

# 初期組織制御を巧みに利用したマルチモーダル組織制御による 高強度・高靱性 Mg 合金の材料設計指針の確立

熊本大学 工学部材料・応用化学科 物質材料工学教育専攻  
助教 井上 晋一  
(2020 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2020038-C2)

キーワード：マグネシウム合金，マルチモーダル，機械的性質，破壊靱性

## 1. 研究の目的と背景

マグネシウム合金 (Mg 合金) はその軽量性から輸送機器等の構造材料としての利用が古くから期待されているが、(1) 双晶変形発生による強度不足、(2) hcp 構造に由来する難加工性、(3) 化学的高活性による低耐食性と易燃性、(4) アルミニウム合金より低い靱性といった克服すべき明確な課題が存在する。そのため、既存の商用 Mg 合金の特性を凌駕する新合金の開発が望まれている。このような状況の中、Zn と Y を極少量添加した新規 Mg-Zn-Y 急速凝固粉末冶金合金／铸造押出合金が開発され、高い強度を有することから注目されている。これら Mg-Zn-希土類(RE) 合金の優れた機械的性質の発現には、 $\alpha$ -Mg 母相中に晶出ないし析出する長周期積層 (LPSO) 構造相が強化相として大きな役割を果たしていることが明らかになりつつあり、LPSO 型 Mg 合金という新たな合金系が学界のみならず産業界でも知られている。急速凝固粉末冶金法で作製された LPSO 型 Mg-Zn-Y 合金は、500 MPa を超える高強度と組織均質化による高耐食性を示すことから、航空機部材としての適用に期待が持たれている。

Al 合金に代わり、航空機の構造材料に Mg 合金を適用する場合、強度だけでなく、安全性・信頼性を担保する必要がある。しかしながら、材料中のき裂進展に対する抵抗力である破壊靱性値において、Mg 合金は、Al 合金のおよそ半分程度であり、高強度 LPSO 型 Mg-Zn-Y 合金においても破壊靱性特性は一般的な Mg 合金とほとんど変わらない。そのため、LPSO 型 Mg-Zn-Y 合金を航空機の構造材料として適用するためには、さらなる破壊靱性特性の向上が必要である。破壊靱性を向上させるためには、(1) 強度と延性を同時に向上させること、(2) 高い加工硬化能を発現させることが重要となってくる。近年、材料にマルチモーダル組織を形成させた材料において、高強度と高延性の両立を果たすことができるため注目を集めている。このマルチモーダル組織は、延性を担う粗大粒や強度を担う微細粒・析出物が混在した不均一性を有する組織である。最近の研究において、急速凝固粉末冶金法で作製された LPSO 型 Mg-Zn-Y 合金は、塑性加工前に熱処理を施すことで、 $K_{IC}$  値 15-20 MPa m<sup>1/2</sup> と高い破壊靱性値を示すことが明らかとなった [1]。従来のナノサイズの結晶粒のみで構成された LPSO 型 Mg-Zn-Y 合金急速凝固成形材と異なり、押出前熱処理を施した LPSO 型 Mg-Zn-Y 合金急速凝固

化成材は、繊維状に伸長した加工粒、粗大な再結晶粒、微細な再結晶粒、LPSO 相が混在した 2 相 3 領域のマルチモーダル組織を形成しており、マルチモーダル組織形成が材料の強靱化に重要であることが明らかになりつつある。

また、急冷法を用いない LPSO 型 Mg-Zn-Y 铸造合金押出材においても、2 相 3 領域のマルチモーダル組織が形成することが報告されているが、LPSO 型 Mg-Zn-Y 铸造合金押出材の破壊靱性値  $K_Q$  は 10-12 MPa m<sup>1/2</sup> 程度である。LPSO 型 Mg-Zn-Y 铸造合金押出材のマルチモーダル組織の形成は、LPSO 相の分散度や結晶粒径などの初期組織に影響を受けると考えられている。そこで、本研究では、高強度・高靱性 LPSO 型 Mg-Zn-Y 铸造合金押出材設計指針の確立を目的とし、Al や Yb といった合金元素の添加、押出加工前の熱処理といった初期組織制御と押出加工条件が機械的性質、破壊靱性およびマルチモーダル組織形成に及ぼす影響を調査した。

