

ナノ析出制御による 高性能マグネシウム展伸合金の開発

国立研究開発法人物質・材料研究機構
構造材料研究センター
グループリーダー 佐々木泰祐

長岡技術科学大学
産学融合トップランナー養成センター
産学融合特任講師 中田大貴

目次

I.	研究成果の概要	3
	研究成果の概要.....	4
	学術雑誌.....	5
	学会発表.....	7
II.	研究の成果	9
	本研究の背景.....	10
	Mg-Ca-Zn 合金の塗装焼付硬化性に及ぼすクラスタ組成の影響.....	14
	熱処理型マグネシウム合金の成形性に及ぼす G.P.ゾーン分散の影響.....	24
	Zn と Ca 添加量の最適化による低濃度 Mn 添加 Mg-Zn-Ca-Al-Mn 合金の強度、成形性 および耐食性の同時改善.....	32
III.	総括と今後の展望	44
IV.	謝辞	46

I. 研究成果の概要

【研究成果の概要】

ナノ析出制御による高性能マグネシウム展伸合金の開発

Guinier Preston (G.P.)ゾーンの析出により急速に時効硬化する Mg-Ca-X (X = Al、Zn)合金は、6000 系アルミニウム合金に匹敵する室温成形性と強度のバランスを発現するため、現在著しく限定された展伸マグネシウム合金の用途を拡大できる可能性がある。本課題研究では、このユニークな熱処理型マグネシウム合金の力学特性と組織の関連を詳細に調査し、さらなる高強度高成形性合金開発の可能性について調査した。

その結果、Zn 含有量を変化させた Mg-Zn-Ca-Zr 合金板の機械的特性評価と EBSD、TEM、APT による詳細な微細組織解析をから、優れた室温成形性と大きな塗装焼付硬化性を発現させるための合金・組織の設計指針を明らかにした。また、T6 処理によって G.P.ゾーンを分散させると、通常は活動しない非底面転位が活動することで、温間域において T4 処理材を上回る成形性を発現することを見出し、現在温間域での成形加工が必要なマグネシウム合金の加工温度を低減するための指針と新たなプロセスの可能性について明らかにした。さらに、それらの知見をもとに、Mg-2Zn-0.5Ca-0.2Al-0.2Mn (mass%)合金を見だし、優れた強度特性、成形性および耐食性を同時発現に成功した。

本課題研究の主だった成果を研究成果 1～3 として、報告書内にその詳細を記載した。

- 研究成果 1： Mg-Ca-Zn 合金の塗装焼付硬化性に及ぼすクラスタ組成の影響
- 研究成果 2： 合金への予備時効後の加工熱処理プロセスの適用
- 研究成果 3： Zn と Ca 添加量の最適化による低濃度 Mn 添加 Mg-Zn-Ca-Al-Mn 合金の強度、成形性および耐食性の同時改善

【学術雑誌】

1. K. Kikuchi, T. Nakata, Z.H. Li, **T.T. Sasaki**, Y. Miyashita, S. Kamado, “Strategic approach to simultaneously enhance strength, formability, and corrosion-resistance synergy of age-hardenable Mg-Zn-Ca-Al-Mn alloy sheet with low Mn content via optimizing Zn and Ca contents”, **Journal of Alloys and Compounds**, 1027 (2025) 180504.
2. J.J. Bhattacharyya, S. Faberman, A. Sullivan, M. Saha, **T.T. Sasaki**, S.R. Agnew, “Strain partitioning-induced anisotropy in thermomechanically processed magnesium alloys comprised of earth-abundant elements”, **Scripta Materialia**, 262 (2025) 116659.
3. J.J. Bhattacharyya, S. Faberman, Z.H. Li, A. Sullivan, D. Cheng, B. Khoury, Y. Gao, **T.T. Sasaki**, B.C. Zhou, D. Warner, S.R. Agnew, “Guinier-Preston (GP) zone strengthening of dilute magnesium alloys comprised of earth-abundant elements”, **Scripta Materialia**, 258 (2025) 116514.
4. S.E. Premeela, C. Walker, C.S. DiMarco, D. Mallick, S. Hernandez, J. Chen, F. Mammo, **T.T. Sasaki**, K.T. Ramesh, G. Pharr, T.P. Weihs, “High-throughput quantification of quasistatic, dynamic, and spall strength of Mg-Zn alloys using nanoindentation and laser-driven shock experiments”, **PNAS Nexus**, 3 (2024) 148.
5. **T. Nakata**, C. Xu, K. Kaibe, L. Geng, S. Kamado, “Role of Al content on tensile properties and stretch formability of Mg–Al–Mn alloy sheet produced by continuous hot-rolling”, **Materials Science and Engineering: A**, 910 (2024) 146899.
6. J.J. Bhattacharyya, **T.T. Sasaki**, T. Nakata, S.R. Agnew, “Elucidating why rolled Mg-Al-Ca-Mn alloys are less responsive to aging as compared to the extruded material”, **Scripta Materialia**, 233 (2023) 115513.
7. D. Xie, Z.H. Li, **T.T. Sasaki**, Y.F. Gao, Z.Y. Lyu, R. Feng, Y. Chen, K. An, H.B. Chew, T. Nakata, S. Kamado, K. Hono, and P.K. Liaw, “Identifying the effect of coherent precipitates on the deformation mechanisms by in situ neutron diffraction in an extruded magnesium alloy under low-cycle fatigue conditions”, **Acta Materialia**, 251 (2023) 118903.
8. P. Yi, **T.T. Sasaki**, S.E. Premeela, T.P. Weihs, M.L. Falk, “The Interplay Between Solute Atoms and Vacancy Clusters in Magnesium Alloys”, **Acta Materialia**, 249 (2023) 118805.
9. **T. Nakata**, C. Xu, L. Geng, S. Kamado, “Origin of extension twinning-mediated static recrystallization and unique parallel alignment of (0001) poles to transverse direction in Mg-3Al-0.4Mn (mass%) alloy sheet”, **Journal of Magnesium and Alloys**, 11 (2023) 3200-3213.
10. **T.T. Sasaki**, H. Sepehri-Amin, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, K. Hono, “Complementary and correlative (S)TEM/APT analysis of functional and structural alloys”, **MRS Bulletin**, 47 (2022) 688-695.

11. Z.H. Li, S. Gao, **T.T. Sasaki**, N. Tsuji, K. Hono, “Discontinuous yielding phenomena triggered by Zn addition in low-alloyed Mg-Al-Ca-Mn alloys”, **Scripta Materialia**, 221 (2022) 114967.
12. **T.T. Sasaki**, J.Y. Lin, P. Yi, Z.H. Li, S.E. Prameela, A. Park, E. Lipkin, A. Lee, M. Falk, T.P. Weihs, K. Hono, “Deformation induced solute segregation and G.P. zone formation in Mg-Al and Mg-Zn binary alloys”, **Scripta Materialia**, 220 (2022) 114924.
13. T. Nakata, Z.H. Li, **T.T. Sasaki**, K. Hono, S. Kamado, “Role of grain boundary segregation on microstructural development in basal-textured Mg-Al-Zn alloy sheet”, **Scripta Materialia**, 218 (2022) 114828.
14. Z.H. Li, **T.T. Sasaki**, A. Uedono, K. Hono, “Role of Zn on the rapid age-hardening in Mg-Ca-Zn alloys”, **Scripta Materialia**, 216 (2022) 114735.

【学会発表】

1. Xuan Luo, Isao Nakatsugawa, Taisuke Sasaki, Zehao Li, Taiki Nakata, Ming-Zhe Bian, Yasumasa Chino, Shigeharu Kamado, Kazuhiro Hono, “Microstructure and alloy design to achieve excellent formability, strength and mechanical anisotropy in bake-hardenable magnesium alloy sheets”, **TMS 2025 Annual Meeting & Exhibition**, MGM Grand Las Vegas Hotel & Casino, Las Vegas, USA, March, 2025.
2. Xuan Luo, Taisuke Sasaki, Zehao Li, Taiki Nakata, Yuhki Tsukada, Toshiyuki Koyama, Shigeharu Kamado, Kazuhiro Hono, “Multi-scale microstructural control toward development of bake-hardenable magnesium alloy sheets with excellent formability and strength”, **The 8th International Conference on Magnesium (ICM 8) & the 13th International Conference on Magnesium Alloys and their Applications (Mg 2024)**, Chongqing Empark Grand Hotel, Chongqing, China, November, 2024. (招待講演)
3. 佐々木泰祐、 “ナノ組織制御による金属材料の高特性化とメカニズム解明”、 日本鉄鋼協会 第187回春季講演大会、 東京理科大学葛飾キャンパス、 東京、 2024年3月. (招待講演)
4. 佐々木泰祐、 “熱処理型展伸マグネシウム合金の開発”、 軽金属学会第145回秋期大会、 東京都立大学 南大沢キャンパス、 東京、 2023年11月. (招待講演)
5. Fifeey Aneesa binti Mohd Reeza、 中田大貴、 鎌土重晴、 “Mg-Al-Mn合金圧延材の室温変形挙動に及ぼすZnとCa同時添加の影響”、 **軽金属学会学会第147回秋期大会**、 群馬大学 太田キャンパス、 2024年11月9日 (ポスター発表)
6. 内田陽良、 中田大貴、 鎌土重晴、 “熱処理型Mg-Al-Zn-Ca-Mn合金圧延材の引張特性と室温成形性に及ぼす圧延プロセスの影響”、 **軽金属学会学会第145回秋期大会**、 東京都立大学 南大沢キャンパス、 2023年11月2日
7. 菊池海斗、 中田大貴、 宮下幸雄、 鎌土重晴、 “時効硬化型Mg-Zn-Ca-Al-Mn合金圧延材の引張および腐食特性に及ぼすZnおよびCa添加量の影響”、 **軽金属学会学会第145回秋期大会**、 東京都立大学 南大沢キャンパス、 2023年11月2日
8. Fifeey Reezam、 中田大貴、 鎌土重晴、 “Effect of Zn and Ca additions on tensile properties and room-temperature formability of rolled Mg-Al-Mn alloy sheet”、 **軽金属学会学会第145回秋期大会**、 東京都立大学 南大沢キャンパス、 2023年11月1日 (ポスター発表)
9. Luo Xuan、 佐々木泰祐、 中田大貴、 塚田祐貴、 小山敏幸、 鎌土重晴、 宝野和博、 “Mg-Ca-Zn 合金の塗装焼付硬化性に及ぼすクラスタ組成の影響”、 **軽金属学会第144回春期大会**、 香川大学幸町キャンパス、 2023年5月.

10. Taisuke Sasaki, Jhe-Yu Lin, Peng Yi, Suhas Eswaraa Prameera, Abigail Park, Elena Lipkin, Alice Lee, Michael Falk, Timothy Weihs, Kazuhiro Hono, “Deformation induced G.P. zone formation in magnesium alloys”, TMS2023 152nd Annual Meeting & Exhibition, San Diego Convention Center & Hilton San Diego Bayfront, San Diego, USA, 2023年3月. (招待講演)
11. Luo Xuan, 佐々木泰祐、 Imiela Marc、 Klaumunzer David、 “熱処理型マグネシウム合金の成形性に及ぼすG.P.ゾーン分散の影響”、 軽金属学会第143回秋期大会、 東京工業大学大岡山キャンパス、 2022年11月.

II. 研究成果

本研究の背景

研究背景実用金属の中で最も軽いマグネシウム合金を自動車や鉄道、航空機などの輸送機器の構造材料として利用できれば、車体軽量化による燃費の向上が期待できる [1、2]。マグネシウム合金のなかでも、鋳造材は自動車のエンジン周りの部品などに使用されているが [3、4]、より大きな軽量化効果の期待できる板材や型材などの展伸合金の用途は非常に限定的で、使われたとしても高級車の車体の一部などの非常にニッチな用途に限られている [5、6]。これは、展伸マグネシウム合金は、競合材料である展伸アルミニウム合金に比べて強度や耐食性が低いこと、そして、hcp 構造を有するために展伸加工や室温での 2 次加工が困難で、加工コストが高いことなどが、主な理由としてあげられる [7]。

圧延材において、応用上最も重要な特性は室温成形性である。商用マグネシウム合金圧延材には、通常、「底面集合組織」と呼ばれる(0002)極が板厚方向に強く配向した集合組織が形成し、優れた室温成形性の発現を妨げる要因となる。これは、hcp 構造を有するマグネシウムやマグネシウム合金は、室温で活動するすべり系が底面すべりにほぼ限定されているため、底面集合組織が形成すると、成形時加工時に厚さ方向の変形が制限されてしまうためである。このような経緯から、底面集合組織の形成が抑制される合金の探索が行われてきた [8-11]。その結果、例えばマグネシウムに亜鉛と希土類金属元素を添加すると底面集合組織の発達を抑制できることや [12]、希土類金属に代えてカルシウムを添加すると、底面集合組織の形成が抑制されることが明らかとなっている [13-17]。こうした集合組織制御を活用した高成形性合金の開発は、マグネシウム合金の成形温度を 200 °C から約 150 °C に低下させることにつながった [6, 18, 19]。

ところが、上述の集合組織制御による室温成形性の向上は、強度を犠牲にして達成されたものである。Fig. 1.1 に示すように、集合組織制御により室温成形性を改善した試料の強度レベルは 6000 系アルミニウム合金を大きく下回る。このような背景から、我々は 6000 系アルミニウム合金に匹敵する強度と加工性を有する展伸合金の開発に取り組んできた。その過程において開発した Mg-Al-Ca-Mn 合金圧延材は、溶体化処理(T4)を行った直後のエリクセン値が約 8.0 mm で、T4 処理材に成形加工時に試料に導入されるひずみとして 2%のひずみを導入後、170°C / 20min の時効処理を行うと、Al と Ca の転位芯への偏析による転位の不動化と、ナノクラスタの析出によって 0.2%耐力が増加し、240 MPa に及ぶ強度を発現する。このように、6000 系アルミニウム合金に匹敵する優れた室温成形性と高い強度を有する開発合金は、塗装焼付硬化型合金として有望な合金である [20]。

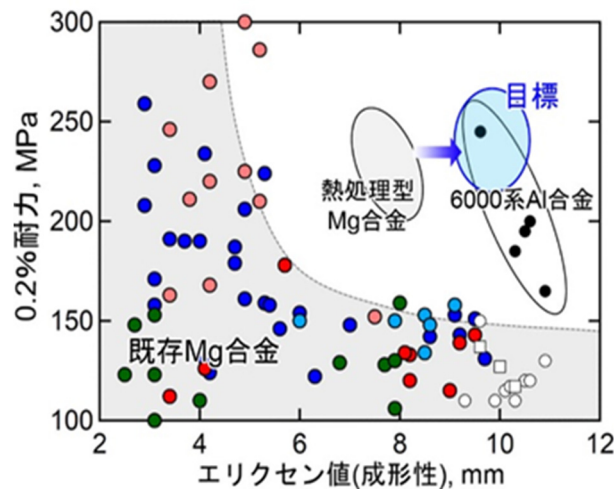


Fig. 1.1: Index Erichsen value and 0.2% proof strength of various magnesium alloys and 6XXX series aluminum alloys and target properties in this work.

