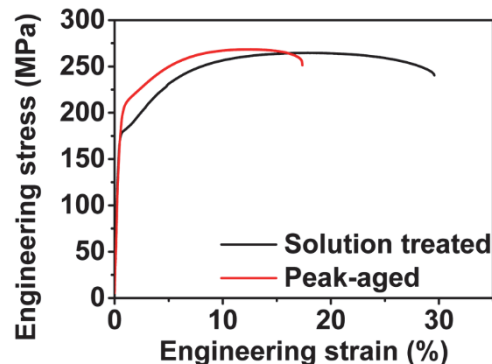


図 10: ZKX400 合金の引張応力-ひずみ曲線

特に ZKX400 合金について引張試験によって強度を測定すると、溶体化処理材の 0.2%耐力は 176 MPa で、引張強さは 265 MPa、29%の伸びを示した(図 10)。これを 200°C で時効処理すると、硬さは僅か 3HV 程度の上昇しか得られなかったものの、マグネシウム母相の[0001]方向に伸張する棒状析出物の分散により、0.2%耐力は 192MPa、引張強さは 270 MPa、まで向上し、自動車のボディパネルに応用する上で十分な強度が得られた。

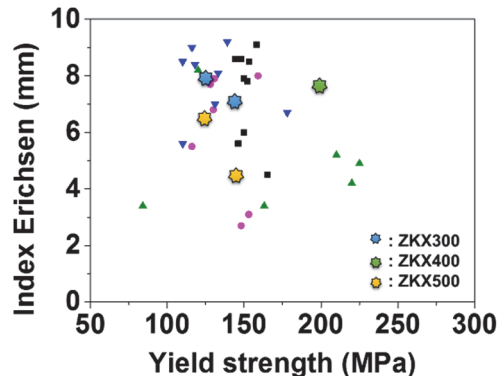


図 11: 種々のマグネシウム合金のエリクセン値と 0.2%耐力

### (3) まとめ

本研究では優れた室温成形性と高い強度を兼ね備えた熱処理型マグネシウム合金圧延材を開発した。合金元素の添加により圧延材の結晶配向をランダム化することで優れた成形性を与え、その後の時効処理により高い強度を付与した。特に本研究において開発したMg-4Zn-0.5Zr-0.3Ca(ZKX400)合金は、200°Cでの圧延が可能で、その後溶体化処理を行うことで図 11 に示すように極めて高いエリクセン値と強度の両立が可能となる。このため、従来の商用マグネシウム合金で成形性を向上させる際に必要不可欠であった450~500°C程度の高温圧延や圧延途中での試料再加熱も不要であり、実用化の妨げとなっていた製造コストの高さを克服することが出来る可能性がある合金である。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