## 2. 実験方法

試料となる Mg 合金は、Mg-1Zn-2Y-0.1Yb, Mg-1Zn-2Y-0.3Al, Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb (at.%) の組成を高周波誘導溶解炉によって、原料をカーボン坩堝内で溶解させて、Ar 雰囲気中で鉄製鑄型に鑄造した。押出前の熱処理は、溶体化処理 773 K x 12 h, 時効処理 573 K x 5, 12, 24, 48, 72 h の条件で実施した。

鑄造ビレットを旋盤で  $\phi 29$  mm x 70 mm に加工したのち、押出比 10:1、押出温度 623 K、ラム速度 1.5, 2.0, 2.5, 4.0, 4.5, 5.5, 6.0 mm s<sup>-1</sup> で押出加工を施し、鑄造合金押出材を作製した。機械的特性を調査するために、ひずみ速度  $5 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup> で室温引張試験を行った。また、破壊靱性試験を 1CT (試験片幅  $W = 50$  mm) 試験片の 1/6 のサイズの試験片を用いた。予き裂導入後の開口試験は、試験速度 0.55 MPa m<sup>-1/2</sup> で行った。Mg-Zn-Y 系合金の組織観察に光学顕微鏡、SEM、EBSD、TEM、HAADF-STEM/EDS を用いた。

## 3. 結果

押出比 10、押出温度 623 K、ラム速度 2.5 mm s<sup>-1</sup> の条件で押出加工を施した LPSO 型 Mg-1Zn-2Y 铸造合金押出材は、0.2%耐力 330 MPa、伸び 6% である [2]。押出加工によって、 $\alpha$ -Mg 相の微細な再結晶粒領域、繊維状の加工粒領

域と繊維状の LPSO 相領域のマルチモーダル組織で形成されている。ここでは、Al や Yb 添加、押出条件、熱処理が LPSO 型 Mg-1Zn-2Y 合金の機械的性質やマルチモーダル組織形成の影響を調査した。

### 3-1 Al 添加の影響

図 1 に LPSO 型 Mg-1Zn-2Y に Al を 0.3 at% 添加した合金鍛造まま材の組織を示す。鍛造材の  $\alpha$ -Mg 相の結晶粒径は、200-700  $\mu\text{m}$  程度であり、Mg-1Zn-2Y 合金鍛造材の結晶粒径 50-400  $\mu\text{m}$  よりも粗大化した結晶粒が観察された。

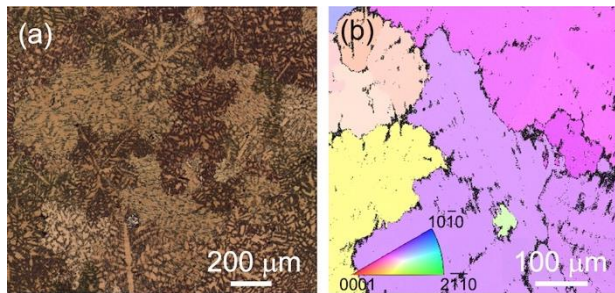


図 1 Mg-1Zn-2Y-0.3Al 合金鍛造まま材の組織 (a) 光学顕微鏡写真, (b) IPF map

LPSO 型 Mg-1Zn-2Y-0.3Al 合金押出材の機械的性質は、0.2%耐力 335 MPa、伸び 7%を示した。破壊靱性値  $K_Q$  は、10.9  $\text{MPa m}^{-1/2}$  を示した。この破壊靱性値は、Mg-Zn-Y 合金押出材と同程度であった。Al を 0.3 at% 添加しても Mg-1Zn-2Y 合金への機械的性質に大きな影響を及ぼさなかった。図 2 に Mg-1Zn-2Y-0.3Al 合金押出材の組織を示す。Al を添加しても  $\alpha$ -Mg 相の微細な動的再結晶粒領域、繊維状加工粒領域と繊維状の LPSO 相が観察された。 $\alpha$ -Mg 相では、動的再結晶粒領域の体積分率 31%であり、Mg-1Zn-2Y 合金押出材よりも動的再結晶が抑制された。動的再結晶粒径は 2.9  $\mu\text{m}$  程度であり Mg-1Zn-2Y 合金押出材と同程度であった。