そこで本研究では、この塗装焼付硬化型マグネシウム合金に本合金に特有の組織因子である G.P.ゾーンが強度や成形性に及ぼす影響に着目した研究と、更なる高特性を発現させるための材料の開発を行った。特に、本報告書では主な成果として得られた下記の3点について報告する。

- 研究成果 1 : Mg-Ca-Zn 合金の塗装焼付硬化性に及ぼすクラスタ組成の影響
- 研究成果 2 : 熱処理型マグネシウム合金の成形性に及ぼす G.P.ゾーン分散の影響
- 研究成果 3 : Zn と Ca 添加量の最適化による低濃度 Mn 添加 Mg-Zn-Ca-Al-Mn 合金の強度、成形性および耐食性の同時改善

【参考文献】

- [1] K.U. Kainer. Magnesium Alloys and Technology. John Wiley & Sons, New York, 2003.
- [2] B.L Mordike and T Ebert. “Magnesium: Properties — alications — potential”, Materials Science and Engineering: A, 302 (2001) 37–45.
- [3] W.J. Joost and Paul E. Krajewski. “Towards magnesium alloys for high-volume automotive applications”, Scripta Materialia, 128 (2017) 107–112.
- [4] H. Friedrich and S. Schumann. “Research for a “new age of magnesium” in the automotive industry”, Journal of Materials Processing Technology, 117 (2001). Containing keynote papers

presented at the proceedings of THERMEC'2000, the International conference on Processing and manufacturing of Advanced Materials, 276–281.

[5] B.R. Powell, A.A. Luo, and P.E. Krajewski. “7 - Magnesium alloys for lightweight powertrains and automotive bodies”, *Advanced Materials in Automotive Engineering*. Ed. by Jason Rowe. Woodhead Publishing, 2012, 150–209.

[6] D. Klaumünzer, J. Victoria Hernandez, S. Yi, D. Letzig, S.-H. Kim, J. J. Kim, M. H. Seo, and K. Ahn. “Magnesium Process and Alloy Development for Applications in the Automotive Industry”, *Magnesium Technology*, 2019 (2019) 15–20.

[7] A.R. Antoniswamy, E.M. Taleff, L.G. Hector, and J.T. Carter. “Plastic deformation and ductility of magnesium AZ31B-H24 alloy sheet from 22 to 450°C”, *Materials Science and Engineering: A*, 631 (2015) 1–9.

[8] S. Yi, J. Bohlen, F. Heinemann, and D. Letzig. “Mechanical anisotropy and deep drawing behaviour of AZ31 and ZE10 magnesium alloy sheets”, *Acta Materialia*, 58.2 (2010) 592–605.

[9] T.T. Sasaki, M. Bian, Z.H. Li, and K. Hono. “Toward development of strong and formable magnesium alloy sheets with bake-Hardenability”, *JOM*, 73 (2021) 1471–1483.

[10] B.-C. Suh, M.-S. Shim, K.S. Shin, and Nack J. Kim, “Current issues in magnesium sheet alloys: Where do we go from here?” *Scripta Materialia*, 84–85 (2014) 1–6.

[11] R. Shi, J. Miao, T. Avey, and A.A. Luo, “A new magnesium sheet alloy with high tensile properties and room-temperature formability”, *Scientific Reports*, 10 (2020) 10044.

[12] J. Bohlen, M. R. Nürnberg, J.W. Senn, D. Letzig, and S.R. Agnew. “The texture and anisotropy of magnesium–zinc–rare earth alloy sheets”, *Acta Materialia*, 55 (2007) 2101–2112.

[13] J. Bohlen, J. Wendt, M. Nienaber, K.U. Kainer, L. Stutz, and D. Letzig. “Calcium and zirconium as texture modifiers during rolling and annealing of magnesium–zinc alloys”, *Materials Characterization*, 101 (2015) 144–152.

[14] H. Somekawa, A. Kinoshita, and A. Kato. “Effect of alloying elements on room temperature stretch formability in Mg alloys”, *Materials Science and Engineering: A*, 732 (2018) 21–28.

[15] C. Ha, J. Bohlen, S. Yi, X. Zhou, H.G. Brokmeier, N. Schell, D. Letzig, K.U. Kainer. “Influence of Nd or Ca addition on the dislocation activity and texture changes of Mg–Zn alloy sheets under uniaxial tensile loading”, *Materials Science and Engineering: A*, 761 (2019) 138053.

[16] D.-W. Kim, B.-C. Suh, M.-S. Shim, J. H. Bae, D. H. Kim, Nack J. Kim. “Texture Evolution in Mg–Zn–Ca Alloy Sheets”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44 (2013) 2950–2961.

[17] T. Nakata, C. Xu, Y. Uehara, T.T. Sasaki, S. Kamado. “Origin of texture weakening in a rolled ZEX4101 alloy sheet and its effect on room temperature formability and tensile property”, *Journal of Alloys and Compounds*, 782 (2019) 304–314.

- [18] A.A. Luo, R. Shi, J. Miao, and T. Avey. “Review: Magnesium Sheet Alloy Development for Room Temperature Forming”, JOM, 73 (2021) 1403–1418.
- [19] Y. Lee, S. Jung, H. Baek, J. Lee, M.S. Choi, and M.G. Lee. “Effect of Anisotropic Plasticity on the Prediction of Formability of E-Form Magnesium Alloy Sheet”, International Journal of Automotive Technology, 20 (6 2019) 1183–1193.
- [20] M.Z. Bian, T.T. Sasaki, B.C. Suh, T. Nakata, S. Kamado, and K. Hono. “A heat-treatable Mg–Al–Ca–Mn–Zn sheet alloy with good room temperature formability”, Scripta Materialia 138 (2017) 151–155.
- [21] M.Z. Bian, T.T. Sasaki, T. Nakata, Y. Yoshida, N. Kawabe, S. Kamado, K. Hono, “Bake-hardenable Mg–Al–Zn–Mn–Ca sheet alloy processed by twin-roll casting”, Acta Materialia 158 (2018) 278–288.

Mg-Ca-Zn 合金の塗装焼付硬化性に及ぼすクラスタ組成の影響

1. 緒言

Mg-Zn-Ca 系合金は、優れた室温成形性を示す板材として知られる [1、2-6]。この優れた室温成形性は、加工・熱処理中に発達する、マグネシウム母相の (0002) 極が板厚方向 (ND) から板幅方向 (TD) に傾斜した集合組織の発達に起因する [2-6]。ところが、このような異方性の強い集合組織は、大きな力学的異方性の原因となる。力学的な異方性の低減する一つの方策は、(0002) 極が ND 方向から全方向に傾斜した集合組織を形成することで、このような組織の形成させるための合金、プロセス条件の探索は、Mg 合金圧延板の実用の可能性を高める上で重要である [4、7]。過去の研究において、Mg-RE (RE: 希土類元素) 系において底面が ND 方向から全方向に傾斜した集合組織の発達例が報告されているのみであったが [7-10]、最近、Mg-Zn-Ca 系合金にも特殊な加工を施すことで同様の集合組織形成の例が報告されるようになった [11-13]。これは、単純な圧延を施した希土類フリーマグネシウム合金板でも、このような集合組織を形成させることができる可能性を示唆するものである。

さて、Mg-Zn 合金は時効硬化型合金として知られ、Ca を微量に添加すると、幅広い Zn の組成範囲で時効硬化を示すようになる [14-16]。なかでも、Mg-Zn-Ca 希薄合金は、既存の商用 Mg 合金板の強度と室温成形性のバランスを凌駕する優れた室温成形性と高い強度を発現することが知られるだけでなく [17-20]、塗装焼付硬化性を発現する [20-23]。例えば、引張試験によって 2% の予ひずみを導入し、自動車の製造工程で実際に行われる、「塗装焼付硬化処理」とよばれる 170°C で 20 分間の低温かつ短時間の時効処理によって、強度が著しく向上する。こうした「塗装焼付硬化」は、塗装焼付硬化処理中にナノクラスタが高密度に分散することで析出強化され、かつ転位芯に溶質元素が偏析することで転位が不動化するためである [21, 23]。

塗装焼付硬化性の発現は、マグネシウム合金においては希薄合金に限定されるものと考えられてきたが、最近、150°C でくり返しせん断変形加工 (ECAE) を施すと、Mg-9Al 合金や Mg-5Zn 合金などの高濃度合金においても、G.P. ゾーンが密に分散することが報告された [24]。Mg-9Al 合金や Mg-5Zn 合金は、150°C の静的な時効処理を行っても G.P. ゾーンやクラスタは析出しないことから、変形の導入が時効処理中の析出挙動に影響を及ぼすことを示唆するものであるのみならず、塗装焼付硬化性を発現する Al や Zn の組成範囲は、希薄な組成には限定されないことを示唆する。したがって、Mg-Zn-Ca 系合金板の塗装焼付硬化性を幅広い組成範囲で評価することは、強化の効果を最大化するための

戦略を確立する上で重要である。

そこで本研究では、Zn 濃度を系統的に変化させた Mg-Zn-Ca-Zr 合金板材を作製して、それらの塗装焼付硬化性を引張試験により評価し、アトムプローブトモグラフィー(APT)と透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた詳細な微細組織解析をもとに、塗装焼付硬化性に及ぼす微細組織の影響を詳細に検討した。

2. 実験方法

Table 2. 1: Alloy nomenclature and chemical composition of samples.

Nomenclature	Chemical composition in mass%
ZXK100	Mg-0.91Zn-0.28Ca-0.29Zr
ZXK200	Mg-1.81Zn-0.33Ca-0.47Zr
ZXK300	Mg-3.25Zn-0.34Ca-0.18Zr
ZXK400	Mg-3.73Zn-0.28Ca-0.51Zr
ZXK500	Mg-5.06Zn-0.30Ca-0.32Zr
ZXK600	Mg-6.09Zn-0.24Ca-0.30Zr

Zn 添加量を 1 mass%から 6 mass%まで系統的に変化させた Mg-xZn-0.3Ca-0.3Zr ($x = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, wt.%)合金を、高周波誘導真空溶解炉を用いて作製した。Table 2.1 に、作製した合金の呼称と組成 (mass %) を示す。これらの試料に対して、300 °C で 4 時間の均質化処理を施した。その後、ZXK100、ZXK200、および ZXK300 合金は、加熱速度 7.5 °C/h で温度を 450 °C まで上昇させて 6 時間保持した後、水冷した。一方、ZXK400、ZXK500、および ZXK600 合金については、温度を 300 °C から 350 °C まで上昇させ、同温度で 20 時間保持した後に水冷した。均質化処理した鋳塊より、厚さ 10 mm の板状試料を作製し、その後、300 °C、圧下率 15 %で熱間圧延し、1 mm 厚のシートを得た。圧延材は、ZXK100、ZXK200、ZXK300 合金では 450 °C で 1 時間、ZXK400、ZXK500 合金では 400 °C で 1 時間、ZXK600 合金では 350 °C で 1 時間の溶体化処理を施し、その後水冷した。

溶体化処理材の室温成形性は、エリクセン試験 (Erichsen 社製 Model 111) により評価した。試料厚さ、パンチ速度、およびしわ押さえ力は、それぞれ 1 mm、6 mm/min、10 kN とした。塗装焼付硬化性は、Instron 5567 引張試験機を用いて引張試験により評価した。まず、溶体化処理を施した試料に、2 %の予ひずみを導入し、その後オイルバス中で、170 °C で 20 min の時効処理を行い、その後再び引張試験に供した。引張試験に用いた試験片の平行部長さと幅はそれぞれ 12.5 mm と 5 mm で、初期ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で行った。塗装焼付硬化性は、ひずみ時効した試料の 0.2 %耐力と、2 %の予ひずみを導入し

た時の最大応力の差として評価した。以降、溶液処理材、およびひずみ時効材を、それぞれ T4 処理材、および T8 処理材と表記する。

微細組織の解析は、Oxford 社製の AZtec 電子後方散乱回折 (EBSD) 検出器を搭載した Zeiss Cross Beam 1540EsB 走査型電子顕微鏡 (SEM)、および加速電圧 200 kV の透過型電子顕微鏡 (TEM、FEI Tecnai 20 TEM) を用いて行った。SEM 観察用の試料は、機械研磨により作製し、TEM 観察用の薄膜は、5.3 g LiCl、11.2 g $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、500 ml メタノール、および 100 ml 2-ブトキシエタノールからなる電解液を用い、約-50 °C で電圧 85 V でツイングジェット電解研磨法により作製した。アトムプローブトモグラフィー (APT) 分析は、CAMECA 社製の LEAP 5000 XS を用いて、電圧パルスモードで 30 K で行った。APT 分析用試料は、予め EBSD 分析によって [0002] 方向が観察面に垂直な結晶粒を探し、その結晶粒から、FIB/SEM (FEI Helios G4 UX) を用いてリフトアウト法により作製した。作製した APT 試料の微細組織をまず FEI Tecnai 20 TEM を用いて観察し、その後アトムプローブ分析に供した。取得した APT データの再構築およびデータ解析は、CAMECA 社製 IVAS 3.8.8 を使用して行った。

3. 結果と考察

Fig. 2.1 に、エリクセン指数 (I.E.) 値の Zn 添加量に伴う変化を示す。図中に示す写真は、エリクセン試験後の試料の断面写真である。Z XK100、Z XK200、Z XK300 は、それぞれ 6.0 ± 0.4 、 7.0 ± 0.4 、 7.1 ± 0.2 mm の比較的大きなエリクセン値を示す一方で、Zn 含有量が 4 wt.%以上の試料は、エリクセン値は急激に低下し、Z XK600 では、わずか 4.3 ± 0.3 mm の低いエリクセン値を示した。

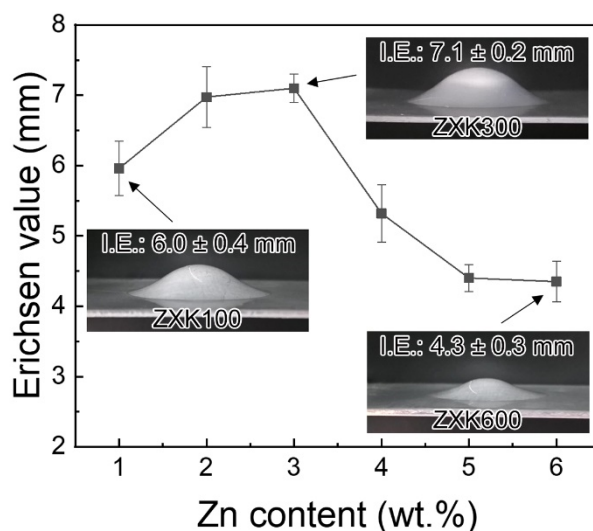


Fig. 2.1: Average Index Erichsen (I.E.) values as a function of Zn content in solution-treated (T4-treated) Z XK samples. Snapshots of T4-treated Z XK samples after Erichsen cuing tests are shown as insets.