- ① M.-Z. Bian, T.T. Sasaki, B.-C. Suh, T. Nakata, S. Kamado, K. Hono, “A heat-treatable Mg-Al-Ca-Mn-Zn sheet alloy with good room temperature formability”, Scripta Materialia, 査読有, In Press
- ② Y.M. Kim, C.L. Mendis, T.T. Sasaki, D. Letzig, F. Pyzak, K. Hono, S. Yi, “Static recrystallization behaviour of cold rolled Mg-Zn-Y alloy and role of solute segregation in microstructure evolution”, Scripta Materialia, 査読有, In Press
- ③ 佐々木泰祐、宝野和博、熱処理型展伸マグネシウム合金の開発 (解説記事) 金属, Vol. 87, 2017, pp. 4-12
- ④ T. Nakata, C. Xu, R. Ajima, K. Shimizu, S. Hanaki, T.T. Sasaki, L. Ma, K. Hono, S. Kamado, “Strong and ductile age-hardening Mg-Al-Ca-Mn alloy that can be extruded as fast as aluminum alloys”, Acta Materialia, 査読有, Vol. 130, 2017, pp. 261-270, doi: 10.1016/j.acta.mat.2017.03.046
- ⑤ T. Nakata, C. Xu, T.T. Sasaki, Y. Matsumoto, K. Shimizu, S. Kamado, K. Hono, “Development of high-strength high-speed-extrudable Mg-Al-Ca-Mn alloy”, Magnesium Technology 2017, eds. K.N. Solanki, D. Orlov, A. Singh, N.R. Neelameggham, 査読有, pp. 17-21.
- ⑥ B.-C. Suh, T.T. Sasaki, T. Nakata, M.-Z. Bian, S. Kamado, K. Hono, “Effect of Ca on the microstructure, texture, and mechanical properties in Mg-Zn-Mn based alloy”, Magnesium Technology 2017, eds. K.N. Solanki, D. Orlov, A. Singh, N.R. Neelameggham, 査読有, pp. 525-531.
- ⑦ R. Zheng, T. Bhattacharjee, A. Shibata, T.T. Sasaki, K. Hono, M. Joshi, N. Tsuji, “Simultaneously enhanced strength and ductility of Mg-Zn-Zr-Ca alloy with fully recrystallized ultrafine grained structures”, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 131, 2017, pp. 1-5, doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.12.024
- ⑧ T. Nakata, C. Xu, Y. Matsumoto, K. Shimizu, T.T. Sasaki, K. Hono, S. Kamado, “Optimization of Mn content for high strengths in high-speed extruded Mg-0.3Al-0.3Ca (wt.%) dilute alloy”, Materials Science and Engineering A, 査読有, Vol. 673, 2016, pp. 443-449, doi: 10.1016/j.msea.2016.07.098
- ⑨ T.T. Sasaki, F.R. Elsayed, H. Takahashi, T. Nakata, T. Ohkubo, S. Kamado, K. Hono, “Strong and ductile heat-treatable Mg-Sn-Zn-Al wrought alloys”, Acta Materialia, 査読有, Vol. 99, 2015, pp. 176-196, doi: 10.1016/j.actamat.2015.06.060
- ⑩ T. Nakata, T. Mezaki, R. Ajima, C. Xu, K. Ohishi, K. Shimizu, S. Hanaki, T.T. Sasaki, K. Hono, S. Kamado, “High-speed extrusion of heat-treatable Mg-Al-Ca-Mn dilute alloy”, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 101, 2015, pp. 28-31, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.01.010
- ⑪ T. Bhattacharjee, T.T. Sasaki, B.C. Suh, T. Nakata, S. Kamado, N.J. Kim, K. Hono, “Role of Zr in the microstructure evolution in Mg-Zn-Zr based wrought alloys”. Magnesium Technology 2015, Eds. M.V. Manuel, A Shingh, M. Alderman, N.R. Neelameggham, 査読有, pp.209-213
- ⑫ J. P. Hadorn, T.T. Sasaki, T. Nakata, T. Ohkubo, S. Kamado, K. Hono, “Solute Clustering and Grain Boundary Segregation in Extruded Dilute Mg-Gd alloy”, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 93, 2014, pp. 28-31, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.08.022
- ⑬ T. Bhattacharjee, T. Nakata, T.T. Sasaki, S. Kamado, K. Hono, “Effect of microalloyed Zr on an extruded microstructure of Mg-6.2Zn based alloys”, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 90-91, 2014, pp. 37-40, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.07.011
- ⑭ T. Bhattacharjee, B.C. Suh, T.T. Sasaki, T. Ohkubo, N.J. Kim, K. Hono, “High strength and formable Mg-6.2Zn-0.5Zr-0.2Ca alloy sheet processed by twin roll casting”, Materials Science and Engineering A, 査読有, Vol. 609, 2014, pp. 154-160, doi: 10.1016/j.msea.2014.04.058

[学会発表] (計 14 件)

- ① Suh Byeong-Chan、佐々木泰祐、Bian Ming-Zhe、中田大貴、鎌土重晴、宝野和博、Development of formable Mg-Zn based alloys having competitive strength、日本金属学会 2017 年春期講演大会、2017 年 3 月 16 日、首都大学東京 (東京都八王子市)
- ② Bian Ming-Zhe、佐々木泰祐、Suh Byeong-Chan、中田大貴、鎌土重晴、宝野和博、Development of heat-treatable Mg-Al-Zn-Ca-