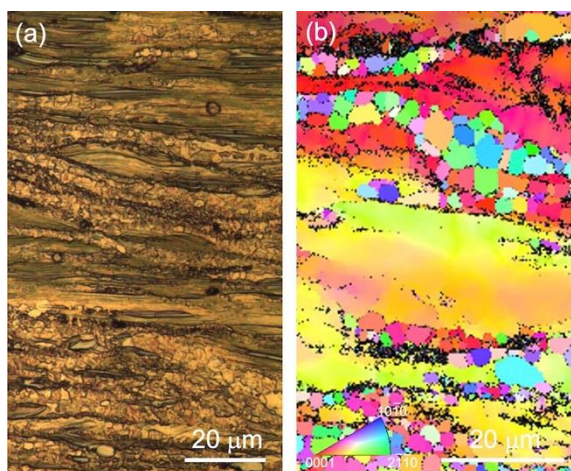


図 2 Mg-1Zn-2Y-0.3Al 合金鍛造押出材の組織 (a) 光学顕微鏡写真, (b) IPF map

### 3-2 Yb 添加の影響

図 3 に LPSO 型 Mg-1Zn-2Y に Yb を 0.1 at% 添加した合金鍛造まま材の組織を示す。鍛造材の  $\alpha$ -Mg 相の結晶粒径は、40-300  $\mu\text{m}$  であり、Mg-1Zn-2Y 合金や Mg-1Zn-2Y-0.3Al 合金鍛造材とよりも微細化していた。

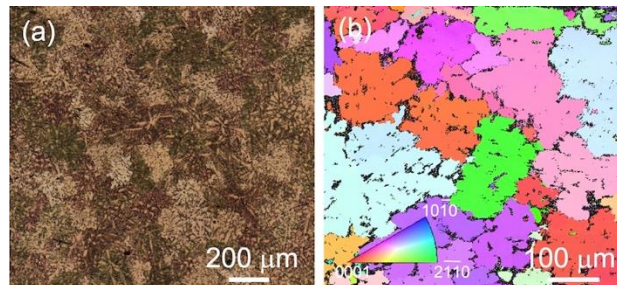


図 3 Mg-1Zn-2Y-0.1Yb 合金鍛造まま材の組織 (a) 光学顕微鏡写真, (b) IPF map

Mg-1Zn-2Y-0.1Yb 合金押出材の機械的性質は、0.2%耐力 270 MPa、伸び 11%を示した。Yb を添加することで、0.2%耐力が著しく低下した。破壊靱性値  $K_Q$  は、9.1  $\text{MPa m}^{-1/2}$  を示した。図 4 に Mg-1Zn-2Y-0.1Yb 押出材の組織を示す。微細な動的再結晶粒領域の体積分率 50%と、Mg-1Zn-2Y や Mg-1Zn-2Y-0.3Al 合金押出材より増加していることが観察された。また、動的再結晶が促進されたことにより、繊維状加工粒領域の面積分率が減少していた。動的再結晶粒の結晶粒径は、4.0  $\mu\text{m}$  と Mg-1Zn-2Y や Mg-1Zn-2Y-0.3Al 合金押出材よりも粗大化していた。そのため、降伏強度の減少は、ランダム配向した粗大な動的再結晶粒領域が増加したため、0.2%耐力が減少したと考えられる。