Fig. 2.2 に代表例として Z XK300 合金と Z XK600 合金の塗装焼付硬化性を評価した結果を示す。以降、溶体化処理材を T4 処理材、予ひずみを導入後、時効処理を行った試料を T8 処理材と称する。G.P.ゾーンの析出によって急速な時効硬化を示す Z XK300 合金は、予ひずみ導入時の最大強度と時効処理後の 0.2%耐力の差が 28 MPa であることから、塗装焼付処理に伴う強化量は 28 MPa と評価できる。一方、Z XK600 合金は、通常 170 °C/20 分の時効処理ではほとんど硬さの上昇は見られないため、塗装焼付硬化性の発現は期待できないが、11MPa の焼付硬化量を有することが明らかになった。

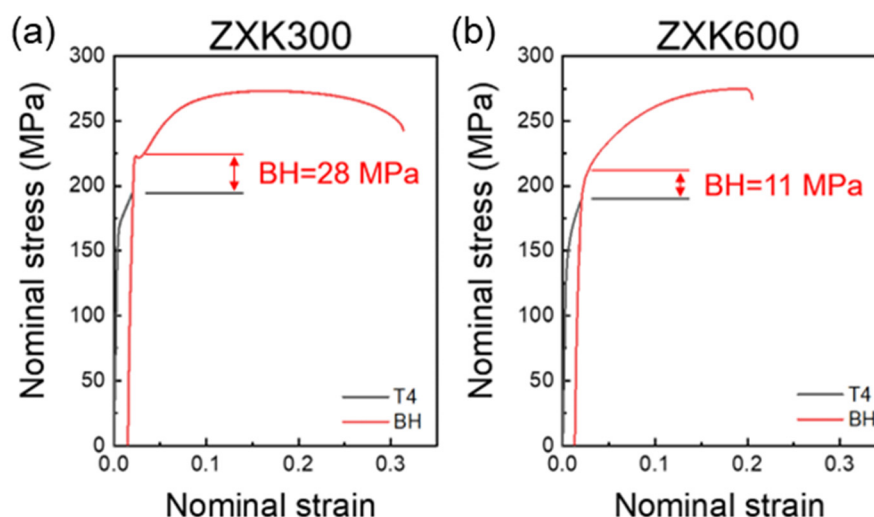


Fig. 2.2: Nominal stress-strain curves of the T4- and T8-treated (a) Z XK300 and (c) Z XK600 alloys.

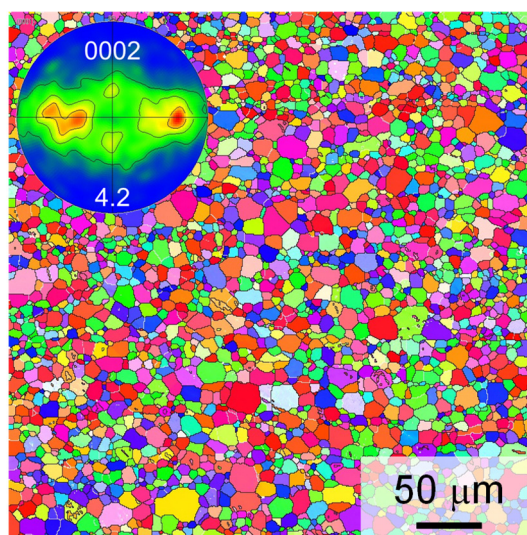


Fig. 2.3: (0002) pole figure (PF) and EBSD inverse pole figure (IPF) map of solution treated Z XK300 alloy fabricated by continuous rolling.

Fig. 2.2 に示した引張応力-ひずみ曲線は、圧延方向に引張試験を行うことで得られた結果で、TD 方向に引張試験を行うと、0.2%耐力は 166 MPa まで低下し、圧延方向と板

幅方向に引張試験を行った場合の耐力比は 1.38 程度と、非常に大きい。この 0.2%耐力の大きな異方性は、Fig. 2.3 に示す (0002) 極点図、および逆極点図マップに示すように、マグネシウム母相の (0002) 極が主に TD 方向に傾斜した組織が形成される。

こうした集合組織が形成すると、荷重方向が RD 方向の時は、底面すべりのシュミット因子が上昇し、かつ柱面 $\langle a \rangle$ すべりが主に活動することで、高い強度が得られる。一方、荷重方向が TD 方向の場合は、低い底面すべりが活動する。そのため、TD 方向の 0.2%耐力は、RD 方向の 0.2%耐力に比べて著しく低くなり、大きな耐力差が生じる。

そこで、この点を解消するために圧延プロセスを最適化したところ、Fig. 2.3 (a) に示すように(0002)極が板厚方向から全方位に傾斜した集合組織である“Annular-texture”を発達させることができた。その結果、溶体化処理材における 0.2%耐力は RD 方向、TD 方向で 162 ± 1 MPa、 140 ± 2 MPa、BH 処理材の 0.2%耐力は RD 方向、TD 方向でそれぞれ 215 ± 2 MPa、 181 ± 2 MPa となり、BH 処理後の 0.2%耐力の RD、TD 方向の平均値を 200 MPa 程度に保ちつつ、圧延方向と板幅方向に引張試験を行った場合の耐力比を 1.19 と大きく低下させることができた (Fig. 2.3 (b))。また、溶体化処理材のエリクセン値も 7.9 mm まで向上した。種々の Mg 合金圧延材と特性を比較した Fig. 2.3 (c) に示す通り、最適化された加工熱処理プロセスによって作製した Z XK300 合金圧延材は、Mg 合金板材の中で最も優れた強度と室温成形性のバランスと最低クラスの耐力の面内異方性を有する。

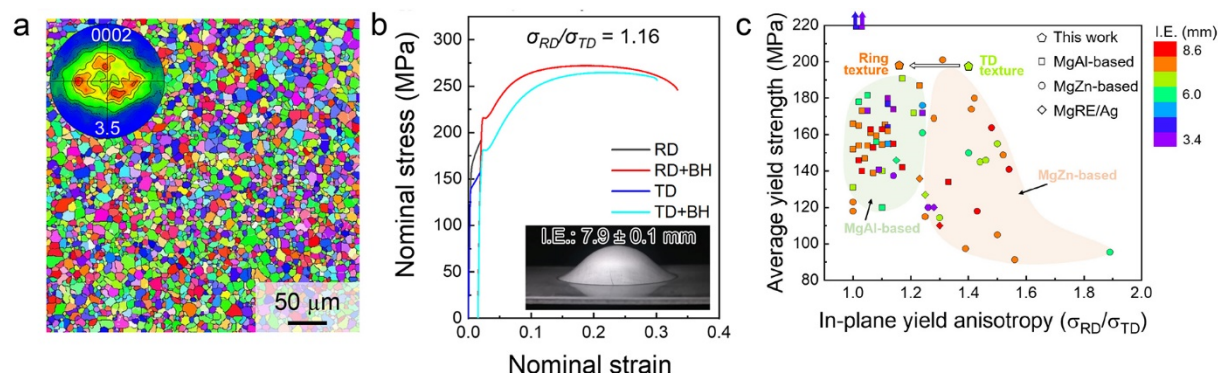


Fig. 2.3: (a) EBSD IPF map and (0002) pole figure of the Z XK300 samples fabricated by optimal hot-rolling processes. (b) Nominal tensile stress-strain curves along RD and TD obtained from T4-treated and T8-treated Z XK300 sample fabricated by optimal hot-rolling processes. (c) Average yield strength, $(\sigma_{RD} + \sigma_{TD})/2$, as a function of in-plane yield anisotropy, σ_{RD}/σ_{TD} for various Mg alloy sheets [12,31-45]. Note that the fill colors of the data points represent the I.E. value evaluated in the T4-treated condition.

次に、Z XK300 合金の塗装焼付硬化性発現の要因を明らかにするため、T8 処理を施した Z XK300 合金及び Z XK600 合金に TEM と 3DAP による同一視野解析を行った。Fig. 2.4(a) に示す Z XK300 合金 T8 処理材より作製した 3DAP 解析試料の明視野 TEM 像中の a ~ e に示すように、予ひずみの導入に伴って底面 $\langle a \rangle$ すべりが活動している。この試料より得た 3 次元元素マップにみられるように、これらの転位には時効処理中に溶質元

素の Ca、Zn が偏析している。転位芯への溶質元素偏析に加えて、図中の水色の領域を拡大した 3 次元アトムマップ (Fig. 2.4 (b)) に見られるように、母相には高密度の Ca-Zn クラスターの形成が見られる。

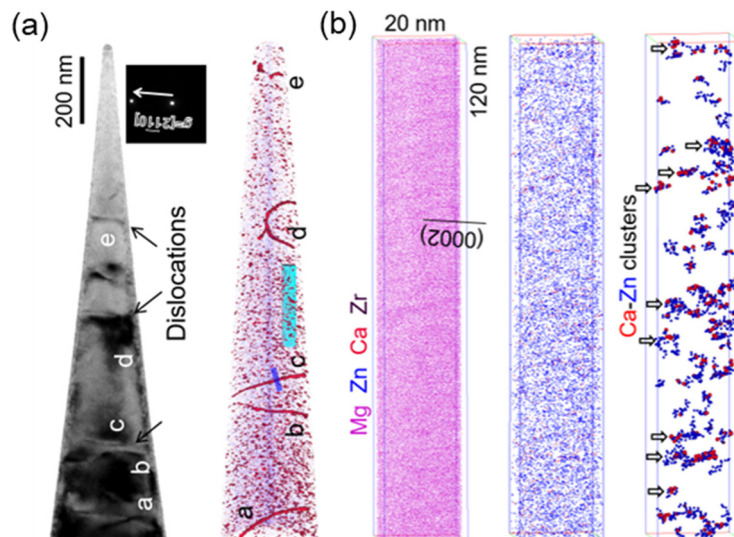


Fig. 2.4: (a) Two-beam BF-TEM image of T8-treated ZKX300 alloy using diffraction vector of $g = [2\bar{1}\bar{1}0]$, and corresponding 3DAP map. Note that 0.5 at.% Ca iso-concentration surfaces are applied. (b) magnified 3DAP maps of Mg, Ca and Zn, and clusters obtained a selected volume highlighted with light blue color in (a).

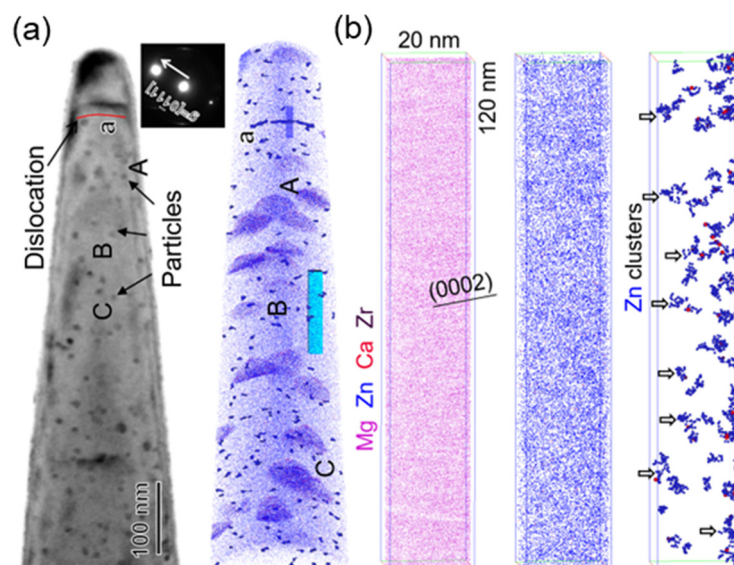


Fig. 2.5: (a) Two-beam BF-TEM image of T8-treated ZKX600 alloy using diffraction vector of $g = [2\bar{1}\bar{1}0]$, and corresponding 3DAP map. Note that 0.5 at.% Ca iso-concentration surfaces are applied. (b) magnified 3DAP maps of Mg, Ca and Zn, and clusters obtained a selected volume highlighted with light blue color in (a).

一方、Z XK600 合金でも、Z XK300 合金同様、Fig. 2.5 (a)および (b) に示すように、T8 処理材には、溶質元素の転位芯への偏析と高密度なクラスタの分散が見られるが、Z XK300 合金とは異なり、転位芯には主に Zn が偏析しており、クラスタも Zn が濃化したクラスタが形成している。

本研究で示した Z XK300 合金は、Fig. 2.1、および Fig. 2.2 に示す通り、優れた室温成形性と大きな焼付硬化を示すことから、高強度高成形性合金として有望と考えられる。TEM/APT 同一視野解析によって、2%の予ひずみを導入後に時効処理を行った試料中の溶質元素分布を調べた結果から、Z XK300 合金における大きな塗装焼付硬化性は、Mg-1.3Al-0.8Zn-0.7Mn-0.5Ca 合金 (AZMX1110) と同様に、高い数密度の Ca-Zn クラスタの分散による析出強化の効果と、転位芯への Ca と Zn の偏析による転位の不動化によるものであると結論される。

T8 処理による強度増加はこの Z XK300 合金には及ばないが、Fig. 2.2 に示す通り、Z XK600 合金も塗装焼付硬化を示した。この Z XK600 合金の時効硬化は極めて遅く [46]、170 °C で時効処理を行っても G.P. ゾーンは形成しないため、Z XK600 合金が塗装焼付硬化処理によって強度が向上したことは予想外の結果といえる。TEM/APT 同一視野解析の結果によると、Z XK300 合金と同様、T8 処理した Z XK600 合金には、転位芯への Zn 偏析による転位の不動化と、Zn が濃化したクラスタの分散に伴う析出強化に起因する (Fig. 2.5)。この Zn リッチクラスタは、2%の引張予ひずみによって導入された空孔、もしくは空孔クラスタなどの格子欠陥に起因するものと考えられる。

次に、TEM/3DAP 同一視野解析の結果をもとに、フェーズフィールド転位動力学シミュレーションを用いて、転位への溶質元素偏析挙動と、偏析した溶質元素の転位の固着力を見積もった。その結果、偏析する元素が Ca と Zn か、Zn のみかにかかわらず、同様の強度増加をもたらすことがわかった。言い換えれば、これは Z XK600 合金中に形成する Zn リッチなクラスタに比べて、Z XK300 合金中の Ca-Zn クラスタは、強化への寄与がはるかに小さいことを示唆する。

4. 結論

本研究では、Zn 含有量を変化させた Mg-Zn-Ca-Zr 合金板の機械的特性評価と EBSD、TEM、APT による詳細な微細組織解析を行い、塗装焼付硬化型マグネシウム合金の室温成形性、高強度、低機械的異方性を実現するための合金・微細組織指針を確立した。

- (1) 塗装焼付硬化性を最大化するための理想的な微細組織は、予ひずみ導入時に形成した転位へ Ca と Zn を偏析させて Cottrell 雰囲気を形成し、かつ Ca-Zn クラスタを高い数密度で分散させた組織である。このような微細組織を形成する合金としては、Z XK300 合金などの希薄合金が最も有望で、Z XK300 合金は 28MPa という最大の塗装焼付硬化性を示した。

- (2) 希薄合金は、良好な室温成形性を示す。連続熱間圧延によって製造した試料のうち、ZXK300 合金は、熱間圧延、およびその後の溶体化処理によって マグネシウム母相の (0002) 極が TD 方向に傾斜した集合組織が発達したため、7.1 mm におよぶ高いエリクセン値を発現した。しかし、マグネシウム母相の (0002) 極が TD 方向に傾斜した集合組織の発達には、力学的機械的異方性を大きくする原因となる。
- (3) マグネシウム母相の (0002) 極が ND 方向からあらゆる方向に傾斜した、リング状の (0002) 集合組織の発達は、機械的異方性の低減と室温成形性のさらなる向上に極めて非常に有効である。ZXK300 合金の加工熱処理プロセスを最適化して、リング状の (0002) 集合組織を形成すると、T4 処理状態でエリクセン値は 7.9 mm、T8 処理状態の圧延方向と板幅方向の降伏強度の平均値が 198 MPa、面内異方性が 1.16 と低い、マグネシウム合金圧延材において最高クラスの特性を発現した。

【参考文献】

- [1] T.T. Sasaki, M.Z. Bian, Z.H. Li, K. Hono, Toward Development of Strong and Formable Magnesium Alloy Sheets with Bake-Hardenability, JOM 73 (2021) 1471-1483.
- [2] Y. Chino, X. Huang, K. Suzuki, M. Mabuchi, Enhancement of stretch formability at room temperature by addition of Ca in Mg-Zn alloy, Mater. Trans. (2010). 818-821.
- [3] Z.H. Li, T.T. Sasaki, T. Shiroyama, A. Miura, K. Uchida, K. Hono, Simultaneous achievement of high thermal conductivity, high strength and formability in Mg-Zn-Ca-Zr sheet alloy, Mater. Res. Lett. 8(9) (2020) 335-340.
- [4] R. Shi, J. Miao, T. Avey, A.A. Luo, A new magnesium sheet alloy with high tensile properties and room-temperature formability, Sci. Rep. 10 (2020) 10044.
- [5] X. Huang, M. Bian, I. Nakatsugawa, Y. Chino, M. Sato, K. Yamazaki, F. Kido, H. Ueda, M. Inoue, Simultaneously achieving excellent mechanical properties and high thermal conductivity in a high Mn-containing Mg-Zn-Ca-Al-Mn sheet alloy, J. Alloy. Compd. 887 (2021) 161394.
- [6] T. Nakata, C. Xu, S. Kamado, Improving tensile properties of a room-temperature formable and heat-treatable Mg-6Zn-0.2Ca (wt.%) alloy sheet via micro-alloying of Al and Mn, Mater. Sci. Eng. A 772 (2020) 138690.
- [7] S.B. Yi, J. Bohlen, F. Heinemann, D. Letzig, Mechanical anisotropy and deep drawing behaviour of AZ31 and ZE10 magnesium alloy sheets, Acta Mater. 58 (2010) 592-605.
- [8] M.M. Hoseini-Athar, R. Mahmudi, R. Prasath Babu, P. Hedström, Tailoring the texture of an extruded Mg sheet through constrained groove pressing for achieving low mechanical anisotropy and high yield strength, Scripta Mater. 186 (2020) 253-258.

