

平成21年 6月26日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360339
 研究課題名（和文） マグネシウム合金の時効析出による高強度化とそのメカニズム解明
 研究課題名（英文） Enhanced age hardening response and microstructure of Mg alloys by the addition of alloying elements
 研究代表者
 宝野 和博（HONO KAZUHIRO）
 独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材料センター・フェロー
 研究者番号：602291

研究成果の概要：時効硬化型マグネシウム合金の組織解析および時効硬化性に及ぼす合金元素添加の影響に関する研究を行った。さらに、優れた時効硬化性を示す合金について、熱間押出しにより棒材を作製し、その機械的特性を測定し展伸材としての可能性を調べた。Mg-Zn(-Zr)合金に Ag と Ca を微量かつ同時添加、Mg-Sn(-Al)合金に Zn を微量添加することにより、析出物が微細化され時効硬化性が著しく向上することを発見した。その上、それらの合金の押出材を製造し室温引張特性を調べたところ、300MPa を超える 0.2%耐力(降伏強度)を示すことがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2007年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2008年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：強度、靱性、破壊、疲労、クリープ、応力腐食割れ、超塑性、摩擦

1. 研究開始当初の背景

京都議定書で二酸化炭素排出量の削減目的が設定されたことにより、自動車の軽量化への要求が益々高まっている。これまでは鉄鋼材料の高強度化により車体の軽量化が進められてきたが、さらなる軽量化のためには積極的なアルミニウム合金の導入、さらには各部品をさらに比重の軽いマグネシウム合金に転嫁していく必要に迫られている。これまでマグネシウム合金による部品の多くは鋳造により最終製品に製造されていたので、マグネシ

ウム合金ではあまり加工熱処理による強化が使われてこなかった。そのため、マグネシウム合金の多くが時効析出型であるにも拘わらず、時効析出とそれによる時効硬化の研究があまり行われていない。マグネシウム合金の時効析出の研究の多くは耐クリープ性を示す Mg-RE系 (RE:希土類元素) についての研究であり、その他の合金については基礎研究が緒に付いたばかりである。今後、マグネシウム合金を軽量構造材料としてより広範に使っていくためには、展伸材としての応用が不可欠

で、それを有効に強化できる時効析出の基礎研究が不可欠である。実際、韓国ではストリップキャストリングなどによりマグネシウム展伸合金を製造し、それを自動車材料として実用化しつつあるが、時効析出過程や時効硬化のメカニズム、合金元素の役割についての基礎研究があまりない。

このようにマグネシウム合金の時効析出の研究はこれまで時効硬化が積極的に利用されて来なかったために、アルミニウム合金に比べて比較的少ない。従来研究された主な系は Mg-Al, Mg-Zn, Mg-Mn, Mg-RE, Mg-Th, Mg-Ca 系であり、近年、鎌土ら、Shin らによってより複雑な時効硬化型合金が研究され始めてきている。そのなかでも鎌土ら [I. Anthony et al. Mater. Trans. JIM 42, 1206 (2001).] による Mg-RE-Zn 系、Nie らによる Mg-Ca-Zn 系 [Scripta Mater. 53, 1321 (2005).] に見られるように、Mg 原子に対してサイズの大きい希土類元素や Ca 元素とサイズの小さい Zn との組み合わせで特異な時効組織が現れることが報告されて注目されている。これらの合金系で我々は TEM, 3DAP を用いて時効析出過程を詳細に調査し [J. C. Oh et al, Scripta Mater. 53, 675 (2005), T. Honma et al. Mater. Sci. Eng. A, 395, 301 (2005).], 析出物の構造的な変化のみならず組成の変化も明らかとし、各時効段階で現れる析出物の構造的な連続性、Zn など微量添加元素が析出のキネティクスに及ぼす影響を明らかにしつつある。

2. 研究の目的

本研究では Mg に対して大きな固溶限を有しかつ溶解度曲線の温度変化が高い元素、例えば Sn, Ca, Al, Zn, Ag, Cu, Mn ならびに希土類元素 (RE) の組み合わせで様々な時効硬化型の合金を試作し、それらの時効硬化挙動を測定し、時効硬化が著しい合金について、時効組織の形成過程を透過型電子顕微鏡 (TEM)、分析電子顕微鏡 (AEM)、3次元アトムプローブ (3DAP) ならびに陽電子消滅法により詳細に解析する。その結果から、時効硬化ならびに時効速度を促進させる元素の役割を解明し、時効硬化に有効なナノ組織が実現される合金組成を探索する。

