

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760605

研究課題名(和文)高融点析出相を利用した高強度展伸マグネシウム合金の開発

研究課題名(英文)Development of high strength wrought magnesium alloy containing high melting temperature precipitates

研究代表者

佐々木 泰祐 (Sasaki, Taisuke)

独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材料ユニット・研究員

研究者番号：30615993

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、優れた強度を発現し、かつ常温での成形加工性も期待できる熱処理型展伸マグネシウム合金として有望な新合金を開発することである。まずは鑄造合金を用いた合金探索を行い、著しい時効硬化を示すMg-Sn-Zn-Al合金を開発した。その後、SEM、TEM、3DAPによる詳細な組織解析により得た知見を基に、押出条件や溶体化処理条件、時効条件などの熱処理条件の最適化を行った。その結果、押出加工後の溶体化処理によって軟化し、その後の時効によって室温で350MPa以上の高い0.2%耐力、15%の大きな破断伸びを発現する押出合金の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research work was to develop a novel heat treatable wrought magnesium based alloy, which exhibits excellent strength and room temperature formability. As a result of alloy search using cast alloys, a Mg-Sn-Zn-Al alloy was found to exhibit substantial precipitation hardening. The extrusion condition and heat treatment schedule (e.g., solution treatment and aging treatment) were optimized based on the detailed nano-/micro-structure characterization by SEM, TEM and 3D atom probe. The newly developed Mg-Sn-Zn-Al extruded alloy exhibited high yield strength of over 350 MPa along with the large elongation to failure up to 15% after aging treatment.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：結晶・組織制御 マグネシウム合金

### 1. 研究開始当初の背景

マグネシウム合金は、最軽量の実用金属として知られている。そのため、鉄鋼材料やアルミニウム合金に代えて、鉄道や航空機、自動車などの輸送機器の構体として利用できれば、車体の軽量化によって温室効果ガスの排出、エネルギー消費量の低減を図ることができる。しかし、マグネシウム合金の現在の用途の約9割は、鋳造合金を用いた携帯電話などの民生品であり、輸送機器の大型部材としての用途が殆どない。大型部材としての用途があるのは展伸合金だが、既存の展伸マグネシウム合金は、アルミニウム合金や鉄鋼材料に比べて、製造コストが高く、加工性、力学特性、耐食性などの点において劣るためである。

これまでに、優れた力学特性を有する展伸合金の開発が行われてきた。例えば、Mg-Al-Zn、Mg-Zn 合金等の商用展伸合金に強加工を施すと、結晶粒が大きく微細化され、0.2%耐力を商用合金の2倍程度の300~400 MPaにまで向上させることができる[1]。また、希土類添加マグネシウム合金は、高強度アルミニウム合金に匹敵する600MPa級の強度を示す[2]。しかし、高価な希土類金属の使用は、汎用的な材料として受け入れられる可能性を低くする要因となり、強加工を施した合金は、既に加工硬化しているため、優れた常温での成形加工性の付与は著しく困難である。よって、用途を飛躍的に拡大できる可能性のある汎用型高強度合金の開発には、従来とは異なるアプローチで合金開発を行う必要がある。

こうした背景から、時効析出型合金に着目した。時効析出型合金であれば、展伸加工後の溶体化処理によって軟化させることで、常温での加工性が期待でき、その後の時効によって優れた強度を付与できるためである。また、マグネシウム合金の多くは時効析出型であるため、高価な元素を用いることなく、従来の展伸マグネシウム合金が抱える問題点を克服した新合金を開発できる可能性がある。

### 2. 研究の目的

そこで、本研究では、優れた強度と常温加工性の両立が可能な展伸合金の開発を目標として、著しい時効硬化を示す新規時効析出型マグネシウム合金の開発、および開発合金の加工・熱処理プロセスの最適化によって、優れた強度・延性を発現させるための組織設計を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、Mg-Zn-Sn 合金をベース合金として用いた。この合金に種々の合金元素を添加した小型合金を作成し、時効特性を評価した。次に、TEM や、3次元アトムプローブを用いた組織解析によって、添加元素が組織形成に果たす役割を明らかにしながら、時効によって40~50 VHN以上の著しい時効硬化を示す合金の開発を目標とする。