- [9] S. Pan, Y. Xin, G. Huang, Q. Li, F. Guo, Q. Liu, Tailoring the texture and mechanical anisotropy of a Mg–2Zn–2Gd plate by varying the rolling path, *Mater. Sci. Eng. A* 653 (2016) 93-98.
- [10] J. Bohlen, M.R. Nürnberg, J.W. Senn, D. Letzig, S.R. Agnew, The texture and anisotropy of magnesium–zinc–rare earth alloy sheets, *Acta Mater.* 55 (2007) 2101-2112.
- [11] T.D. Berman, J.E. Allison, Coupling thermomechanical processing and alloy design to improve textures in Mg–Zn–Ca sheet alloys, *JOM*, 73 (2021) 1450-1459.
- [12] R. Roumina, S. Lee, T.D. Berman, K.S. Shanks, J.E. Allison, A. Bucsek, The dynamics of recrystallized grains during static recrystallization in a hot-compressed Mg-3.2Zn-0.1Ca wt.% alloy using in-situ far field high-energy diffraction microscopy, *Acta Mater.* 234 (2022) 118039.
- [13] Q. Li, G.J. Huang, X.D. Huang, S.W. Pan, C.L. Tan, Q. Liu, On the texture evolution of Mg–Zn–Ca alloy with different hot rolling paths, *J. Magnes. Alloy* 5 (2017) 166-172.
- [14] K. Oh-ishi, R. Watanabe, C.L. Mendis, K. Hono, Age-hardening response of Mg-0.3 at.%Ca alloys with different Zn contents, *Mater. Sci. Eng. A* 526 (2009) 177-184.
- [15] J.C. Oh, T. Ohkubo, T. Mukai, K. Hono, TEM and 3DAP characterization of an age-hardened Mg–Ca–Zn alloy, *Scripta Mater.* 53 (2005) 675-679.
- [16] Z.H. Li, T.T. Sasaki, A. Uedono, K. Hono, Role of Zn on the rapid age-hardening in Mg–Ca–Zn alloys, *Scripta Mater.* 216 (2022) 114735.
- [17] 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 Mater.* 138 (2017) 151-155.
- [18] D. Klaumünzer, J. Victoria Hernandez, S. Yi, D. Letzig, S.-H. Kim, J. J. Kim, M. H. Seo, and K. Ahn. “Magnesium Process and Alloy Development for Applications in the Automotive Industry”. In: *Magnesium Technology 2019* (2019), . 15–20.
- [19] Byeong-Chan Suh, Myeong-Shik Shim, K.S. Shin, and Nack J. Kim, “Current issues in magnesium sheet alloys: Where do we go from here?” In: *Scripta Materialia* 84-85 (2014) 1-6.
- [20] Renhai Shi, Jiashi Miao, Thomas Avey, and Alan A. Luo, “A new magnesium sheet alloy with high tensile properties and room-temperature formability”. In: *Scientific Reports* 10 (2020), . 10044.
- [21] M.Z. Bian, T.T. Sasaki, T. Nakata, Y. Yoshida, N. Kawabe, S. Kamado, K. Hono, Bake-hardenable Mg–Al–Zn–Mn–Ca sheet alloy processed by twin-roll casting, *Acta Mater.* 158 (2018) 278-288.
- [22] Y.J. Li, Y. Fang, C. Wang, Z.M. Hua, Y.P. Gao, M. Zha, H.Y. Wang, Enhanced strength-ductility synergy achieved through twin boundary pinning in a bake-hardened Mg–2Zn–0.5Ca alloy, *Mater. Sci. Eng A* 831 (2022) 142239.

- [23] Z.R. Zeng, Y.M. Zhu, M.Z. Bian, S.W. Xu, C.H.J. Davies, N. Birbilis, J.F. Nie, Annealing strengthening in a dilute Mg–Zn–Ca sheet alloy, *Scripta Mater.* 107 (2015) 127-130.
- [24] T.T. Sasaki, J.Y. Lin, P. Yi, Z.H. Li, S.E. Prameela, A. Park, E. Lipkin, A. Lee, M. Falk, T. Weihs, K. Hono, Deformation induced solute segregation and GP zone formation in Mg-Al and Mg-Zn binary alloys, *Scripta Mater.* 220 (2022) 114924.

熱処理型マグネシウム合金の成形性に及ぼす G.P.ゾーン分散の影響

1. 緒言

アルミニウム合金では、時効処理による強度の向上は、通常、延性と成形性の低下を招くことが知られている [1]。したがって、6000 系アルミニウム合金板では、再結晶した単相組織が、最も高い成形性を発現すると考えられてきた。そのため、たとえば自動車の製造工程では、溶体処理状態で成形加工がおこなわれ、その後、車体の塗装工程における塗装焼付工程で、応用上十分な強度を付与するといったプロセスが確立された。このような経緯から、この一連のプロセスを経ることが、高強度と優れた成形性を同時に実現する最良の方法であると信じられてきた。そのため、熱処理型マグネシウム合金においても、成型性に関する研究のほとんどは、溶体化処理を施した T4 処理をされた試料を対象として行われてきた [2-6]。

ところが最近、Huang らは、T6 処理された AZ61 マグネシウム合金板が、100°C 付近で T4 処理された AZ61 合金と比較して高い深絞り性を示すことを報告した [7]。現在のアルミニウム合金圧延材とマグネシウム合金圧延材の 2 次加工プロセスの大きな違いの一つは、マグネシウム合金は、室温での複雑な部品の成形が極めて困難で、少なくとも 150°C で加工をする必要がある点である [8]。Huang らは、彼らが発見した T6 処理した AZ61 合金における特異な成形性の温度依存性は、 $Mg_{17}Al_{12}$ 相の析出によって、引張双晶の成長と、底面すべりの抑制されたことに起因すると結論付けた。AZ61 合金に析出する $Mg_{17}Al_{12}$ 相とは異なり、Mg-Ca-X 希薄合金に析出する G.P.ゾーンは、母相と整合な界面を有する整合析出物である。したがって、G.P.ゾーンの析出は、 $Mg_{17}Al_{12}$ 相に比べて延性低下の抑制には有効な析出物の形態と考えるられる。事実、Mg-1.3Al-0.8Zn-0.5Ca-0.7Mn (AZXM1110) 合金は、G.P.ゾーンを分散させても延性はほとんど低下しない。したがって、G.P.ゾーンの分散が成形性に与える影響を徹底的に理解することは、マグネシウム合金における成形加工温度を、現状の 150°C からさらに低下させるための、産業的にも実現可能な新たな微細組織の設計指針を提案するための重要な知見を得る上で極めて重要な知見となると考えられる。

そこで本研究では、我々が開発した Mg-1.3Al-0.8Zn-0.5Ca-0.7Mn (AZXM1110) 合金を用いて、熱処理型マグネシウム板の成形加工性の本質が、アルミニウム合金と同じか否かを検討するため、AZXM1110 合金圧延材の調質条件と成形加工温度の関係について調べ、詳細な微細組織解析からその原因を明らかにした。

2. 実験方法

本研究では、Mg-1.2Al-1.6Zn-0.4Ca-0.5Mn (wt.%, AZXM1100)合金板材を供試材として用いた。Wt.%, at.%で示した合金組成を Table 1 に示す。作製した板材に対して、450°Cで4 h の溶体化処理を施した後、200°Cのオイルバス中で時効処理を行った。時効処理中の硬さの変化はビッカース硬さ試験を用いて評価した。以後、溶体化処理材、ピーク時効材をそれぞれ T4、T6 処理材と表記する。

Table 1 : Chemical composition of the sample used in this work.

	Al	Zn	Ca	Mn	Mg
wt.%	1.2	1.6	0.4	0.5	bal.
at%	1.1	0.6	0.2	0.2	bal.

作製した試料の室温成形性は、エリクセン試験機を用いて室温から 230 °Cの温度域で行った。なお、試料サイズは 80 × 80 mm²、パンチの直径は 20 mm、しわ抑え力は 20 kN で、テフロンテープと潤滑油を潤滑剤として用いた。

走査電子顕微鏡 (SEM) 観察は、Oxford AZtec 電子後方散乱回折 (EBSD) 検出器を搭載した Carl Zeiss Cross Beam 1540EsB を使用して行われた。SEM 分析用の試料は機械研磨により作製した。透過電子顕微鏡 (TEM) 観察は、加速電圧が 200 kV の FEI Tecnai 20 TEM を使用して行った。TEM 観察用の薄膜は、5.3 g LiCl、11.2 g Mg(ClO)₂、500 ml のメタノール、および 100 ml の 2-ブトキシエタノールからなる電解液を使用し、約-50 °C で電圧 85 V のツイングジェット電気研磨法によって作製した。3 次元原子プローブ (3DAP) 分析は、CAMECA 社製の LEAP 5000 XS の局所電極アトムプローブを用いて、電圧パルスモード、温度 50 K でデータ取得を行った。アトムプローブ分析用試料は、予め EBSD 分析によって [0002] 方向が観察面に垂直な結晶粒の位置を決定し、その結晶粒から、FIB/SEM (FEI Helios G4 UX) を用いてリフトアウト法により作製した。取得した APT データの再構築およびデータ解析は、CAMECA 社製 IVAS 3.8.8 を使用して行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 3.1 (a)に、T4 処理材から得られた EBSD 逆極図 (IPF) マップと、対応する領域から得た (0002) 極点図 (PF)を示す。(0002) 極点図に示すように、T4 処理試料では、以前の報告 [22、27] と同様に、逆極図で示される (0002) 極が板幅 (TD) 方向と圧延 (RD) 方向に同時に傾斜した組織が形成しており、IPF マップから、平均結晶粒径は約 20 ± 6

μm であることがわかった。

次に、Fig. 3.1 (b)に、時効時間の経過に伴うビッカース硬さの変化を示す。T4 処理した試料のビッカース硬さは $60.1 \pm 1.2 \text{ HV}$ で、時効処理を開始後に硬さは急激に上昇し、わずか 15 分間の時効処理によって、ピーク硬さ ($68.0 \pm 1.4 \text{ HV}$)に到達した。このような急速な時効硬化は、6000 系アルミニウム合金のそれに匹敵するものである [9, 10]。ところが、T6 処理によるビッカース硬さの増加はわずか 8 HV で、たとえば Cihova らにより報告された Zn を含まない AXM 合金押出材に比べても硬さの増加量は低い [11]。

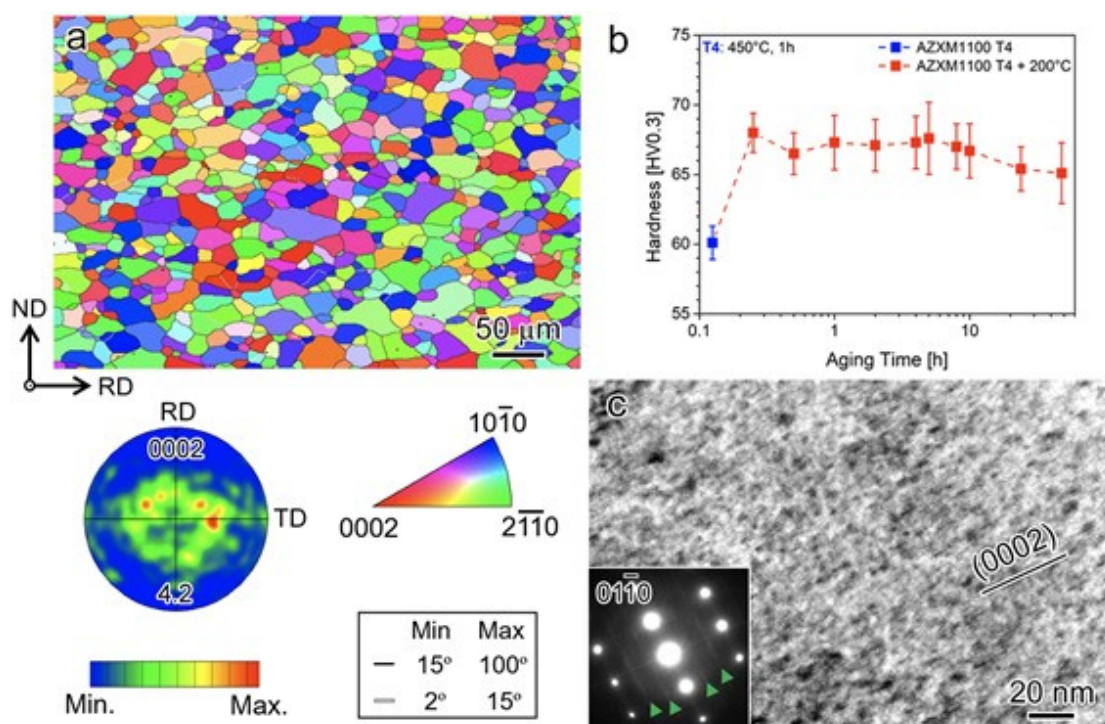


Figure 3.1: EBSD inverse pole figure (IPF) map and corresponding (0002) pole figure (PF) obtained from (a) T4-treated sample. (b) Variation in Vickers hardness as a function of aging time for AZMX1100 alloy during isothermal aging at 200 °C. (c) Bright-field TEM image obtained from peak-aged (T6-treated) AZMX1100 alloy.