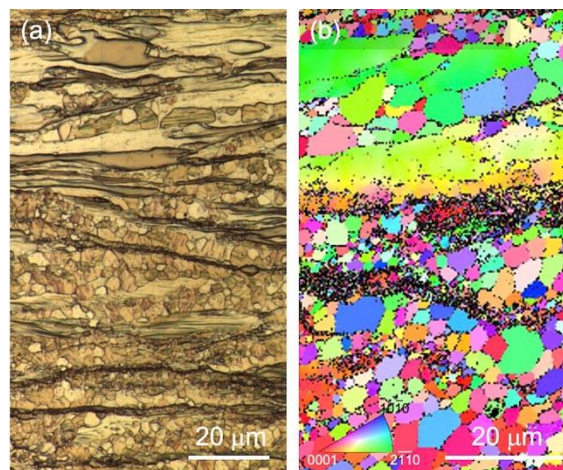


図 4 Mg-1Zn-2Y-0.1Yb 合金鍛造押出材の組織 (a) 光学顕微鏡写真, (b) IPF map

### 3-3 Al-Yb 複合添加の影響

Al と Yb を複合添加することで、LPSO 型 Mg-Zn-Y 合金の機械的性質及びマルチモーダル組織形成に及ぼす影響を調査した。

図 5 に Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金鍛造まま材の組織を示す。鍛造材の  $\alpha$ -Mg 相の結晶粒径は、50-400  $\mu\text{m}$  であ

り、Mg-1Zn-2Y-0.3Al 合金鋳造材とよりも微細になったが、Mg-1Zn-2Y-0.1Yb 合金よりも粗大な結晶粒が形成した。Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材の機械的性質は、0.2%耐力 340 MPa、伸び 8%を示した。Yb 添加によって、低下した 0.2%耐力が、Al と複合添加することで Mg-1Zn-2Y と Mg-1Zn-2Y-0.3Al 合金押出材と同程度となるまで回復した。破壊靱性値  $K_{IQ}$  は、 $12.1 \text{ MPa m}^{-1/2}$  を示した。

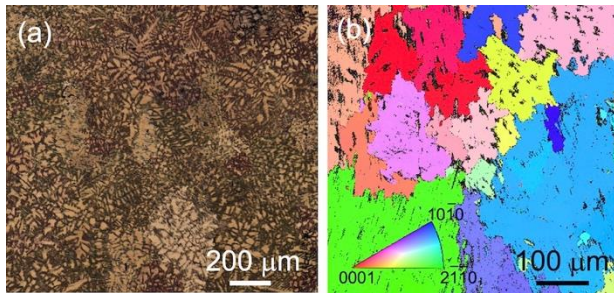


図 5 Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金鋳造まま材の組織 (a) 光学顕微鏡写真, (b) IPF map

図 6 に Mg-1Zn-2Y-0.1Yb 押出材の組織を示す。微細な動的再結晶粒領域の体積分率 38%と、Mg-1Zn-2Y-0.3Al 合金押出材と同程度の微細な動的再結晶粒領域が形成されていた。

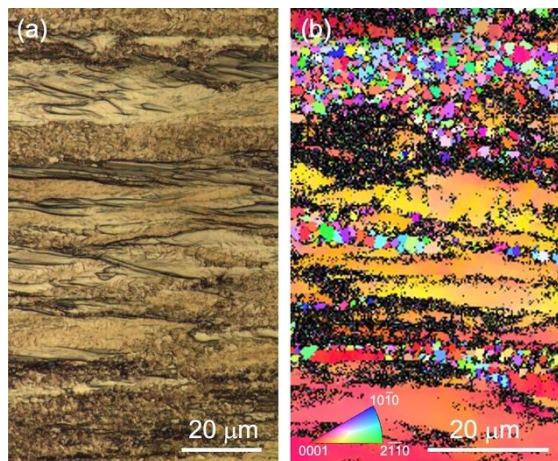


図 6 Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金鋳造押出材の組織 (a) 光学顕微鏡写真, (b) IPF map