次に、加工・熱処理プロセスの設計では、大

型の鋳塊を溶製して押出合金を作製し、溶体化処理と時効処理よりなるT6処理による強化を行う。押出加工は、温度、押出速度、押出比を変化させて加工した試料を作成し、押出前、途中、後の組織形成過程を、SEM-EBSDや、TEMを用いて観察し、析出物や添加元素が組織形成に及ぼす影響を明らかにしながら、押出条件の最適化を行う。押出加工後の溶体化処理条件を最適化することで、加工組織の異常な成長を抑制し、かつランダム配向した結晶粒よりなる組織の形成を目指す。そして、時効後に室温で350-400MPaの0.2%耐力、最大引張強さ400MPa以上、伸び15%の優れた特性を示す展伸合金を開発する。

### 4. 研究成果

図1に種々の合金元素を微量添加したMg-2.2Sn基合金の時効硬化曲線を示す。ピーク時効時の硬度は、Mg-2.2Sn合金でわずか62 Hvであるのに対し、3.0at.%のAlを添加することで72 Hvまで上昇する。更に、0.5 at.%のZnを添加することによって、ピーク硬さは81HVまで上昇する。また、この合金に更に0.1at.%のNaを添加することで、ピーク硬さは100HV程度にまで更に向上し、ピーク時効に達するまでに要する時効時間も、大幅に短縮する。[3, 4]

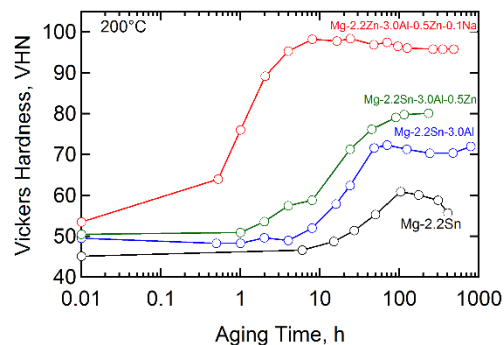


図1：種々のMg-Sn合金の時効硬化曲線[3, 4]

図2に、種々の合金元素を添加したMg-2.2Sn基合金ピーク時効材の明視野TEM像を示す。左図は各合金の組織を[0001]晶帯軸より観察したもので、右図は[11 $\bar{2}$ 0]晶帯軸より観察したものである。

Mg-2.2Sn合金では、非常に粗大な析出物が不均一に分散している。これらは、マグネシウム母相の底面である(0001)面上に形成し、棒状または板状の形状を有する、長さ2~3  $\mu$ mのMg<sub>2</sub>Sn相である。Mg-2.2Sn合金に3.0at.%のAlを添加すると、析出物の長さは1  $\mu$ m程度にまで微細化され、かつ均一に分散する(図2：Mg-2.2Sn-3.0Al合金)。さらに、Znを添加することで、析出物は長さ500 nm以下まで更に微細化される(図2：Mg-2.2Sn-0.5Zn-3.0Al合金の明視野像)。そして、Naを微量に添加した合金では、析出物は長さ20nm程度まで著しく微細化される。このように、微細な析出物を高密度かつ均一に析出させる事で、時効硬