Fig. 3.1 (c)には、T6 処理を施した試料より得た明視野 TEM 像を示す。図中には、 $[01\bar{1}0]$ 晶帯軸から明視野像を取得したことを示す制限視野回折像を示す。明視野 TEM 像に見られる回折コントラストは、ナノスケールの板状析出物が密に分散する様子を示している。また、制限視野回折像には、矢印に示すように、 $[0002]$ 方向に平行なストリークが観察されることから、(0002) 面上に板状の G.P ゾーンが分散していることが理解できる。

Fig. 3.2 (a)に、エリクセン試験によって評価したエリクセン値の温度による変化を示す。

興味深いことに、このエリクセン値の温度依存性は、6000 系アルミニウム合金のエリクセン値の温度依存性とは大きく異なるものである。6000 系アルミニウム合金では、通常成形加工が行われる温度である室温では、溶液処理材はピーク時効材よりも極めて高い室温成形性を示することが知られている [9]。ところが、マグネシウム合金の室温における T4 処理材のエリクセン値は 6.8 ± 0.6 mm、T6 処理材のエリクセン値は 6.9 ± 0.6 mm であることから、T4 処理材と T6 処理材は室温において同等の室温成形性を示す。また、T4 処理材、T6 処理材ともに、試験温度の上昇に伴ってエリクセン値は著しく上昇し、230 °C ではエリクセン値は T4 処理材と T6 処理材両者ともに約 12 mm に達する。注目すべきは、100-200 °C の中間温度域におけるエリクセン値の変化である。驚いたことに、T6 処理材のエリクセン値は、T4 処理材よりも高いエリクセン値を示す。Fig. 3.2 中の棒グラフから理解できる通り、この傾向は特に 100 °C~150 °C の温度域において顕著である。

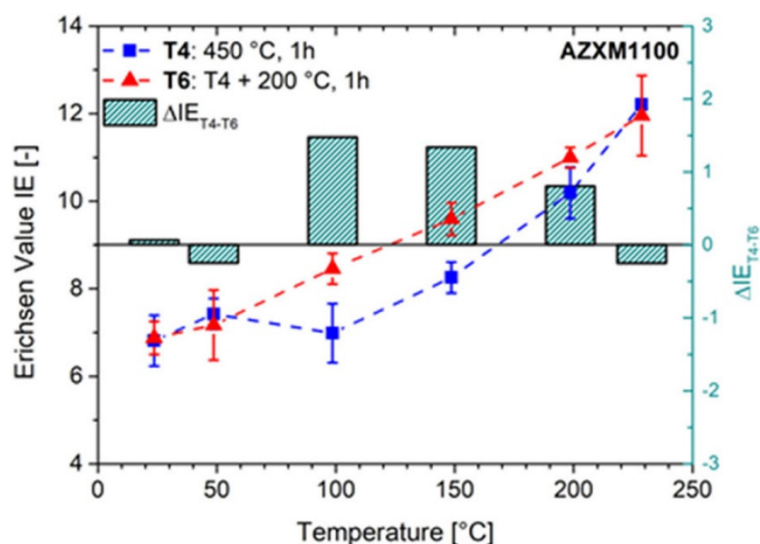


Fig. 3.2: Variation in stretch formability as a function of temperature of AZXM1100 in T4 and T6 conditions.

Fig. 3.3 (a)~(d)に、室温、および 150°C でエリクセン試験を行った後の T4 処理材、および T6 処理材から得られた EBSD 逆極点図マップと、対応する(0002)極点図を示す。図中、misorientation angle が 15°を超える結晶粒界は黒で、misorientation angle が 2°から 15°の結晶粒界は白で描かれている。なお、EBSD 解析は、変形試料の頂部の断面で行った。各逆極点図マップの結晶粒内における色のグラデーションと、misorientation angle が 2°から 15°の結晶粒界は、エリクセン試験中に変形が導入されたことを示すものである。T4 処理材は、変形温度に関わらず、伸長変形後に等軸粒から構成されている。一方、興味深いことに、T6 処理材の結晶粒は、T4 処理材とは異なり、伸長変形後に変形方向（紙

面水平方向) に沿って伸長していることが Fig. 3.3 (c) および (d) から理解できる。150 °C での成形加工では結晶粒が伸長する傾向はさらに顕著で、変形後は扁平な形状となり、さらには微細化する傾向が見られる (Fig. 3.3 (d))。Fig. 3.3 中の板厚方向 (ND) より得た (0002) 極点図は、図 3.1 (a) と比較すると、エリクセン試験の前後において (0002) 極の分布に顕著な違いがあることを示す。各結晶粒の (0002) 極は変形に伴って ND 方向に配向することが、(0002) PF における (0002) 極の分布の変化と、その配向度が大幅に増加する様子から理解できる。このことは、変形時に底面すべりが活発に活動したことを示す。一方、調質条件や変形温度に関わらず、変形試料における (0002) 極の配向度に有意な差は認められない。

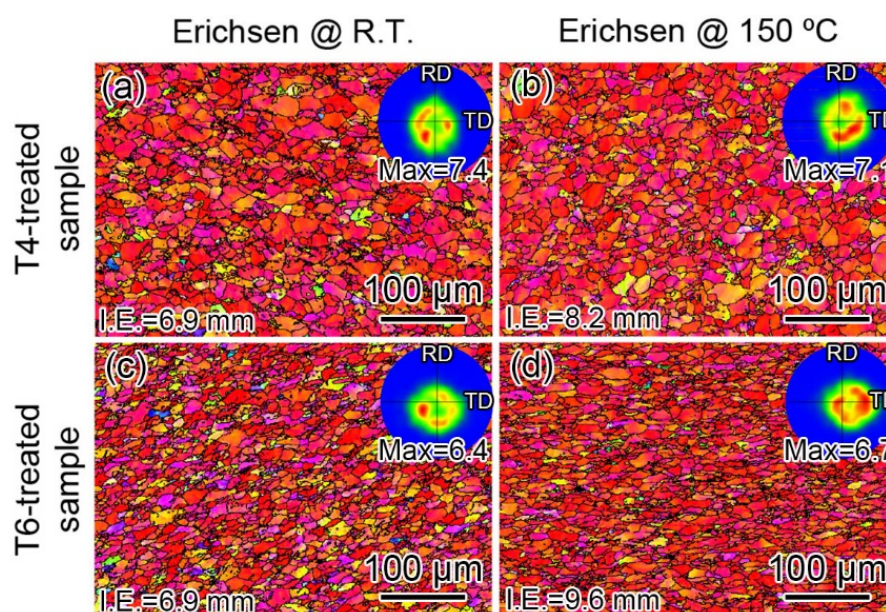


Fig. 3.3 EBSD inverse pole figure maps obtained from the sample after Erichsen cuing test at (a) room temperature and (b) 150 °C for T4-treated samples and (c) room temperature and (d) 150 °C for T6-treated samples. (0002) pole figures analyzed from the IPF maps are also included in the inset.

Fig. 3.4 は、室温および 150 °C でエリクセンカップテストを施した T4 処理および T6 処理試料の明視野 TEM (BF-TEM) 像を示す。なお、TEM 試料も、エリクセン試験片の頂部から作製したものである。調質条件に関わらず、室温でエリクセン試験を行った試料から得た BF-TEM 像は、変形双晶が室温でのエリクセン試験中に導入されていることを明確に示している (Fig. 3.4 (a) および (c))。これは、EBSD 解析からは明らかにできなかった点である。このエリクセン試験中に導入された双晶のほとんどは、制限視野電子線回折 (SAED) パターンから、引張双晶として同定された。

一方、興味深いことに、150 °C でのエリクセン試験においては、調質条件に関わらず変形双晶はほとんど発生しないが (Fig. 3.4 (b)および(d))、BF-TEM 画像の矢印と SAED パターンに示すように、エリクセン試験中にランダムに配向した動的再結晶粒が形成する。TEM による解析結果はまた、調質条件に応じて粒内にいて活動する転位が異なることを明らかにした。底面 $\langle a \rangle$ 転位を可視化するため、Fig. 4 中の TEM 像は、 $[01\bar{1}0]$ 晶帯軸から、 $g = 2\bar{1}10$ の回折ベクトルを励起して撮影した。T4 処理試料では、変形温度に関わらず底面 $\langle a \rangle$ すべりが主要な変形モードであると考えられます。これは、黒い矢印で示されるように、転位セグメントのほとんどが底面トレース上に存在するからである。しかし、T6 処理試料ではこの傾向は顕著には認められず、Fig. 3.4 (b)と(d)の緑の矢印で示すように、底面から非底面への転位のクロススリップが頻繁に発生していることがわかる。これは、G.P.ゾーンの析出が非底面すべりの動作を促進したためであると考えられる。非底面すべりの活動は、特に 150°C において、T6 処理材が T4 処理材よりも高いエリクセン値を示す理由の一つになると考えられる。

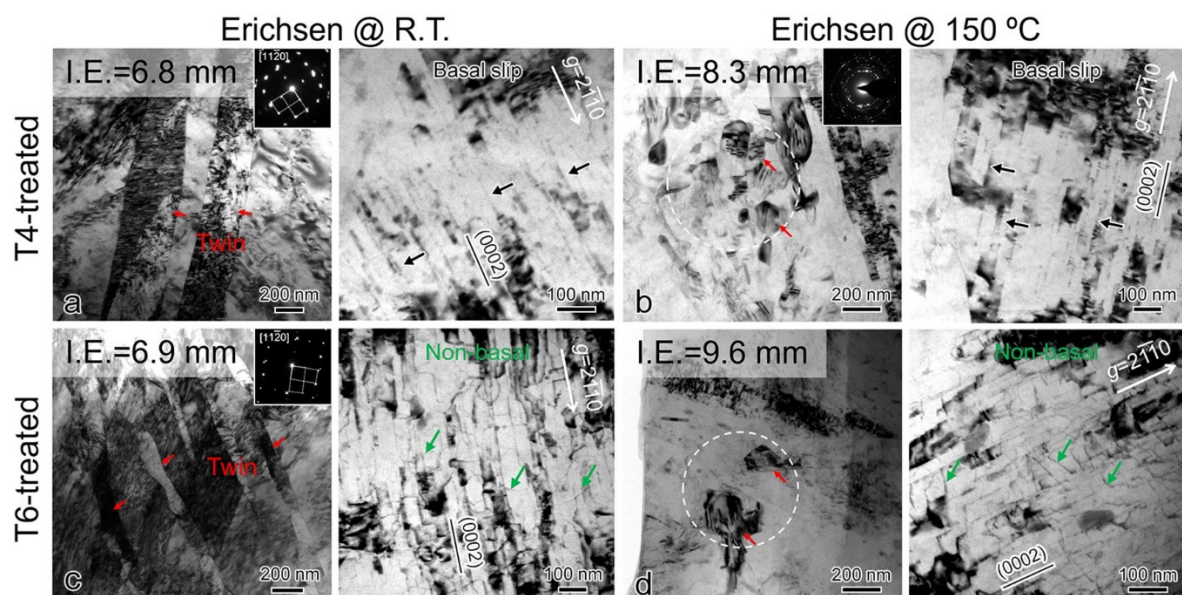


Fig. 3.4: Bright-field TEM images of T4-treated samples after Erichsen cuing test at (a) room temperature and (b) 150 °C and T6-treated samples after Erichsen cuing test at (c) room temperature and (d) 150 °C.

4. 結論

本研究では、時効硬化型マグネシウム合金圧延材の AZXM1100 合金において、時効処理が成形性に及ぼす影響を幅広い温度域において調査し、以下の結論を得た。

- 1) AZXM1100 合金は、200 °C での時効処理の初期に急激にビッカース硬さが増加し、15 分後にピーク時効状態 (T6) に達し、硬度が約 8 HV 増加した。

- 2) T4 処理材、および T6 処理材のエリクセン値を幅広い温度域でしらべたところ、T4 処理材、および T6 処理材の両試料ともに温度の上昇に伴い増加する傾向が確認された。しかし、予想に反して、T6 材料は 100℃以上で T4 処理材に比べて著しく高い延伸成形性を示した。
- 3) TEM を用いた組織解析の結果から、温度、および調質条件によって、エリクセン試験後の試料の微細組織に違いがあることが明らかになった。たとえば、エリクセン試験の温度を上げると、調質条件に関わらず動的再結晶粒が形成し、T6 処理した試料では、G.P. ゾーンの分散によって、底面転位のクロススリップが生じ、非底面転位の活動が T4 処理材に比べて活発になっている。したがって、T6 処理材では、動的再結晶と非底面転位の活動により、T4 処理材よりも優れた成形加工性が得られたものと考えられる。

【参考文献】

- [1] F. Ozturk, E. Esener, S. Toros, C.R. Picu, “Effects of aging parameters on formability of 6061-O alloy”, *Materials & Design*, 31 (2010) 4847–4852.
- [2] D. Klaumünzer, J. Victoria Hernandez, S. Yi, D. Letzig, S.-H. Kim, J. J. Kim, M. H. Seo, K. Ahn, “Magnesium Process and Alloy Development for Applications in the Automotive Industry”, *Magnesium Technology 2019*, (2019), 15–20.
- [3] T. Nakata, C. Xu, Y. Uehara, T.T. Sasaki, S. Kamado, “Origin of texture weakening in a rolled ZEX4101 alloy sheet and its effect on room temperature formability and tensile property”, *Journal of Alloys and Compounds*, 782 (2019) 304–314.
- [4] Alan A. Luo, Renhai Shi, Jiashi Miao, Thomas Avey, “Review: Magnesium Sheet Alloy Development for Room Temperature Forming”, *JOM*, 73 (2021) 1403–1418.
- [5] Yongheon Lee, Seungyeon Jung, Hansung Baek, Jinwoo Lee, Moon-Seok Choi, Myoung-Gyu Lee, “Effect of Anisotropic Plasticity on the Prediction of Formability of E-Form Magnesium Alloy Sheet”, *International Journal of Automotive Technology*, 20 (2019) 1183–1193.
- [6] 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*, 138 (2017) 151–155.
- [7] Xinsheng Huang, Mingzhe Bian, Yasumasa Chino, “Improvement of deep drawing formability of Mg-6Al-1Zn magnesium alloy sheets with high strength utilizing aging precipitation”, *Scripta Materialia*, 215 (2015) 114709.
- [8] D. Klaumünzer, J. Victoria Hernandez, S. Yi, D. Letzig, S.-H. Kim, J. J. Kim, M. H. Seo, and K. Ahn. “Magnesium Process and Alloy Development for Applications in the Automotive Industry”, *Magnesium Technology*, (2019), 15–20.

- [9] F. Ozturk, A. Sisman, S. Toros, S. Kilic, R.C. Picu, “Influence of aging treatment on mechanical properties of 6061 aluminum alloy”, *Materials & Design*, 31 (2010) 972 –975.
- [10] S. Pogatscher, H. Antrekowitsch, H. Leitner, T. Ebner, P.J. Uggowitzer. “Mechanisms controlling the artificial aging of Al–Mg–Si Alloys”, *Acta Materialia* 59 (2011) 3352–3363.
- [11] M. Cihova, R. Schaublin, L.B. Hauser, S.S.A. Gerstl, C. Simson, P.J. Uggowitzer, J.F. Löffler. “Rational design of a lean magnesium-based alloy with high age-hardening response”, *Acta Materialia*, 158 (2018) 214–229.