表 1 に Mg-1Zn-2Y、Mg-1Zn-2Y-0.3Al、Mg-1Zn-2Y-0.1Yb、Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材のそれぞれの面積分率と動的再結晶粒径をまとめたものを示す。Yb 添加によって動的再結晶粒は促進された。しかしながら、Al と複合添加することで、その動的再結晶粒促進効果が抑制された。また、Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材の動的再結晶粒の結晶粒径は、 $1.9 \mu\text{m}$  と他の押出材と比べて微細化した。図 7 および図 8 に Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材の動的再結晶粒の TEM および HAADF-STEM 観察結果を示す。図 7 の動的再結晶粒領域では、結晶粒界に化合物が形成していた。EDS の測定結果からこの動的再結晶の粒界に存在する化合物は、Al-Yb で構成されたもので

あることが、わかった。図 8 の動的再結晶粒領域では、結晶粒界には、Zn、Y、Al、Yb といった合金元素が濃化していた。

表 1 各合金押出材の体積分率と動的再結晶粒径。

押出比 10, 押出温度 623 K, ラム速度  $2.5 \text{ mm s}^{-1}$

Alloy	Volume fraction, $V_f$ (%)				$d_{\text{DRX}}$ ( $\mu\text{m}$ )
	DRX region	Worked region	LPSO phase	compound	
Mg-1Zn-2Y [2]	45	29	26	0	2.8
Mg-1Zn-2Y-0.3Al	33	42	25	0	2.9
Mg-1Zn-2Y-0.1Yb	50	24	26	0	4.0
Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb	38	34	26	2	1.4

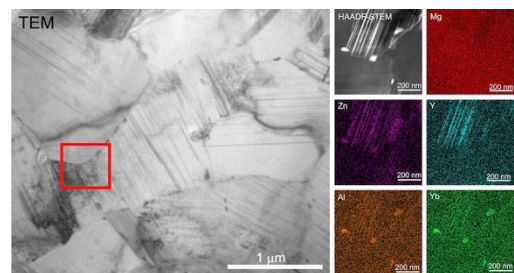


図 7 Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金鋳造押出材の動的再結晶粒界の微細な化合物

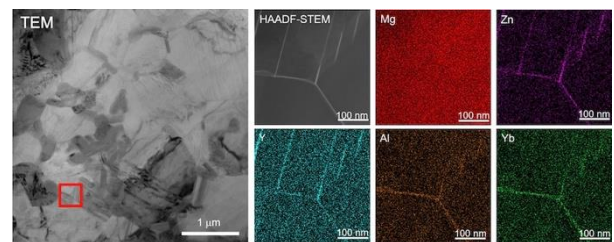


図 8 Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金鋳造押出材の動的再結晶粒界の合金元素の濃化

### 3-4 熱処理の影響

LPSO 相型 Mg 合金は、熱処理によって LPSO 相の形態を制御できることが知られている。そこで、押出加工前の熱処理が、マルチモーダル組織に及ぼす影響を調査した。

図 9 は、押出加工前に  $793 \text{ K} \times 2 \text{ h}$  の溶体化処理と  $593 \text{ K} \times 5-72 \text{ h}$  の時効処理を施した Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金の組織を示す。いずれの合金でも LPSO 相と  $\alpha$ -Mg 粒内に白い線状の析出物が観察された。鋳造まま材では、LPSO 相はネットワーク状であったが、溶体化および時効処理を施すことで、板状 LPSO 相となっていた。また、 $\alpha$ -Mg 粒内に形成した白い線状の析出物は、クラスター配列ナノプレート (CANaP) と呼ばれ、積層欠陥上に  $L1_2$  クラスターが配列したものである [3]。これらに押出加工を施した Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材の機械的性質を図 10 に示す。5 h の時効処理を施した Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材が 0.2%耐力 380 MPa、伸び 3.4%

と非常に高い強度を示した。破壊靱性値  $K_Q$  は、 $14.8 \text{ MPa m}^{-1/2}$  を示した。また、他の時効処理押出材も 0.2%耐力が 350-362 MPa と時効処理を施していない Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材よりも高い降伏強度を示した。