- Mn sheet alloy with excellent formability、日本金属学会 2017 年春期講演大会、2017 年 3 月 16 日、首都大学東京（東京都八王子市）
- ③ T. Nakata, C. Xu, T.T. Sasaki, Y. Matsumoto, K. Shimizu, K. Hono, S. Kamado, Development of high-strength high-speed-extrudable Mg-Al-Ca-Mn alloy, TMS 2017 annual meeting and exhibition, 2017, 2 月 27 日, San Diego (USA)
- ④ 佐々木泰祐、宝野和博、Development of strong and formable wrought magnesium alloy, 第 26 回 日本 MRS 年次大会、2016 年 12 月 21 日（招待講演）、横浜市開港記念会館（神奈川県横浜市）
- ⑤ 佐々木泰祐、大久保忠勝、宝野和博、レーザーアトムプローブによる構造・機能材料の組織解析、カメカテクニカルセミナー、2016 年 11 月 4 日、くるまプラザ（東京都港区）（招待講演）
- ⑥ 佐々木泰祐、大久保忠勝、宝野和博、時効析出型展伸マグネシウム合金の開発、日本学術振興会材料の微細組織と機能性第 133 委員会第 234 回研究会、2016 年 10 月 20 日、東京理科大学（東京都新宿区）（招待講演）
- ⑦ 佐々木泰祐、宝野和博、高強度高延性マグネシウム合金の開発、第 25 回 日本 MRS 年次大会、2015 年 12 月 10 日、横浜市開港記念会館（神奈川県横浜市）（招待講演）
- ⑧ T.T. Sasaki, T. Bhattacharjee, B.-C. Suh, T. Nakata, N.J. Kim, S. Kamado, T. Ohkubo, K. Hono, Role of Zr in the microstructure evolution in Mg-Zn-Zr based wrought alloys, The 10<sup>th</sup> International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications (Mg2015), 2015 年 10 月 14 日, Jeju (Korea)
- ⑨ T.T. Sasaki, F.R. Elsayed, T. Nakata, T. Ohkubo, S. Kamado, K. Hono, Strong and ductile heat-treatable Mg-Sn-Zn-Al wrought alloys, The 10<sup>th</sup> International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications (Mg2015), 2015 年 10 月 12 日, Jeju (Korea)（招待講演）
- ⑩ T. Bhattacharjee, B.-C. Suh、佐々木泰祐、N.J. Kim、宝野和博、Role of microalloying elements in the microstructure and mechanical properties in Mg-Zn based alloys, 日本金属学会 2015 年秋期大会、2015 年 9 月 17 日、九州大学（福岡県福岡市）
- ⑪ T.T. Sasaki, T. Bhattacharjee, F.R. Elsayed, T. Ohkubo, S. Kamado, K. Hono, Development of Heat Treatable Wrought Magnesium Alloys, 6th Asian Symposium on Magnesium Alloys, 2014 年 12 月 21 日, Chengdu (China)（招待講演）
- ⑫ 佐々木泰祐、熱処理型展伸マグネシウム合金の開発、日本金属学会 2014 年秋期講演大会、2014 年、9 月 24 日、名古屋大学（愛知県名古屋市）（招待講演）

- ⑬ T.T. Sasaki, L. Ma, T. Bhattacharjee, T. Ohkubo, K. Hono, Development of precipitation hardenable wrought magnesium alloy from 3 DAP/TEM study, Atom Probe Tomography and Microscopy 2014, 2014 年 9 月 5 日, Stuttgart (Germany)

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

- 出願状況（計 2 件）  
 名称：マグネシウム合金とその製造方法  
 発明者：ビョンミンジェ、佐々木泰祐、宝野和博、スービョンチャン、鎌土重晴、中田大貴  
 権利者：物質・材料研究機構  
 種類：特許  
 番号：特願 2017-37769  
 出願年月日：2017 年 2 月 28 日  
 国内外の別：国内  
 名称：マグネシウム合金とその製造方法  
 発明者：スービョンチャン、佐々木泰祐、宝野和博、ビョンミンジェ、鎌土重晴、中田大貴  
 権利者：物質・材料研究機構  
 種類：特許  
 番号：特願 2017-37777  
 出願年月日：2017 年 2 月 28 日  
 国内外の別：国内  
 ○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ：<http://www.nims.go.jp/mmu/>  
<https://www.facebook.com/nims.rcmsm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐々木 泰祐 (SASAKI, Taisuke)  
 国立研究開発法人 物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・主任研究員  
 研究者番号：30615993

### (2) 研究協力者

宝野 和博 (HONO, Kazuhiro)  
 国立研究開発法人 物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・拠点長  
 研究者番号：60229151  
 大久保 忠勝 (OHKUBO, Tadakatsu)  
 国立研究開発法人 物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・グループリーダー  
 研究者番号：00242462  
 鎌土 重晴 (KAMADO, Shigeharu)  
 国立大学法人 長岡技術科学大学・副学長・機械創造工学専攻 教授  
 研究者番号：30152846  
 中田 大貴 (NAKATA, Taiki)  
 国立大学法人 長岡技術科学大学・機械創造工学専攻 助教  
 研究者番号：80800573