高い時効硬化性を示す材料については、大型鋳塊を作製し、鍛造・圧延後に溶体化処理を行い、時効硬化させた試料の引張・圧縮強度測定を行い、実用的に有望な時効硬化性高強度マグネシウム合金の開発に有用な時効析出過程の基礎的知見を確立する。

3. 研究の方法

Mg-Zn, Mg-Ca, Mg-Sn をベースとしてそれらに Zn, Sb, Al, Si, Ag などの添加元素、さらに、RE, Ca, Sn の添加元素で複合化を試み合金を作製し、時効硬化挙動を調査した。

その時効硬化特性の結果から有望な合金を選択し、それらの微細組織を TEM 観察し、さらに EDS, HAADF, GIF を装備した分析電子顕微鏡により組成や元素の分布状態などを定性的に解析した。さらに、3DAP を用いて、析出物中の溶質ならびに微量添加元素の分布を原子レベル分解能で解析し、微量元素が時効組織変化に及ぼすメカニズムを考察した。必要に応じて陽電子寿命測定、ドップラー広がりスペクトラムを測定し、時効と溶質原子挙動、その空孔の影響を議論した。

また、グループ外の共同研究者 (Monash 大 J. F. Nie, POSTECH N. J. Kim, ソウル国立大 K. S. Shin) から提供された試料のナノ解析についても平行して行い、時効硬化のメカニズムを TEM, 3DAP 解析結果から検討し、本研究計画を進めるための参考データとして用いた。

さらに、時効硬化性に優れた合金を選択し、大型試料の鋳造・鍛造により引張試験、クリープ試験に適した試料を作製し、これらの実験合金が実用展伸材料として適するかどうかを検討した。

4. 研究成果

(平成 18 年度) 時効析出型の展伸マグネシウム合金開発の基礎的知見を確立するために、Mg-Zn-Al-Mn 合金、Mg-Zn-(Ag,Ca,Zr) 合金、Mg-Sn(-Zn) 合金を試作し、それらの時効硬化特性ならびに時効中の微細組織変化を TEM/3DAP により詳細に解析した。Mg-Zn-Al-Mn 合金では 70°C での予備時効後、150°C の高温時効によるピーク硬さならびに引張強度が向上したが、これは予備時効中に形成する球状 GP ゾーンが高温時効で生成する析出物の核生成サイトとして作用し、そのためにピーク時効での析出物の微細分散化が実現されるためであることを見いだした。また、展伸マグネシウム合金の基本型である Mg-Zn に Ag, Ca, Zr を添加し、時効硬化特性を測定したところ、これらの元素の複合添加により大幅な硬度上昇がみられた。いずれも生成する析出物相は同じであったが、析出物が著しく微細化し、それらの数密度が上昇していた。

Mg-Sn 合金において 0.5at.%Zn を添加することにより 2 元系よりも時効硬化が促進されることを見いだした。微細構造解析の結果、これは Zn 添加により異なったバリエーションの Mg₂Sn 相がより微細に分散するためであることを明らかにした。

さらに、Mg-Sn 合金に Zn, Zr を添加し、180°C の時効、低温時効後の高温での時効 (2 段階時効)、加工熱処理による著しい時効硬化現象が現れることを調査し、それらの合金の硬さと微細組織の因果関係を詳細に検討した結果、いずれも時効硬化が顕著になる組成・温度域で Mg₂Sn の析出物およびその微細組織が著

しく微細化されていることが分かった。

(平成19年度)前年度の実験において、商用展伸合金の基本型であるMg-Zn合金にAg, Ca, Zrを微量に加えた合金は著しい時効硬化を示した。そこで、その合金について連携研究者である長岡技術科学大学の鎌土教授と共同で大型押し材を試作し、時効材の引張強度測定を行い、実用展伸合金としての可能性を検討した。

その合金を室温引張試験した結果、押し材で300 MPaの降伏強度、T6処理(溶体化後、ピーク硬さまで時効処理)した押し材で325 MPaという極めて高い降伏強度を示しつつ、延性も15%を超える優れた展伸材であることを実証した。

また、それらの微細組織をTEM観察し、組成をEDS, HAADF, GIFにより定性的に解析、さらに3DAPを用いて、析出物中の溶質ならびに微量添加元素の分布を原子レベル分解能で解析し、微量元素が時効組織変化に及ぼすメカニズムを考察した。それによれば、時効初期段階でCaがクラスターを形成していること、そして、CaとZnの間に引力型の強い相関関係があることがわかり、このような微量添加元素が核形成サイトとなる溶質原子クラスターを形成し時効速度を促進させ、析出物の微細化に起因していることを明らかにした。