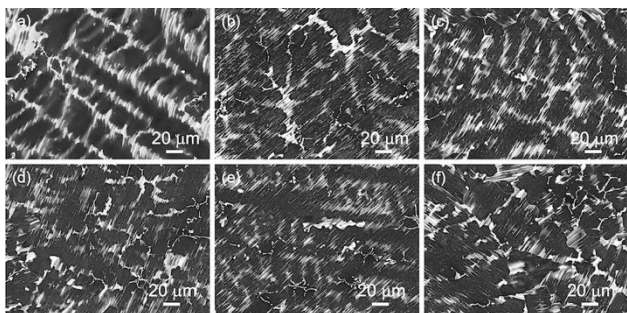


図 9 Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金鋳造まま材と時効処理材の組織 (a) as-cast, (b) 593 K x 5 h, (c) 593 K x 12 h, (d) 593 K x 24 h, (e) 593 K x 48 h, (f) 593 K x 72 h

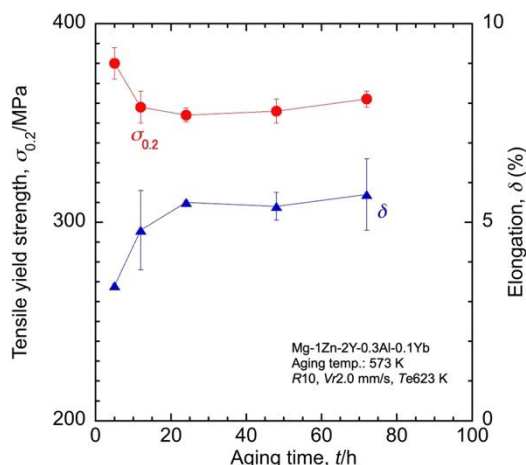


図 10 時効処理時間が Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金時効処理押出材の機械的性質に及ぼす影響

### 3-5 ラム速度の影響

LPSO 型 Mg-Zn-Y 系合金のマルチモーダル組織は押出加工などの塑性加工によって、形成するため、押出加工条件に大きく影響を受ける。そこで、ラム速度が LPSO 型 Mg-Zn-Y 系合金の機械的性質および組織形成に及ぼす影響を調査した。

図 11 にラム速度が Mg-1Zn-2Y-0.3Al、Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb および時効処理を施した Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材の機械的性質に及ぼす影響を示す。比較のために Mg-1Zn-2Y 合金押出材の機械的性質も示す[2]。Mg-1Zn-2Y 合金では、ラム速度に大きく影響を受け、ラム速度  $5.5 \text{ mm s}^{-1}$  で 0.2%耐力 250 MPa を示した。Mg-1Zn-2Y-0.3Al および Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金、時効処理を施した Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材も押出速度の増加に伴い、0.2%耐力が低下したが、Mg-1Zn-2Y 合金押出材よりもラム速度増加による強度の低下は緩やかであった。中でも時効処理を施した Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材は、また、Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金