Zn と Ca 添加量の最適化による低濃度 Mn 添加 Mg-Zn-Ca-Al-Mn 合金の 強度、成形性および耐食性の同時改善 [1]

1. 緒言

マグネシウム(Mg)は実用金属材料の中で最も軽く、自動車パネル材として使用できれば、車体重量の大幅な軽量化を実現できる。しかし、Mg 合金は室温プレス成形性、耐食性および強度の同時発現が極めて困難という課題があり、実用化の妨げとなっている。

近年開発された Mg-Zn-Ca-Al-Mn 合金は、機械的性質や成形加工性に優れることから、新しい展伸用 Mg 合金として注目されており、ナノスケール Al-Mn 系金属間化合物による粒径ピン留め効果によって、加工熱処理後に微細結晶組織を形成するため、優れた機械的性質を示す[2]。また、Mn 添加量の増加は強度向上に有効で、延性や成形性の顕著な劣化も無いことから、高濃度の Mn を含む Mg-Zn-Ca-Al-Mn 合金が注目されている[3]。

一方、Al-Mn 系金属間化合物は Mg 母相との電位差が大きく、ガルバニック腐食を促進するため、Mg 合金の耐食性を大きく劣化させる要因となる[4]。自動車パネル材として Mg 合金を使用する際には、耐食性も必須であることから、Al-Mn 系金属間化合物の形成をできるだけ抑制するために、Mn 添加量を低減した合金開発が必要と考えた。

そこで、本研究では、Mg-Zn-Ca 合金の時効硬化に注目した。Mg-Zn-Ca 合金では、Guinier Preston(G.P.)ゾーンによる顕著な時効硬化を発現し[5]、高強度化に寄与することが予想される。すなわち、Mn 添加量を低減し、Al-Mn 系金属間化合物の少ない合金でも、G.P.ゾーンによって優れた強度を発現できる可能性が高い。G.P.ゾーンによる時効硬化能は、Zn および Ca 添加量に強く依存することから[5]、本研究では、Mn 添加量を 0.2 mass%にまで低減した Mg-Zn-Ca-Al-Mn 合金の Zn および Ca 添加量の最適化を行い、引張特性、腐食特性および成形性の同時発現を行った。

2. 実験方法

本研究では、重量鑄造法により作成した Mg-(1, 2)Zn-(0.2, 0.5, 1)Ca-0.2Al-0.2Mn (mass%) 合金を用いた。Inductively coupled plasma により測定した検討合金の化学組成および合金表記を表 4.1 に示す。

鑄造材より、長さ 60 mm、幅 100 mm、厚さ 6 mm の板を切り出し、390 °Cにて 6 時間の均質化処理後、空冷した。圧延加工の際は、電気炉内で試料を 350 °Cで 20 分予熱した。

その後、試料を電気炉から取り出し、空冷によって 200 °C まで冷却し、圧延加工に供した。この工程を 5 回繰り返すことで、厚さ 1 mm の圧延材を得た。ロール温度、速度、圧下率は、それぞれ 200 °C、5 m/min、30 %/pass とした。また、作製した圧延材には、420 °C で 30 分の溶体化処理を行い、以降の評価を行った。

Table 4.1 Nomenclatures and nominal compositions of Mg-Zn-Ca-Al-Mn alloy ingots used in this work (mass%). Actual chemical compositions measured by inductively coupled plasma method are provided in parentheses. Reproduced from [1] under a Creative Commons CC-BY license.

Alloy	Zn	Ca	Al	Mn
ZXAM1000(0.2Ca)	1 (0.99)	0.2 (0.15)	0.2 (0.24)	0.2 (0.23)
ZXAM2000(0.2Ca)	2 (1.77)	0.2 (0.18)	0.2 (0.23)	0.2 (0.21)
ZXAM1100(0.5Ca)	1 (0.84)	0.5 (0.58)	0.2 (0.21)	0.2 (0.15)
ZXAM2100(0.5Ca)	2 (2.02)	0.5 (0.53)	0.2 (0.24)	0.2 (0.23)
ZXAM1100(1Ca)	1 (0.89)	1 (1.08)	0.2 (0.20)	0.2 (0.31)
ZXAM2100(1Ca)	2 (1.96)	1 (1.07)	0.2 (0.20)	0.2 (0.24)

時効硬化特性の評価として、170 °C 熱処理時の硬さの変化を調べた。溶体化処理後の試験片をシリコンオイルバスにて 0~512 時間保持し、マイクロビッカース硬さ試験(ミツトヨ/HM-221)にて、硬さ測定を行った。

溶体化材の成形性評価には、エリクセン試験を用いた。手動式エリクセン試験機(ERICHSEN、 Model 100)を使用し、60 mm×60 mm に切り出した試験片を用いた。パンチ径は 20 mm、パンチ速度は 6 mm/min、しわ抑え力は 10 kN とし、室温で試験を実施した。また、試験片とパンチの摩擦低減のため、厚さ 0.05mm のテフロンシートを使用した。

溶体化材および時効材の引張試験には、万能試験機(島津製作所製、AUTOGRAPH AG-50kN)を使用した。試験片の標点間距離は 20 mm、幅は 4 mm とした。荷重負荷方向は圧延方向(RD)および板幅方向(TD)とし、室温にて初期ひずみ速度 10^{-3} s^{-1} の条件で試験を実施した。

溶体化材および時効材の耐食性評価のために、塩水浸漬試験を行った。10 mm×10 mm に切り出した試験片を #4000 の耐水研磨紙にて研磨し、200ml の 3.5 mass%NaCl 水溶液に浸漬した。温度は室温(20 °C)とし、期間は 3 日間とした。ビュレットを用いて水素発生量を測定し、腐食速度を算出した。

組織観察には TSL 社の電子線後方散乱回折(Electron backscattered diffraction : EBSD)装置を備えた走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM、JEOL 製、JSM-7000F)

お

よび、Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) 検出器を備えた SEM(Carl Zeiss 製、Crossbeam 550 および JEOL 製、JSM-IT500 InTouchScope™)を用いた。また、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM、FEI 製、Tecnai20)による組織観察も行った。

3. 実験結果と考察

Fig. 4.1 に、ビッカース硬さと時効処理時間の関係を示す。図中の S.T.は溶体化材を表しており、溶体化材は合金元素添加量に関係なく、硬さが同程度 (52-55 HV)であった。Ca 添加量が 0.2 mass%の場合、時効処理を行っても硬さ増加は無かった。Ca 添加量が 0.5 mass%の場合、時効処理により硬さは増加した。ZXAM1100 (0.5Ca) 合金は 32 時間の時効処理後にピーク硬さに達した。ピーク硬さは 61 HV であり、硬化量は 8 HV であった。一方、ZXAM2100 (0.5Ca) 合金は 64 時間の時効処理後にピーク硬さに達し、硬化量は 11 HV であった。

1 mass%の Ca を含む合金はピーク硬さに達するまでの時間が短くなり、4 時間の時効処理で硬化量は 10 HV となった。一方で、0.5 mass%の Ca を含む合金でも 4 時間の時効処理で良好な硬化量を示したことから、0.5 mass%および 1 mass%の Ca を含む合金の時効時間は 4 時間とし、機械的性質や耐食性の評価を行った。なお、0.2 mass%の Ca を含む合金では時効硬化を示さなかったことから、以降の評価は溶体化材のみを用いて行った。

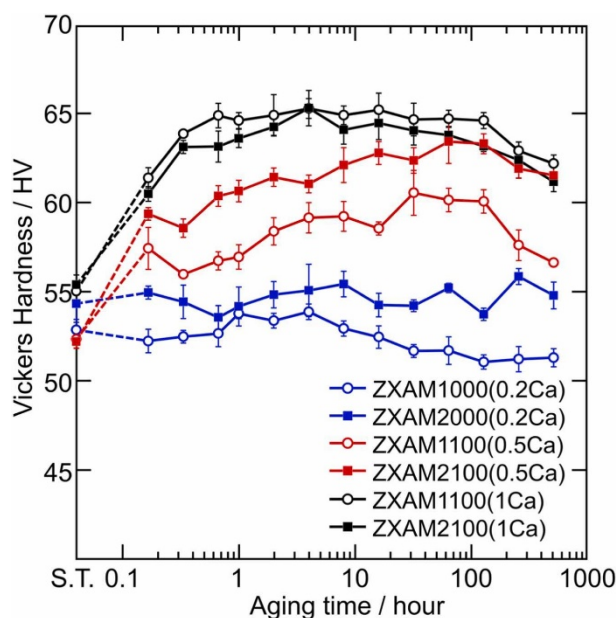


Fig. 4.1 Age-hardening response at 170 °C. S.T. represents solution-treated state. Reproduced from [1] under a Creative Commons CC-BY license.

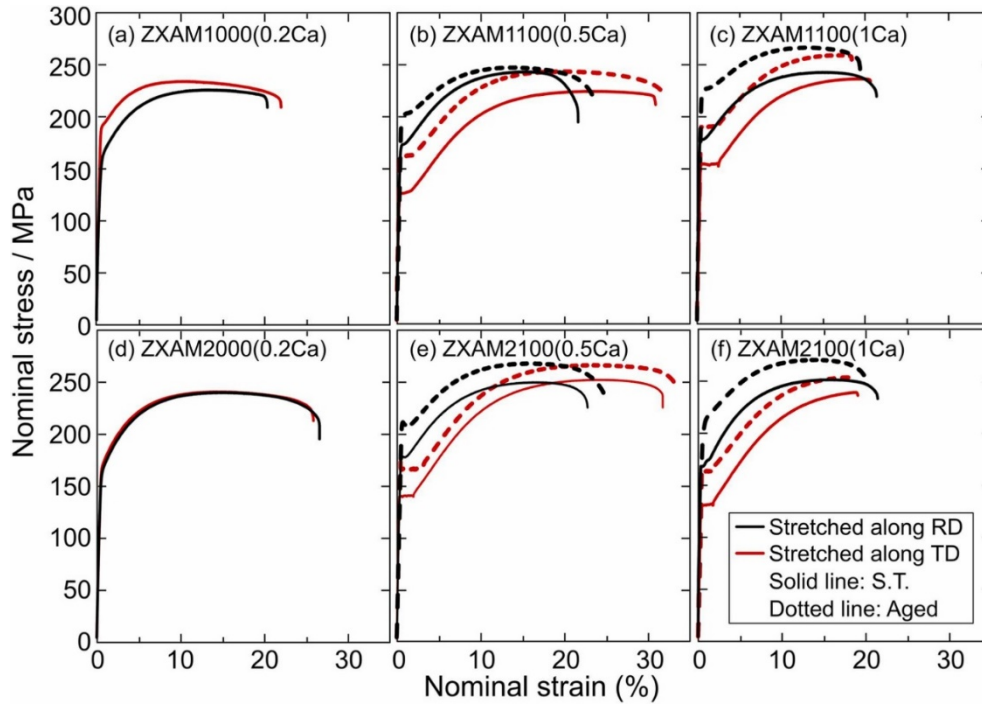


Fig. 4.2 Nominal stress-strain curves of solution-treated and aged samples; (a) ZXAM1000 (0.2Ca), (b) ZXAM1100 (0.5Ca), (c) ZXAM1100 (1Ca), (d) ZXAM2000 (0.2Ca), (e) ZXAM2100 (0.5Ca), and (f) ZXAM2100(1Ca) samples. S.T. represents solution-treated state. Reproduced from [1] under a Creative Commons CC-BY license.

Table 4.2 Tensile properties of solution-treated (S.T.) and aged samples. 0.2% proof strength, ultimate tensile strength, elongation to failure, and ratio of PSs along RD and TD are labeled PS, UTS, EF, and PS_{TD}/PS_{RD} , respectively. Reproduced from [1] under a Creative Commons CC-BY license.

Alloy	State	Tension // RD			Tension // TD			PS_{TD}/PS_{RD}
		PS MPa	UTS MPa	EF (%)	PS MPa	UTS MPa	EF (%)	
ZXAM1000(0.2Ca)	S.T.	164	231	19.9	187	236	20.6	1.14
ZXAM2000(0.2Ca)	S.T.	167	245	22.5	167	243	22.9	1.00
ZXAM1100(0.5Ca)	S.T.	171	242	22.9	130	227	28.8	0.76
	Aged	205	255	18.2	161	242	30.1	0.79
ZXAM2100(0.5Ca)	S.T.	186	264	23.0	139	250	29.7	0.75
	Aged	213	270	24.4	165	265	29.4	0.77
ZXAM1100(1Ca)	S.T.	181	240	19.7	152	237	18.9	0.84
	Aged	225	266	19.1	190	258	17.9	0.84
ZXAM2100(1Ca)	S.T.	169	252	20.4	133	241	20.1	0.79
	Aged	204	266	19.7	162	252	17.3	0.79

Fig. 4.2 に溶体化材および時効材の引張応力-ひずみ線図を示す。また、表 4.2 に 0.2% 耐力(PS)、引張強さ(UTS)、破断伸び(EF)および 0.2%耐力の面内異方性(PS_{TD}/PS_{RD})をまとめて示す。0.2 mass%Ca 添加合金の溶体化材は面内異方性が小さく、0.2%耐力は 170-190 MPa であり、破断伸びは 20 %程度であった。0.5 mass%Ca 添加により TD の 0.2%耐力は大きく低下し、面内異方性(PS_{TD}/PS_{RD})は 0.8 となった。また、1 mass%Ca 添加により、破断伸びは低下した。時効処理によって、0.2%耐力は 30~40 MPa 程度向上した。このため、RD の 0.2%耐力は 200 MPa に達し、また、時効処理を行っても、破断伸びの低下はほとんど生じなかった。

Fig. 4.3 に溶体化材のエリクセン試験後の外観写真を示す。図中左上の I.E.はエリクセン値を表す。0.2 mass%Ca 添加合金はエリクセン値が~3 mm しかなく、成形性は低いことがわかる。0.5 mass%の Ca を添加すると成形性は大きく向上し、特に、ZXAM2100(0.5Ca)合金のエリクセン値は 8.7 mm に達した。一方で、1 mass%の Ca を添加するとエリクセン値は~6 mm にまで低下した。

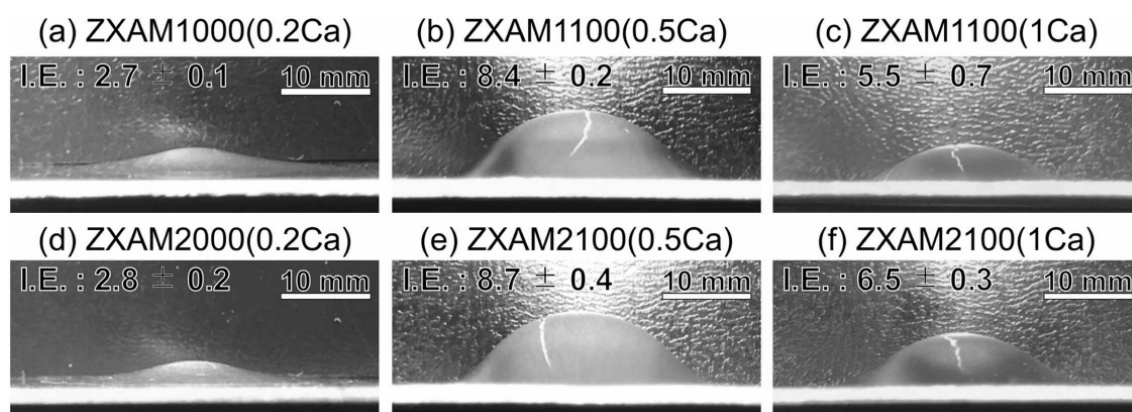


Fig. 4.3 Appearance of solution-treated samples after Erichsen cupping test; (a) ZXAM1000 (0.2Ca), (b) ZXAM1100 (0.5Ca), (c) ZXAM1100 (1Ca), (d) ZXAM2000 (0.2Ca), (e) ZXAM2100 (0.5Ca), and (f) ZXAM2100 (1Ca) samples. Reproduced from [1] under a Creative Commons CC-BY license.