化の著しい改善が可能である。

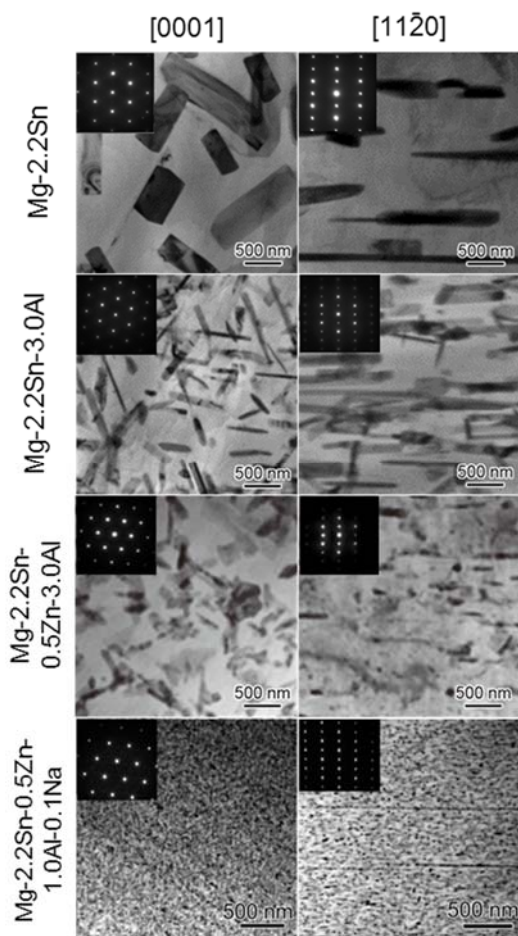


図 2：種々の合金元素を添加した Mg-2.2Sn 基合金ピーク時効材の明視野 TEM 像（左：[0001] 晶帯軸、右：[1120] 晶帯軸より観察）

しかし、Mg-2.2Sn-0.5Zn-3.0Al 合金は 500°C 以上の高温でなければ完全に溶体化されない。このため、押出後に溶体化処理すると、結晶粒は異常に粗大化し、その後の時効によって著しい強度の向上は期待できない。そこで、Mg-2.2Sn-3.0Al-0.5Zn 合金と同等の時効硬化能を有し、かつ 450°C で溶体化処理が可能な Mg-1.2Sn-1.7Zn-2.0Al 合金を開発した[5]。これに Na、Mn を微量添加した合金を作製し、温度 300°C、押出比 20、ラム速度 2.0mm/s で押出加工を行った。

図 2(a)に、Mg-1.2Sn-1.7Zn-2.0Al-0.1Mn-0.1Na 合金押出材の押出まま材、及び、450°C 15 分の溶体化処理と 160°C 100 時間の時効処理よりなる T6 処理材の応力ひずみ曲線を示す。T6 処理によって、0.2% 耐力は 243MPa から 348MPa に上昇する。また、図 2(b)の溶体化処理材の逆局点図マップ、および図 2(c)のピーク時効材の明視野 TEM 像に示すように、溶体化処理材の結晶粒径は 30 $\mu$ m 程度に抑えられ、時効処理を行う事で数十 nm 程度の析出物が微細に分散する。

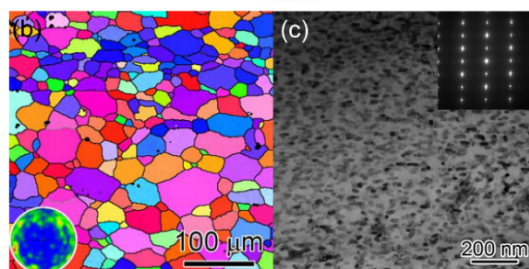
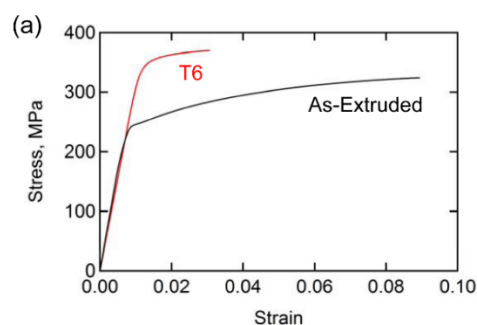


図 2：(a) Mg-1.2Sn-1.7Zn-2.0Al-0.1Mn-0.1Na 合金押出材の T6 処理前後の応力ひずみ曲線、(b)溶体化処理材の押出方向に垂直な面から得 EBSD 逆局点図マップ、(c)ピーク時効材の結晶粒内から得た明視野 TEM 像

しかし、T6 処理を施した Mg-1.2Sn-1.7Zn-2.0Al-0.1Na 合金の延性はわずか 3% 程度である。これは、添加した Na の一部が結晶粒界に偏析することに起因する。そこで、Na が優れた時効硬化に及ぼす影響を TEM、3 次元アトムプローブによる詳細な微細組織解析によって明らかにし、Na に代わる合金元素について検討を行った。