押出材のラム速度  $6.0 \text{ mm s}^{-1}$  でも、322 MPa と高い 0.2% 耐力を示した。

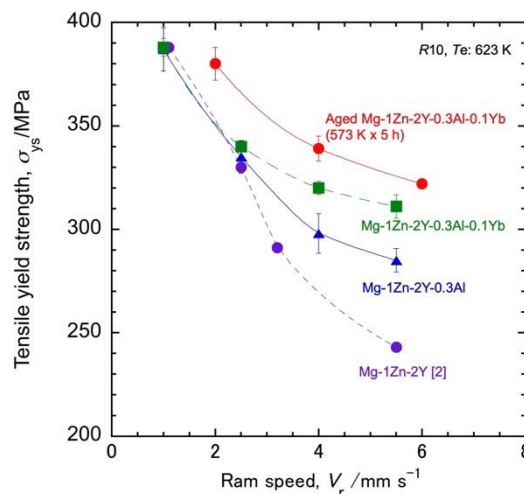


図 11 ラム速度が Mg-1Zn-2Y 系合金押出材の機械的性質に及ぼす影響

図 12 に時効処理を施した Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材の組織を示す。ラム速度の増加に伴い、動的再結晶粒領域の面積分率が増加し、動的再結晶粒が粗大化する傾向を示した。時効処理を施した Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材では、ラム速度が  $6 \text{ mm s}^{-1}$  以上でも結晶粒径が  $2.6 \mu\text{m}$  であり、粗大化が抑制された。時効処理を施した Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材の各領域の体積分率を表 2 にまとめた。動的再結晶と結晶粒の粗大化を抑制とすることは、LPSO 型 Mg-Zn-Y 系合金の高い機械的性質を維持することにとって重要であると考えられる。

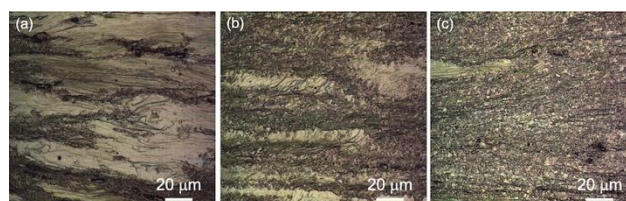


図 12 ラム速度が Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金時効処理押出材の組織に及ぼす影響

表 2 時効処理を施した Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材の体積分率と動的再結晶粒径

Alloy	Ram speed (mm/s)	Volume fraction, $V_i$ (%)				$d_{DRX}$ ( $\mu\text{m}$ )
		DRX region	Worked region	LPSO phase	compound	
Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb (R10, T, 623 K)	2	35	51	14	2	1.4
	4	56	30	14	2	1.8
	6	60	21	14	2	2.7

## 4. 考察

### 4-1 Al-Yb 複合添加が動的再結晶粒に及ぼす影響

Al と Yb を添加することで、動的再結晶粒の粗大化を抑

制し、 $\alpha$ -Mg 相に強いバイモーダル化を発生させる。この効果は、ラム速度を増加させても組織を微細に保ち、強度を高く保つことの要因の一つだと考えられる。これらの動的再結晶粒の粗大化の抑制は、TEM 観察結果から以下の原理が考えられる。TEM 観察結果から $\alpha$ -Mg 相の動的再結晶粒の粒界には Al-Yb 化合物が形成していた。この化合物が動的再結晶の成長を抑制（ピン留め効果）したと考えられる[4]。また、化合物が観察されない粒界でも合金元素の濃化が観察された（図 7）。粒界への合金元素の濃化は、Solute drag 効果によって、動的再結晶粒の粗大化を抑制すると考えられる[5]。これらのピン留め効果と Solute drag 効果の両方からラム速度が増加しても、動的再結晶粒の成長が抑制されたと考えられる。この動的再結晶粒の微細化が押出材の 0.2%耐力の向上に繋がった。

#### 4-2 熱処理が機械的性質と組織に及ぼす影響

熱処理によって、ネットワーク上の LPSO 相が、板状 LPSO 相と CANaP を有する組織に変化した。時効処理を施した Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材では、動的再結晶が抑制したことで、繊維状加工粒の面積率が増加した。繊維状加工粒は、底面が押出方向とほぼ平行な結晶方位を有しているため、強度向上につながった。また、CANaP を有する $\alpha$ -Mg 相の加工粒では、キック変形が発生することが知られている。このキック変形は、強度向上に寄与することが近年明らかとなっている。繊維状加工粒の面積率の増加およびキック変形の発生によって、時効処理を施した Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材は、Mg-1Zn-2Y 合金押出材などよりも高い強度を示したと考えられる。また破壊靱性値  $K_Q$  においても時効処理を施した Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材は、14.8 MPa m<sup>-1/2</sup> と他の押出材よりも高い値を示した。時効処理を施した Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材では、強化相である繊維状 LPSO 相の体積分率が他の押出材よりも 10%程度減少しているにも関わらず高い  $K_Q$  値を示した。一方で $\alpha$ -Mg 相の繊維状加工粒の体積分率は、他の押出材と比較して、20-38%増加していた。図 13 に繊維状加工粒領域の体積分率と破壊靱性  $K_Q$  の関係を示す。繊維状加工粒の体積分率が増加するに伴い、破壊靱性値が増加していることが示された。このことから、Mg 合金の破壊靱性値を向上させるためには、加工粒をある程度増加させたマルチモーダル組織を形成することが重要であると考えられる。