Fig. 4.4 に塩水浸漬試験により得られた腐食速度を示す。図中の数字は腐食速度を表す。ZXAM1000(0.2Ca)合金の 3 日経過後の腐食速度は 5.3 mm/y であり、評価したサンプルの中で最も腐食速度が大きかった。ZXAM2000(0.2Ca)合金の腐食速度は 4.5 mm/y となり、Zn 添加量の増加により耐食性はわずかに改善した。0.5 mass%の Ca を添加することで耐食性は大きく改善し、0.5 mass%および 1 mass%Ca 添加合金の溶体化材の腐食速度は 2.0-2.5 mm/y であった。時効処理後、耐食性は若干低下した。しかしながら、時効材の負傷速度は 2.5-3.0 mm/y であり、良好な値を維持することがわかった。

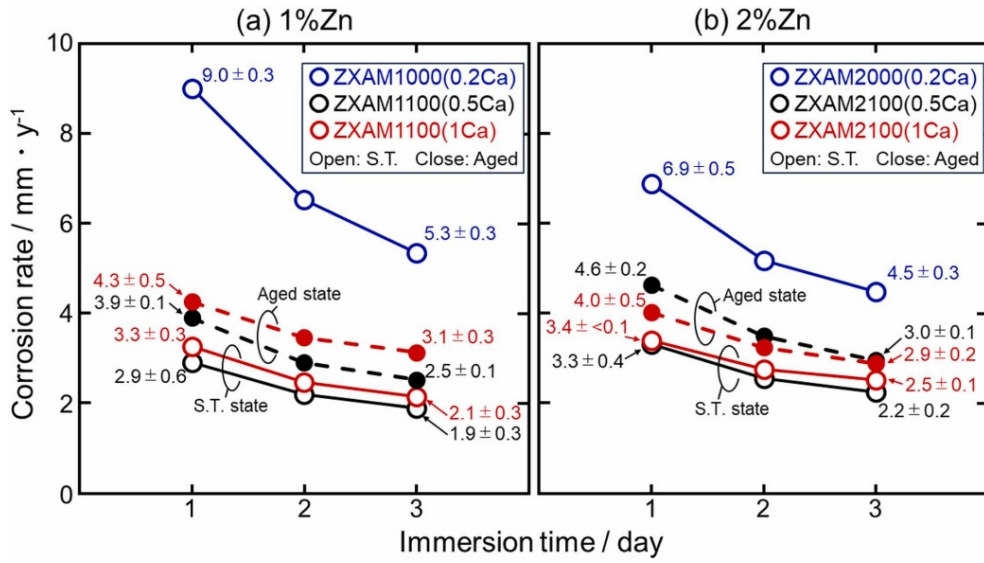


Fig. 4.4 Transitions of corrosion rates of solution-treated and aged samples during 3.5 %NaCl immersion test; (a) 1 %Zn-containing and (b) 2 %Zn-containing samples. S.T. represents solution-treated state. Reproduced from [1] under a Creative Commons CC-BY license.

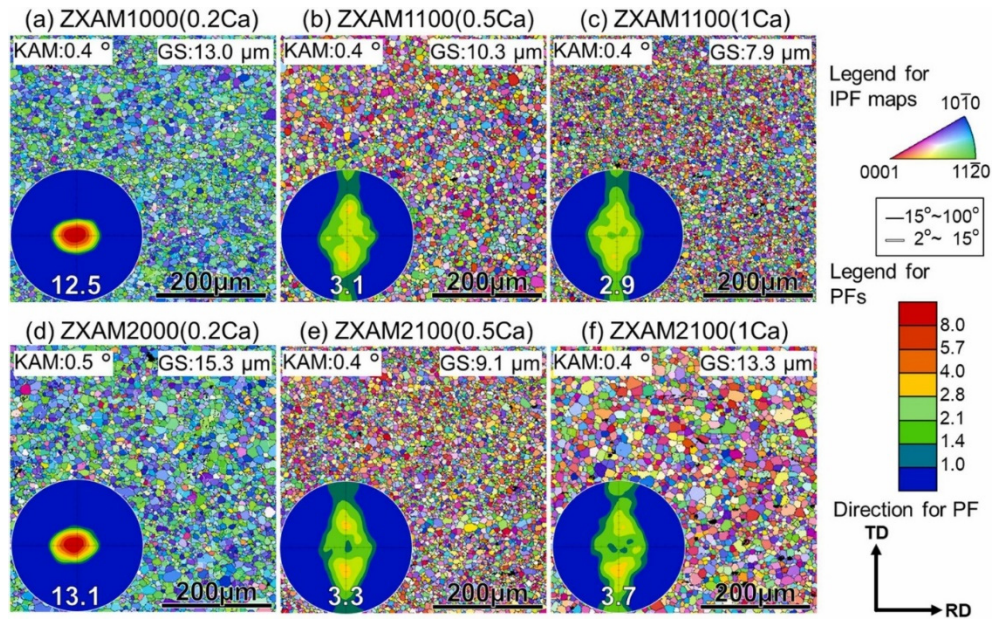


Fig. 4.5 IPF maps and (0001) PFs of solution-treated (a) ZXAM1000 (0.2Ca), (b) ZXAM1100 (0.5Ca), (c) ZXAM1100 (1Ca), (d) ZXAM2000 (0.2Ca), (e) ZXAM2100 (0.5Ca), and (f) ZXAM2100 (1Ca) samples. GS and KAM in each IPF map represent average grain size and Kernel average misorientation, respectively. Maximum intensity of (0001) poles is described in each (0001) PF. Reproduced from [1] under a Creative Commons CC-BY license.

Fig. 4.5 に、溶体化材の逆極点図 (IPF)マップと (0001) 極点図を示す。IPF マップ中の GS および KAM は、それぞれ平均粒径および平均 KAM (Kernel average misorientation) 値を表しており、すべての試料の KAM 値は 0.5° 以下であり、完全再結晶組織であると考えられる。また、極点図中の数値は最大集積度を表す。Ca 添加量の増加とともに結晶粒は微細化する傾向があり、 $0.5 \text{ mass\%Ca}$ 添加合金および ZXAM1100 (1Ca) 合金の平均粒径は $8\sim 10\mu\text{m}$ であった。一方で、ZXAM2100 (1Ca) 合金の結晶粒径はやや粗大であったことから、 $0.5 \text{ mass\%Ca}$ 添加合金と比較して 0.2% 耐力が若干低下したと考えられる。

$0.2 \text{ mass\%Ca}$ 添加合金も結晶粒径は比較的粗大であったが、強い底面集合組織を形成したため、引張特性の面内異方性は小さく、溶体化材でも良好な 0.2% 耐力を示した。一方で、底面集合組織の形成により底面すべりが生じにくくなり、エリクセン値は $\sim 3 \text{ mm}$ と低い値を示したと考えられる。

$0.5 \text{ mass\%}$ 以上の Ca を添加すると、(0001) 面が TD に大きく傾斜した集合組織を形成し、最大集積度も $3\sim 4 \text{ m.r.d.}$ まで減少した。このため、 $0.5 \text{ mass\%Ca}$ 添加合金は、TD の 0.2% 耐力が低かったものの、優れた破断伸びとエリクセン値を示したと考えられる。

Fig. 4.6 に (a) ZXAM2000 (0.2Ca)、(b) ZXAM2100 (0.5Ca)、(c) ZAM1100 (1Ca) および (d) ZXAM2100 (1Ca) 合金溶体化材の反射電子 (BSE) 像と EDS 元素マップを示す。を Fig. 4.6 (a~d) に示す。赤矢印で示すように、ZXAM2000 (0.2Ca) および ZXAM2100 (0.5Ca) 合金には MgCaSi 相と考えられる金属間化合物が形成しており、RD に配列していた。 $1 \text{ mass\%}$ の Ca 添加後でも MgCaSi 相は形成していたが、Ca および Zn リッチな金属間化合物量が顕著に増加した。既報の Mg-Zn-Ca 合金では、Ca 添加量が $0.1 \text{ mass\%}$ 程度であっても底面集合組織が解消されることが報告されている[6]ものの、Fig. 4.6 に示したように、本研究で検討した合金では、不純物元素である Si と Ca からなる金属間化合物が形成しており、集合組織形成に必要な Ca が母相や結晶粒界に十分固溶もしくは偏析しなかったと考えられる。このため、本研究の $0.2 \text{ mass\%Ca}$ 添加合金は、強い底面集合組織を形成したと考えられる。また、 $1 \text{ mass\%Ca}$ 添加合金は粗大な金属間化合物を多く形成したため、(0001) 面が TD に傾斜した集合組織にも関わらず、エリクセン値が $\sim 6 \text{ mm}$ に減少したと考えられる。

Fig. 4.7 に (a) ZXAM2100 (0.5Ca)、(b) ZAM1100 (1Ca)、(c) ZXAM2100 (1Ca) 合金溶体化材の高倍率 BSE 像および (d~f) EDS 元素マップを示す。赤い矩形領域は EDS 元素マップを取得した位置を示す。赤矢印で示すように、ZXAM1100 (1Ca) 合金には直径約 $1 \mu\text{m}$ の Ca リッチな金属間化合物が多く形成していた。これは、 Mg_2Ca 相と考えられる。一方で、ZXAM2100 (0.5Ca) および ZXAM2100 (1Ca) 合金には微細な金属間化合物が認められなかった。

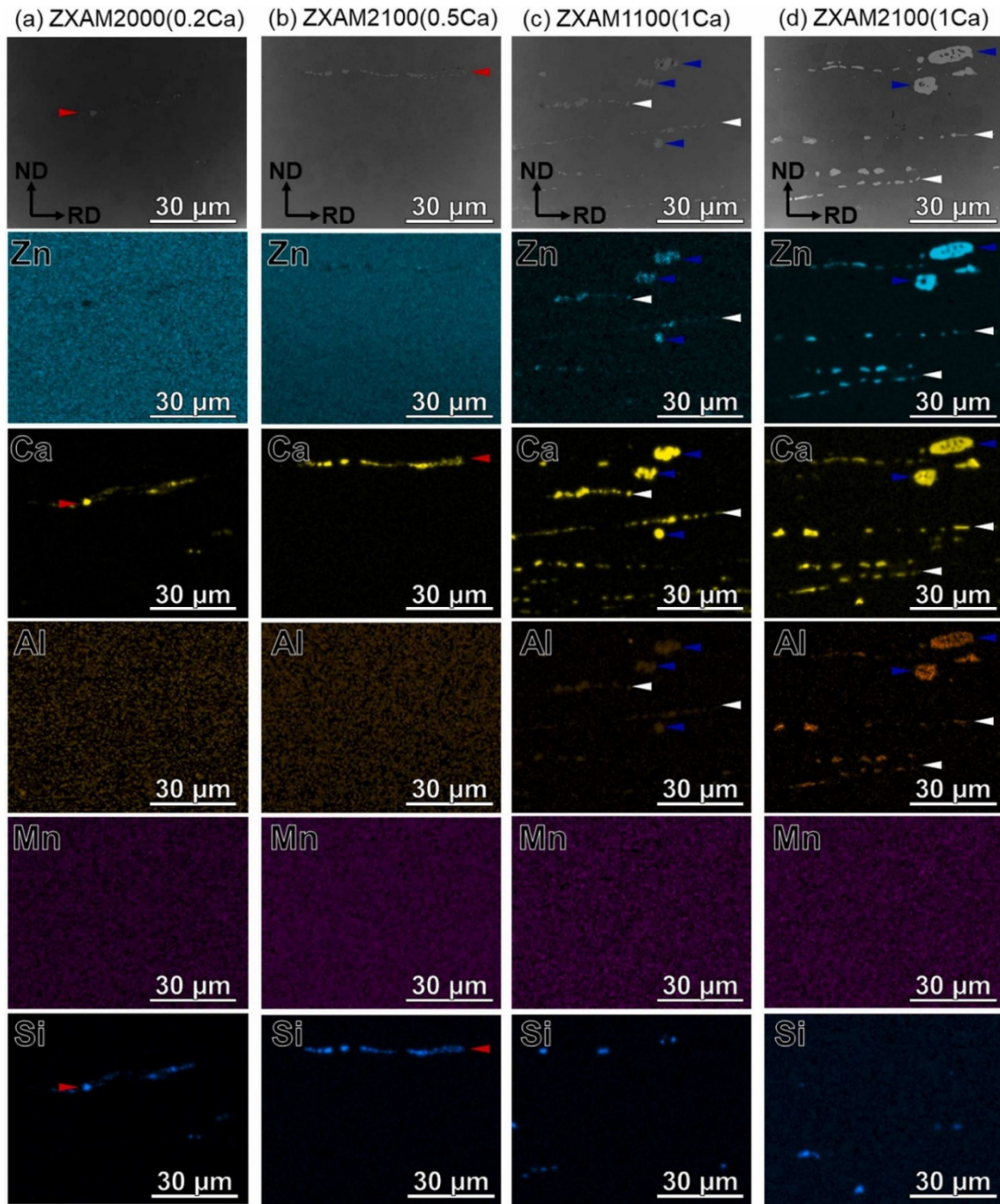


Fig. 4.6 BSE images and EDS elemental maps for Zn, Ca, Al, Mn, and Si obtained from solution-treated (a) ZXAM2000 (0.2Ca), (b) ZXAM2100 (0.5Ca), (c) ZXAM1100 (1Ca), and (d) ZXAM2100 (1Ca) samples. Reproduced from [1] under a Creative Commons CC-BY license.