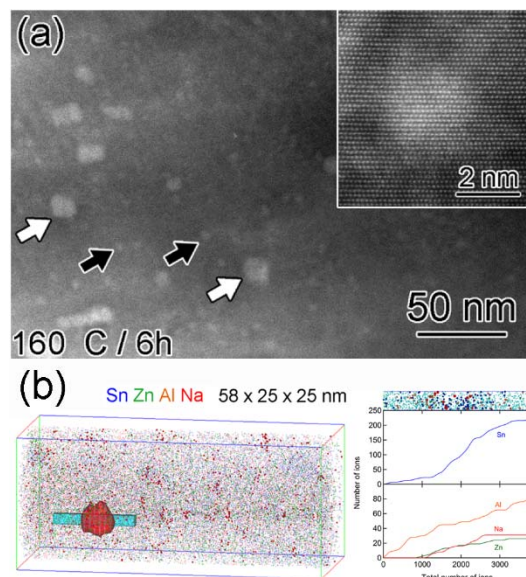


図 3：Mg-1.2Sn-1.7Zn-2.0Al-0.1Mn-0.1Na 合金押出材の時効初期の試料の (a) HAADF-STEM 像、(b) 3D アトムマップ

図 3(a)は、時効初期の Mg-1.2Sn-1.7Zn-2.0Al-0.1Mn-0.1Na 合金より得た HAADF-STEM 像である。黒い矢印で示されるとおり、明るい

コントラストを有する数 nm の球状の析出物を観察することができる。また、3次元アトムプローブ観察により得られた3次元アトムマップ(図3(b))の解析結果から、この微細な球状の析出物は、SnとNaよりなるSn-Na Co-clusterである。したがって、Na添加合金が優れた時効硬化を示す原因は、時効初期に大量に析出するSn-Na co-clusterが析出物の核形成サイトとなり、析出物が著しく微細化され、かつ母相中に均一に分散できたことにある。

こうした原子クラスターは、Mg-Zn合金を低温で時効処理をすると形成されることが知られている。そこで、Mg-1.2Sn-1.7Zn-2.0Al合金にZnを過剰に添加したMg-1.2Sn-2.4Zn-2.0Al合金を作成し、温度300°C、押出比20、ラム速度0.1mm/sで押出加工を行った。その後、350°C15分の溶体化処理と70°C150時間の予備時効と140°Cの高温時効よりなる2段時効(T6D処理)を行った。

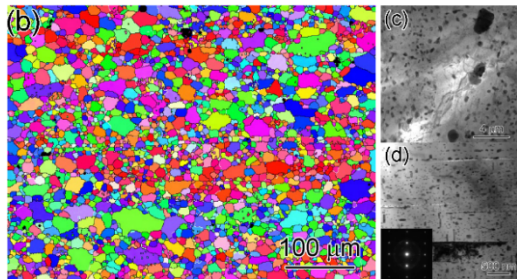
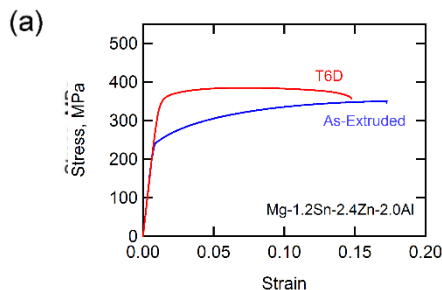


図4: Znを過剰添加したNaフリーMg-1.2Sn-2.4Zn-2.0Al合金押出材のT6処理前後の応力ひずみ曲線、(b)溶体化処理材の押出方向に垂直な面から得EBSD逆局点図マップ、(c)ピーク時効材の結晶粒内から得た明視野TEM像、(d)その拡大像

図4(a)に示すとおり、引張試験0.2%耐力は240MPaから350MPaまで増加する。また、T6D処理材においても、15%程度の大きな延性が得られる。図4(b)に示すように、溶体化処理材の結晶粒径は30μm程度に抑えられている。350°Cで溶体化処理を行った場合、Mg<sub>2</sub>Sn相は母相に完全固溶しない。従って、図4(b)に示すように、押出中に析出したMg<sub>2</sub>Sn相が、溶体化処理中の結晶粒成長を阻害していることが原因である。また、図4(d)に示すように、時効処理を行う事で数十nm程度のMgZn<sub>2</sub>相が微細に分散している。このことから、優れた強度の発現の要因は、Na添加合金と同様、溶体化処理中の結晶粒成長を抑制し、かつナノスケールの析出物の分散によるものである。また、Mg-1.2Sn-2.4Zn-2.0Al合金に更