#### 5. 結言

本研究では、Al や Yb といった合金元素の添加、押出加工前の熱処理といった初期組織制御と押出加工条件が LPSO 型 Mg-Zn-Y 合金の機械的性質や破壊靱性に及ぼす影響を調査した。

Al や Yb を添加することで、鋳造まま材の結晶粒径を変化させた。初期組織の結晶粒径が大きければ、動的再結晶粒が抑制された。一方で、鋳造材の結晶粒径が微細に

なると粗大な動的再結晶粒領域の体積分率が増加した。Al と Yb を複合添加すると微細化と粗大化の双方の効果を打ち消し、Mg-1Zn-2Y 合金と同程度の結晶粒径となった。Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材の動的再結晶粒径は、Al-Yb 化合物のピン留め効果と合金元素の粒界の濃化による Solute drag 効果によって微細化した。

熱処理によってネットワーク状の LPSO 相と $\alpha$ -Mg 相で形成された組織を板状 LPSO 相と CANaP を有する組織に変えることで、動的再結晶粒を抑制することができた。これは粗大な LPSO 相が減少したため、PSN による動的再結晶が形成しづらくなったためだと考えられる。これらの初期組織制御によって動的再結晶粒を抑制することで、繊維状加工粒を増加させることで、0.2%耐力 380 MPa、破壊靱性  $K_Q$ 14.8 MPa m<sup>-1/2</sup> の Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材を作製することができた。また、Mg-1Zn-2Y-0.3Al-0.1Yb 合金押出材は、高いラム速度でも強度を 320 MPa 以上を示した。

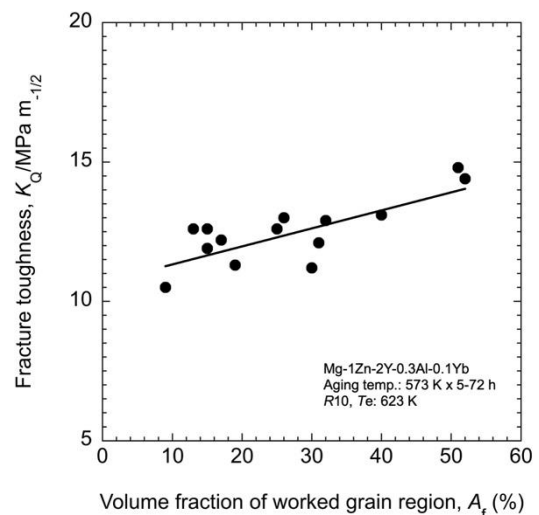


図 13 加工粒領域の体積分率と破壊靱性値の関係

#### 謝 辞

本研究を行うにあたり、公益財団法人天田財団により 2020 年度奨励研究助成（若手研究者枠）AF-2020038-C2 の支援を受けました。心より深く感謝の意を表す

#### 参考文献

- 1) S. Nishimoto, Y. Koguchi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Mater. Sci. Eng. A, 832 (2022) 142348.
- 2) M. Hirano, M. Yamasaki, K. Hagihara, K. Higashida, Y. Kawamura, Mater. Trans., 51 (2010), 1640-1647.
- 3) Y. Kawamura, H. Yamagata, S. Inoue, T. Kiguchi, K. Chattopadhyay, J. Alloys Compd., 939 (2023) 168607
- 4) J. P. Hadorn *et al*, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International (2012).
- 5) T. Al-Samman, X. Li, Mater. Sci. Eng. A, 528 (2011) 3809-3822.