(平成20年度) Mg-Sn合金にZn, Ag, Caなどを添加した合金で時効硬化が2元系に比べて著しく促進されることを見だし、これらの合金から大型鋳造材を作製し、引張試験、時効により強度変化を調査し、Mg-Sn-Zn系合金が低温での押し出しに適した展伸材であることを示した。また、低温時効後の高温での時効(2段時効)、加工熱処理やさらなる合金組成の最適化によって、より機械的特性の優れた展伸合金開発を行った。その結果、Mg-Sn-Al-Zn展伸合金は室温でZK60相当の強度を持ち、なおかつ時効析出処理によりクリープ特性が向上する、特異な機械的性質を示す合金であることがわかった。

また、Mg-Bi系合金にZnを微量添加することで時効硬化性が改善されることを明らかにした。TEM観察から、Mg-Bi2元系で形成される底面上の析出物の他にプリズム面に平板の析出物が形成され、時効硬化性が高まることがわかった。

さらに、Mg-Ca-Zn系合金におけるCaとZnの組成比を系統的に変えて合金を作製し、時効硬化性および組織変化を調べた結果、Ca:Zn=1:1および1:2の合金で単層規則化GPゾーンの形成により優れた時効硬化性が得られることがわかった。

また、著しい時効硬化を示すことを見出したMg-Zn合金にAg, Ca, Zrを微量に加えた合金において、AlやLiの添加が時効硬化のさらなる促進に有効であることを示した。

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 12 件)

- ① T.T. Sasaki, T. Ohkubo, and K. Hono, Precipitation hardenable Mg-Bi-Zn alloys with prismatic plate precipitates, *SCRIPTA MATERIALIA*, 61 巻、72~75、2009、査読有
- ② T.T. Sasaki, T. Ohkubo, and K. Hono, Heat-treatable Mg-Sn-Zn wrought alloy, *SCRIPTA MATERIALIA*, 61 巻、80~83、2009、査読有
- ③ Y. M. Zhu, M. Weyland, A. J. Morton, K. Oh-ishi, K. Hono, and J. F. Nie, The building block of long-period structures in Mg-RE-Zn alloys, *SCRIPTA MATERIALIA*, 60巻、980~983、2009、査読有
- ④ C.L. Mendis, K. Oh-ishi, Y. Kawamura, T. Honma, S. Kamado and K. Hono, Precipitation-hardenable Mg-2.4Zn-0.1Ag-0.1Ca-0.16Zr (at%) wrought magnesium alloy, *ACTA MATERIALIA*, 57 巻、749~760、2009、査読有
- ⑤ J. F. Nie, K. Oh-ishi, X. Gao, and K. Hono, Solute segregation and precipitation in a creep-resistant Mg-Gd-Zn alloy, *ACTA MATERIALIA*, 56 巻、6061~6076、2008、査読有
- ⑥ K. Oh-ishi, K. Hono, and K.S. Shin, Effect of pre-aging and Al addition on age-hardening and microstructure in Mg-6 wt% Zn alloys / Effect of pre-aging and Al addition on age-hardening and microstructure in Mg-6 wt% Zn alloys, *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING*, 496 巻、425~433、2008、査読有
- ⑦ T.T. Sasaki, K. Yamamoto, T. Honma, S. Kamado, and K. Hono, A high-strength Mg-Sn-Zn-Al alloy extruded at low temperature, *SCRIPTA MATERIALIA*, 59 巻、1111~1114、2008、査読有
- ⑧ K. Oh-ishi, K. Hono and K.S. Shin, Effect of pre-aging on age hardening and microstructure in Mg-Zn and Mg-Zn-Al alloys, *Magnesium Technology 2008*, Edited by M.O. Pekguleryuz, N.R. Neelameggham, R.S. Beals and E.A. Nyberg, TMS, 2008, pp. 123-125. 査読無