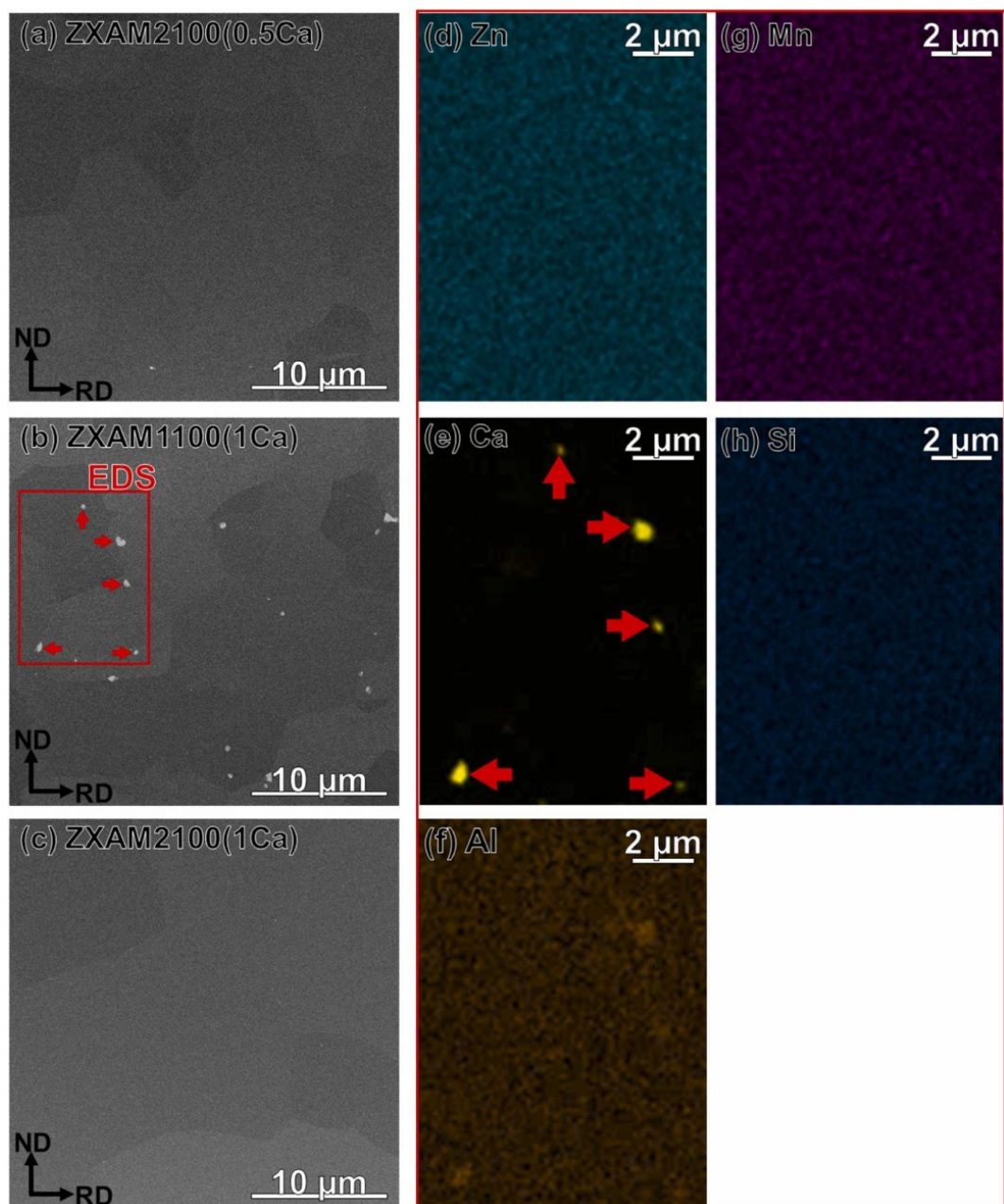


Fig. 4.7 Magnified BSE images of solution-treated (a) ZXAM2100 (0.5Ca), (b) ZXAM1100 (1Ca), and (c) ZXAM2100 (1Ca) samples. EDS elemental maps obtained from red rectangle in Fig. 4.8 (b) are shown in Fig. 4.7 (d~h). Reproduced from [1] under a Creative Commons CC-BY license.

Fig. 4.8 に (a) ZXAM1100 (0.5Ca) および (b) ZXAM1100 (1Ca) 合金時効材の $[10\bar{1}0]$ 方向から得られた TEM 明視野像と制限視野回折図形を示す。明視野像には (0001) 面に沿う微細なコントラストがあり、制限視野回折図形には赤矢印で示すように、 $[0002]$ 方向に沿うストリークが観察されることから、本研究の時効硬化は G.P.ゾーンにより生じたことからわかる [5]。

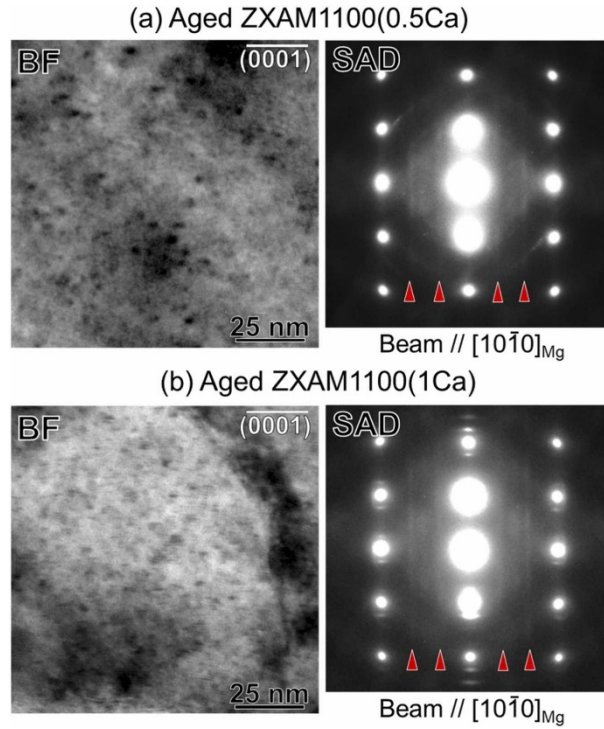


Fig. 4.8 Bright-field (BF) TEM images and selected area diffraction (SAD) patterns of aged (a) ZXAM1100 (0.5Ca) and (b) ZXAM1100 (1Ca) samples. Reproduced from [1] under a Creative Commons CC-BY license.

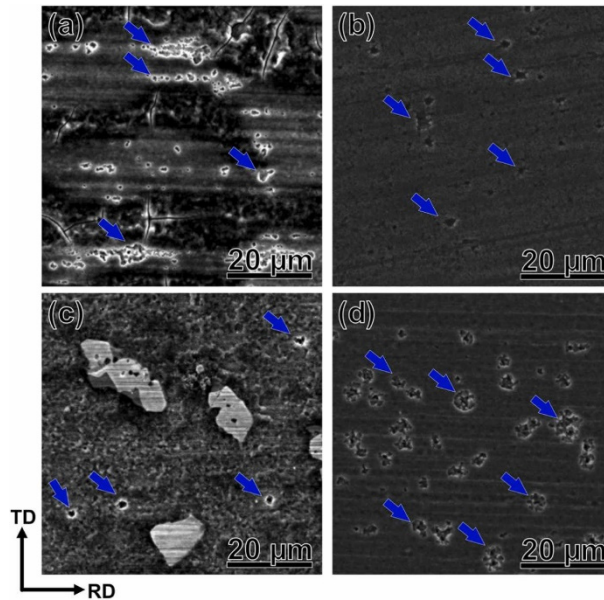


Fig. 4.9 Secondary electron SEM images of solution-treated (a) ZXAM2000 (0.2Ca), (b) ZXAM2100 (0.5Ca), (c) ZXAM2100 (1Ca), and (d) aged ZXAM2100 (0.5Ca) samples after 1-hour immersion test. Blue arrows indicate corrosion pits. Reproduced from [1] under a Creative Commons CC-BY license.

Fig. 4.9 に (a) ZXAM2000 (0.2Ca) 合金溶体化材、(b) ZXAM2100 (0.5Ca) 合金溶体化材、(c) ZXAM2100 (1Ca) 合金溶体化材、および(d) ZXAM2100 (0.5Ca)合金時効材の 1 時間 NaCl 溶液浸漬後の SEM 像を示す。青矢印で示すように、すべての試料にて腐食ピットが観察された。ZXAM2000 (0.2Ca) 合金の腐食ピットは他の試料よりも大きく、腐食が促進されたことを示唆する。また、ZXAM2100 (0.5Ca) 合金の腐食ピットは高密度に形成しており、G.P.ゾーンによって腐食が促進されたことを示唆する。

Fig. 4.10 に (a) ZXAM2000 (0.2Ca) 合金溶体化材、(b) ZXAM2100 (0.5Ca) 合金溶体化材、(c) ZXAM2100 (1Ca) 合金溶体化材、および(d) ZXAM2100 (0.5Ca) 合金時効材の 12 時間 NaCl 溶液浸漬後の高倍率 SEM 像を示す。全てに試料にて、針状の腐食生成物が観察された。0.5 mass%以上の Ca を含む場合、腐食生成物は緻密であったが、ZXAM2000 (0.2Ca) と ZXAM2100 (1Ca) 合金溶体化材では、腐食生成物の分布はまばらであった。特に、ZXAM2000 (0.2Ca) 合金溶体化材は、すべての試料の中で最も粗い腐食生成物の分布を示した。この緻密な腐食生成物の形成が、0.5 mass%Ca 添加合金の耐食性向上に有効であったと考えられる。

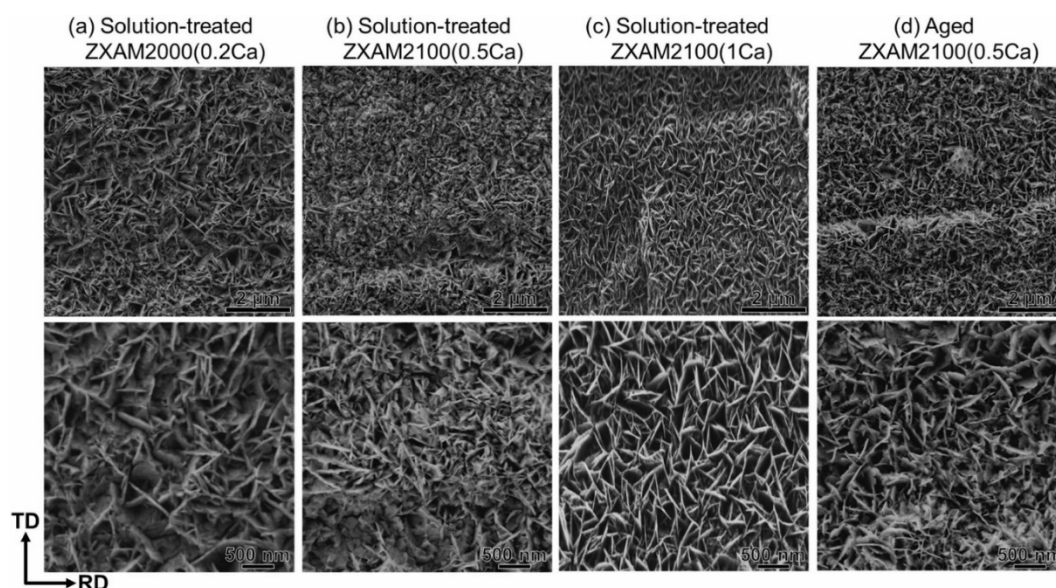


Fig. 4.10 Secondary electron SEM images of solution-treated (a) ZXAM2000 (0.2Ca), (b) ZXAM2100 (0.5Ca), (c) ZXAM2100 (1Ca), and (d) aged ZXAM2100 (0.5Ca) samples after 12-hours immersion test. Reproduced from [1] under a Creative Commons CC-BY license.

4. 結言

低濃度 Mn 添加の時効硬化型 Mg-Zn-Ca-Al-Mn 合金板の室温成形性、引張特性および腐食特性に及ぼす Zn および Ca 添加量の影響を調べ、結晶粒径の微細化、集合組織の制御、G.P.ゾーンの形成、粗大な金属間化合物の形成抑制、腐食生成物の緻密化を満足する合金として Mg-2Zn-0.5Ca-0.2Al-0.2Mn (mass%)合金を見だし、優れた強度特性、成形性および耐食性を同時発現に成功した。

【参考文献】

- [1] K. Kikuchi, T. Nakata, Z.H. Li, T.T. Sasaki, Y. Miyashita, S. Kamado, Strategic approach to simultaneously enhance strength, formability, and corrosion-resistance synergy of age-hardenable Mg-Zn-Ca-Al-Mn alloy sheet with low Mn content via optimizing Zn and Ca contents, *J. Alloys Compd.*, 1027 (2025) 180504.
- [2] T. Nakata, C. Xu, S. Kamado, Improving tensile properties of a room-temperature formable and heat-treatable Mg-6Zn-0.2Ca (wt.%) alloy sheet via micro-alloying of Al and Mn, *Mater. Sci. Eng.: A*, 772 (2020) 138690.
- [3] X. Huang, M. Bian, I. Nakatsugawa, Y. Chino, M. Sato, K. Yamazaki, F. Kido, H. Ueda, M. Inoue, Simultaneously achieving excellent mechanical properties and high thermal conductivity in a high Mn-containing Mg-Zn-Ca-Al-Mn sheet alloy, *J. Alloys Compd.*, 887 (2021) 161394.
- [4] B.Y. Wang, M.X. Li, Y.J. Li, Y.F. Wang, Y. Gao, H.Y. Wang, Effect of Al/Mn ratio on corrosion behavior of lean Mg-Zn-Ca-Al-Mn alloy processed by twin-roll casting, *Corros. Sci.*, 212 (2023) 110938.
- [5] K. Oh-ishi, R. Watanabe, C.L. Mendis, K. Hono, Age-hardening response of Mg-0.3 at.%Ca alloys with different Zn contents, *Mater. Sci. Eng.: A*, 526 (2009) 177–184.
- [6] T. Nakata, T. Hama, K. Sugiya, S. Kamado, Understanding room-temperature deformation behavior in a dilute Mg-1.52Zn-0.09Ca (mass%) alloy sheet with weak basal texture, *Mater. Sci. Eng.: A*, 852 (2022) 143638.

III. 総括と今後の展望

【総括と今後の展望】

本研究では、塗装焼付硬化型マグネシウム合金に特有の組織因子である G.P.ゾーンが成形性や強度に及ぼす影響を詳細に明らかにするための研究と、更に優れた成形性や強度の発現の可能性について検討を行った。その結果得られた知見は次の通りである。

1) 優れた成形性を発現させるための指針

優れた成形性を発現させる上で重要な点は、マグネシウム母相の底面 ((0002)面) の ND 方向への強い配向を避けることである。特に、底面を ND 方向から全方向に傾斜させることが、力学的な異方性を低減する上で重要である。また、少なくとも本研究で試験を行った室温から 200 °C の温度範囲であれば、この点は、温度に関わらず重要といえる。

加えて、温間成形を行う場合は、時効処理によって G.P.ゾーンを分散させた T6 処理材を成形加工すると、溶体化処理材を上回る優れた成形性の発現が期待でき、成形温度を低下させることができる。これは、G.P.ゾーンの分散が成形加工中に非底面転位の活動を活性化させることに起因するものである。

2) 大きな塗装焼付硬化量を発現させるための微細組織形態

大きな塗装焼付硬化量を発現させるには、予ひずみ導入時に形成した転位に複数の溶質元素が偏析し、かつ複数の元素よりなるナノクラスタが母相中に高い数密度で分散した組織を形成する必要がある。このような組織を形成することができるのは、G.P.ゾーンの析出により強化される Mg-Ca-X (X = Al, Zn) 系の希薄合金である。

3) 高強度高成形性合金の開発例

詳細な合金探索を行った結果見出された Mg-2Zn-0.5Ca-0.2Al-0.2Mn 合金は、優れた強度特性、成形性および耐食性を発現する。

上述の材料設計指針をもとに開発された合金群は、マグネシウム合金板材の中でも最高クラスの特性を有する。このように商用合金に比べて優れた特性を発現させることに成功したとはいえ、ユーザーがマグネシウム合金をより魅力的に感じるようになるためには、解決すべき課題が山積している。マグネシウム合金の構造材料としての用途が広がるには、アルミニウム合金と同様に製造やリサイクルができるマグネシウム合金が開発する必要があると思われる。

謝辭

【謝辞】

本研究は、軽金属奨学会 課題研究（ナノ析出制御による高性能マグネシウム展伸合金の開発）の支援を受け、実施されたものです。

本研究は、物質・材料研究機構（現 南京工業大学）Luo Xuan 氏、物質・材料研究機構（現 Northwestern University）Li Zehao 氏、長岡技術科学大学 菊池海斗氏、Volkswagen AG David Klaumünzer 氏と共同で行ったものです。

また、国立研究開発法人物質・材料研究機構 宝野和博博士、長岡技術科学大学 鎌土重晴教授からは、有益なご助言を頂きました。

以上の方々に、感謝の意を表します。