に微量のSnとMnを添加した、Mg-1.5Sn-2.4Zn-2.0Al-0.1Mn合金は、375MPaの強度と13%程度の伸びを示す。

以上の通り、Mg-Sn合金の組成、熱処理条件を最適化し、高融点を有するMg<sub>2</sub>Sn相に溶体化処理中の結晶粒粗大化の抑制、低融点のMgZn<sub>2</sub>相に強化相としての役割を与え、組織を最適化することで、優れた強度、延性を付与することができる。

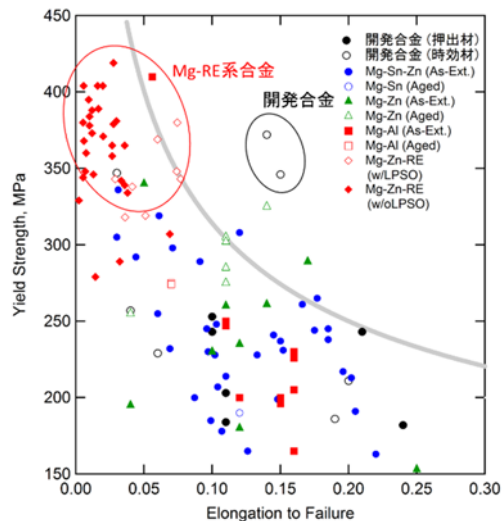


図5: 本研究において開発したMg-Sn-Zn系合金と種々のマグネシウム合金の力学特性との比較[6]

図5は、種々のマグネシウム合金の0.2%耐力と延性を比較したものである[6]。開発合金は、商用合金よりも遥かに優れた強度-延性バランスを有する。また、Ingot Metallurgy法によって作製したLPSO相強化型Mg-Zn-Y合金と同等レベルの強度を有しながら、優れた延性を示す。さらに、押出加工後の溶体化処理により、押出加工中に形成された加工組織は回復し、かつ結晶粒は成長し、材料自体は軟化するため、溶体化処理後の試料は優れた加工性を示すことも期待できる。本研究結果から、時効析出による合金の強化は、今後展伸マグネシウム合金の強化法として、有効な手法となり得、かつ加工性と強度を付与できる有望な合金であることを示すことができた。今後、使えるマグネシウム合金として発展させるには、今後、加工速度をアルミニウム合金並みに高速化し、かつ時効のキネティクスを加速することが必要である。

#### 参考文献

- [1] W. J. Kim et al. Scripta Mater. 66 (2012) 590.
- [2] Y. Kawamura et al. Mater. Trans. 42 (2001) 1172.
- [3] F.R. Elsayed et al., Mater. Sci. Eng. A, 560 (2013) 22
- [4] F.R. Elsayed et al., Scripta Mater. 68 (2013) 797-800
- [5] T. T. Sasaki et al., Magnesium Technology 2012, pp. 181-185
- [6] M. Yamasaki et al., Acta Mater., 59(2011)3646

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① T.T. Sasaki, F.R.Elsayed, T. Nakata, S. Kamado, T. Ohkubo, K. Hono, Significant precipitation strengthening in an extruded Mg-Sn-Zn alloys, Magnesium Technology 2014, 査読有、2014、pp. 401-405
- ② F.R. Elsayed, T.T. Sasaki, T. Ohkubo, H. Takahashi, S.W.Xu, S. Kamado, K.Hono, Effect of extrusion conditions on microstructure and mechanical properties of microalloyed Mg-Sn-Al-Zn alloys, Materials Science and Engineering A, 査読有、Vol. 588, 2013、pp. 318-328
- ③ F.R. Elsayed, T.T. Sasaki, C.L. Mendis, T. Ohkubo, K. Hono, Significant enhancement of age hardening response in Mg-10Sn-3Al-1Zn alloy by Na microalloying、Scripta Materialia, 査読有、Vol. 68, 2013、pp. 797-800、DOI : 10.1016/j.scriptamat.2013.01.032
- ④ F.R. Elsayed, T.T. Sasaki, C.L. Mendis, T. Ohkubo, K. Hono, Compositional optimization of Mg-Sn-Al alloys for higher age hardening response、Materials Science and Engineering A, 査読有、Vol. 560, 2013、pp. 22-29、DOI : 10.1016/j.msea.2012.12.041
- ⑤ T. Bhattacharjee, C.L. Mendis, T.T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono, Effect of Zr addition on the precipitation in Mg-Zn based alloy、Scripta Materialia, 査読有、Vol. 67, 2012、pp. 967-970、DOI : 10.1016/j.scriptamat.2012.08.031
- ⑥ T. T. Sasaki, T. Ohkubo and K. Hono, Age Hardening Behavior of Mg-1.2Sn-1.7Zn、Magnesium Technology 2012, 査読有、2012、pp. 181-185、DOI : 10.1002/9781118359228