- ⑨C.L. Mendis, K. Oh-ishi and K. Hono, Age hardening response and precipitate microstructures of ZK60 alloy containing trace additions of Ag and Ca, Magnesium Technology 2008, Edited by M.O. Pegguleryuz, N.R. Neelameggham, R.S. Beals and E.A. Nyberg, TMS, 2008, pp. 133-138. 査読無
- ⑩C.L. Mendis, K. Oh-ishi, Y. Kawamura, T. Honma, S. Kamado and K. Hono, Mechanical properties and microstructures of extruded Mg-2.4at%Zn alloys containing Ag and Ca, Magnesium Technology 2008, Edited by M.O. Pegguleryuz, N.R. Neelameggham, R.S. Beals and E.A. Nyberg, TMS, 2008, pp. 275-277. 査読無
- ⑪T. Honma, T. Ohkubo, S. Kamado and K. Hono, Effect of Zn additions on the age hardening of Mg-2.0Gd-1.2Y-0.2Zr alloys, ACTA MATERIALIA、55 巻、4137~4150、2007、査読有
- ⑫T. T. Sasaki, K. Oh-ishi, T. Ohkubo, and K. Hono, Enhanced age hardening response by the addition of Zn in Mg-Sn alloys, SCRIPTA MATERIALIA、55 巻、251-254、2006、査読有
- [学会発表] (計 25 件)
- ①大石敬一郎、Ag と Ca を含む ZK60 合金押し出し材の強度と微細組織、日本金属学会 2009 春期大会、2009/03/28-2009/03/30、東京工業大学、東京都目黒区、日本
- ②渡辺竜一、Zn 添加量の異なる Mg-Ca-Zn 合金の時効硬化性と微細組織、日本金属学会 2009 春期大会、2009/03/28-30、東京工業大学、東京都目黒区、日本
- ③C.L. Mendis, Age hardening response and microstructures of ZK60 alloy with Li additions, Magnesium Technology 2009, TMS2009, 138th Annual Meeting & Exhibition, March 15-19, 2009, San Francisco, USA
- ④大石敬一郎、Ag と Ca を含む Mg-6Zn 合金押し出し材の組織に及ぼす Zr の影響、軽金属学会第 115 回秋期大会、2008/11/15-2008/11/16、工学院大学、東京都新宿区、日本
- ⑤渡辺竜一、Zn 添加量による Mg-Ca 合金の時効硬化性と微細組織の変化、軽金属学会第 115 回秋期大会、2008/11/15-16、工学院大学、東京都新宿区、日本
- ⑥佐々木泰祐、Mg-Sn-Zn-Al 合金押し出し材の機械的特性と微細組織、日本金属学会 2008 年秋期講演大会、2008/09/23-2008/09/25、熊本大学、熊本県熊本市、日本
- ⑦佐々木泰祐、Mg-Bi の時効効果特性に及ぼす Zn の影響、日本金属学会 2008 年秋期講演大会、2008/09/23-2008/09/25、熊本大学、熊本県熊本市、日本
- ⑧MENDIS Chamini Lakshi, Effect of Al additions on the age hardening response of Mg-2.4Zn alloys micro alloyed with Ag and Ca、日本金属学会 2008 年秋期講演大会、2008/09/23-2008/09/25、熊本大学、熊本県熊本市、日本
- ⑨MENDIS Chamini Lakshi, Effect of trace additions of Ag and Ca on the age hardening response of Mg-Zn(-Al) alloys、International Materials Research Conference、2008/06/08-2008/06/12、Chongqing International Convention and Exhibition Center, Chongqing, China
- ⑩大石敬一郎、Mg-Gd 合金の時効硬化性と微細組織に及ぼす Zn 添加の影響、軽金属学会第 114 回春季大会、2008/05/09-2008/05/11、愛媛大学、愛媛県松山市、日本
- ⑪佐々木泰祐、Mg-Sn-Zn 合金の時効析出プロセスに及ぼす Zn の影響、軽金属学会第 114 回春季大会、2008/05/09-2008/05/11、愛媛大学、愛媛県松山市、日本
- ⑫MENDIS Chamini Lakshi, Effect of Al on the age hardening of Mg-2.4Zn alloys with trace additions、軽金属学会第 114 回春季大会、2008/05/10-2008/05/11、愛媛大学、愛媛県松山市、日本
- ⑬C.L. Mendis, Age hardening response and precipitate microstructures of ZK60 alloy containing trace additions of Ag and Ca, Magnesium Technology 2008, TMS2008, 137th Annual Meeting & Exhibition, March 9-13, 2008, New Orleans, USA
- ⑭C.L. Mendis, Mechanical properties and microstructures of extruded Mg-2.4at%Zn alloys containing Ag and Ca, Magnesium Technology 2008, TMS2008, 137th Annual Meeting & Exhibition, March 9-13, 2008, New Orleans, USA
- ⑮K. Oh-ishi, Effect of pre-aging on age-hardening and microstructure in Mg-Zn

and Mg-Zn-Al alloys, Magnesium Technology 2008, TMS2008, 137th Annual Meeting & Exhibition, March 9-13, 2008, New Orleans, USA

- ⑯佐々木泰祐、Mg-2.2Sn-0.5Zn 合金の時効効果に及ぼす添加元素の影響、日本金属学会 2007 年秋季大会、2007/9/20、岐阜大学、岐阜、日本
- ⑰大石敬一郎、Microstructure characterization of Mg-1Gd-0.4Zn-0.17Zr alloy using HAADF/STEM and 3DAP、日本金属学会 2007 年秋季大会、2007/9/20、岐阜大学、岐阜、日本
- ⑱MENDIS Chamini Lakshi、Precipitate Microstructures of age hardenable Mg-Zn-Ag-Ca alloys、日本金属学会 2007 年秋季大会、2007/9/20、岐阜大学、岐阜、日本
- ⑲大石敬一郎、時効硬化型 Mg-Zn-Al 合金における析出物の形態と構造、第 112 回軽金属学会春期大会、2007/5/11、富山国際会議場、日本
- ⑳MENDIS Chamini Lakshi、Enhanced Age hardening of Mg-Zn(-Zr) alloys by trace additions of Ag and Ca、第 112 回軽金属学会春期大会、2007/5/11、富山国際会議場、日本
- ㉑大石敬一郎、高強度 Mg-Zn-Al 合金における時効組織の解析、2007 年日本金属学会春期大会、2007 年 3 月 27 日 - 29 日、千葉工業大学津田沼キャンパス、日本
- ㉒C.L. Mendis、Enhanced age hardening of Mg-Zn alloys by trace additions of Ag and Ca、2007 年日本金属学会春期大会、2007 年 3 月 27 日 - 29 日、千葉工業大学津田沼キャンパス、日本
- ㉓T.T. Sasaki、Microstructure and hardness of Mg-Sn-Zn alloys with various heat treatments、2007 TMS Annual Meeting and Exhibition, February 25-March 01, 2007, Florida, USA
- ㉔大石敬一郎、Mg-Zn 系合金の時効硬化と組織に及ぼす 2 段時効の影響、2006 年日本金属学会秋期大会、2006 年 9 月 16 日 - 18 日、新潟大学、日本
- ㉕佐々木泰祐、Mg-Sn-Zn 合金における予備時効と加工の影響、2006 年日本金属学会秋期大会、2006 年 9 月 16 日 - 18 日、新潟大学、日本

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称：マグネシウム合金

発明者：佐々木泰祐/宝野和博/大久保忠勝

権利者：物質・材料研究機構

種類：特願

番号：2008-243311

出願年月日：2008/9/22

国内外の別：国内・国外

名称：マグネシウム合金

発明者：佐々木泰祐/宝野和博/大久保忠勝

権利者：物質・材料研究機構

種類：特願

番号：2008-243342

出願年月日：2008/9/22

国内外の別：国内・国外

名称：Mg 基合金

発明者：MENDIS Chamini Lakshi/大石敬一郎/

宝野和博/川村善明/鎌土重晴

権利者：物質・材料研究機構、長岡技術科学大学

種類：特願

番号：2007-124879

出願年月日：2007/5/9

国内外の別：国内・国外

[その他]

研究内容又は研究成果に関する web ページ

<http://www.nims.go.jp/apfim/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宝野 和博 (HONO KAZUHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材

料センター・フェロー

研究者番号：60229151

(2) 研究分担者

大石 敬一郎 (OHISHI KEIICHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材

料センター・NIMS 特別研究員

研究者番号：70294890

向井 敏司 (MUKAI TOSHIJI)

独立行政法人物質・材料研究機構・新構造

材料センター・グループリーダー

研究者番号：40254429

永井 康介 (NAGAI YASUYOSHI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：10302209

(3) 連携研究者

鎌土 重晴 (KAMADO SHIGEHARU)
長岡技術科学大学・機械系・教授
研究者番号：80401785

本間 智之 (HONMA TOMOYUKI)
長岡技術科学大学・機械系・助教
研究者番号：50452082

(4) 研究協力者

佐々木泰祐 (SASAKI TAISUKE)
独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材料センター・NIMS ポスドク研究員

MENDIS Chamini Lakshi (MENDIS CHAMINI LAKSHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材料センター・NIMS ポスドク研究員

JIAN-FENG NIE (JIAN-FENG NIE)
Monash University・Materials Engineering・Professor

NACK JOON KIM (NACK JOON KIM)
Pohang University of Science & Technology・Center for Advanced Aerospace Materials・Director

KWANG-SEON SHIN (KWANG-SEON SHIN)
Seoul National University・Department of Materials Science and Engineering・Professor