[学会発表] (計 9 件)

- ① T.T. Sasaki, F.R.Elsayed, T. Nakata, S. Kamado, T. Ohkubo, K. Hono, Significant precipitation strengthening in an extruded Mg-Sn-Zn alloys, TMS2014 Anneal Meeting and Exhibition, 2014年2月16日~2014年2月20日、San Diego, CA, USA
- ② T.T. Sasaki, F.R.Elsayed, H. Takahashi, S. Kamado, T. Ohkubo, K. Hono, Development of heat treatable Mg-Sn wrought alloys、Thermec 2013, 2013年12月02日~2013年12月06日、Las Vegas, USA
- ③ T.T. Sasaki, F.R.Elsayed, T. Nakata, S. Kamado, K. Hono, Development of Mg-Sn based alloy, Asian Symposium on Magnesium Alloys, 2013年10月06日~2013年10月08日、Niigata, Japan
- ④ F.R. Elsayed, T.T. Sasaki, T. Ohkubo, H. Takahashi, S.W.Xu, S. Kamado, K.Hono, Microstructure and Mechanical Properties of Extruded TAZ1031 and TAZ1031-0.1Na、日

本金属学会秋季講演大会、2013年9月17日~2013年9月19日、金沢

- ⑤ 佐々木泰祐, エルセイドファディレファート, 大久保忠勝、中田大貴、鎌土重晴、宝野和博、Na、Mn を微量添加した Mg-5Sn-4Zn-2Al 合金押出材の機械的特性と微細組織、日本金属学会秋季講演大会、2013年9月17日~2013年9月19日、金沢
- ⑥ 佐々木泰祐、宝野和博、時効析出型 Mg-Sn-Zn 合金の開発、第21回マグネシウム技術研究発表会、2013年6月14日、東京
- ⑦ 佐々木泰祐、大久保忠勝、宝野和博、徐世偉、高橋広樹、大石敬一郎、鎌土重晴、Mg-1.2Sn-1.7Zn-2.0Al 合金押出材の機械的特性と微細組織、日本金属学会秋季大会、2012年09月17日~2012年09月19日、松山
- ⑧ F.R. Elsayed, T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono, Effect of Al Additions, and Micro-alloying on Age Hardening of Mg-2.2at.%Sn Alloys、日本金属学会秋季大会、2012年09月17日~2012年09月19日、松山
- ⑨ T. Bhattacharjee, C.L. Mendis, T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono, Microstructural Characterization of Heat Treated ZK60 Alloy、日本金属学会秋季大会、2012年09月17日~2012年09月19日、松山

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称 : Mg 合金とその製造方法

発明者 : 佐々木泰祐

権利者 : 物質・材料研究機構

種類 : 特許

番号 : 特願 2013-209740

出願年月日 : 2013年10月05日

国内外の別 : 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 泰祐 (SASAKI, Taisuke)

物質・材料研究機構・磁性材料ユニット・研究員

研究者番号 : 30615993

(2) 研究協力者

エルセイドファディレファート

(Elsayed, Fady Refaat)

筑波大学大学院数理工学物質科学研究科・大学院生

宝野 和博 (HONO, Kazuhiro)

物質・材料研究機構・フェロー

研究者番号 : 60229151

鎌土 重晴 (KAMADO, Shigeharu)

長岡技術科学大学・機械系・教授

研究者番号 : 30152846