粒界偏析を活用したマグネシウム合金箔の創製と力学･機能特性評価

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　染川　英俊
（2023 年度 一般研究開発助成 AF-2023009-B2）

キーワード：マグネシウム，金属箔，力学特性

１．研究の目的と背景

マグネシウム(Mg)は実用金属材料のなかで最軽量であるため，自動車や鉄道車両をはじめとする移動用部材としての使用が期待されている．加えて，Mg は二価イオンであり，電気容量に優れることから，次世代蓄電材料としても注目されている [1,2]．これらの用途に応じるためには，多様な形状や形態からなる素材を開発，製造することが重要である．しかし，六方晶構造：HCP である Mg は，室温や冷間域における塑性変形能が乏しく，二次加工性が極めて悪い金属である．

Mg を対象とした粒界塑性に関する研究より，結晶粒界近傍では粒界コンパティビリティ作用に由来した非底面転位運動の活性化や [3]，大きな粒界拡散係数に関連した局所的な室温粒界すべりの発現など [4]，結晶粒界が塑性変形機構に大きな影響を及ぼすことがわかってきた．特に，結晶粒界が高密度に内包する微細結晶粒 Mg では，室温であっても 100%以上の破断伸びや [5]，商用アルミニウム(Al)合金に匹敵するエリクセン値を示すことも見出されている [6]．これらの結果は，被加工材の微細組織を制御することで，多種多様な素形材創製の可能性があることを示唆している．

近年，筆者らは結晶粒サイズが 20 μm 程度からなる微細組織を制御した Mg 押出材を使用し，温間圧延加工によって厚さが 35 μm～200 μm の健全な Mg 箔材の創製に成功している [7]．一方，純金属の諸特性を鑑み，実用構造部材の大多数は溶質元素が添加された各種合金である．Mg においても合金化は，底面と非底面の臨界分解せん断応力の違いを低減させる効果だけでなく [8,9]，HCP 金属でよく観察される集合組織弱化の役割や [10]，強度，延性など機械的特性に影響を及ぼす [11,12]．また，室温の塑性変形機構も合金化によって変化し，リチウム元素やマンガン元素の添加は粒界すべりの発現を促進し，二次加工性が向上することでも知られている [13]．しかし，いずれもバルク材を対象とした知見であり，筆者らの知る範囲内では Mg 合金箔材に関する研究や報告事例は見当たらない．特に，箔材は，厚さ方向に対する結晶粒の占有率がわずかであるため，「板厚効果（または寸法効果）」を示すことが多く [14]，工業的かつ学術的観点から箔材の諸特性を把握することは重要である．本研究では，Mg に対する典型的な添加元素を対象とし，合金化にともなう Mg 合金箔材の創製化可否を調査するとともに，力学特性に及ぼす薄板化ならびに溶質元素の影響を理解することを目的とした．

２．実験方法

2・1　箔材の創製

本研究では，希薄二元系 Mg 合金：Mg-0.15at.%X(X = Ca, In, Li, Mn, Sn, Zn)を使用した．二元系合金はいずれも重力鋳造により溶製し，500℃で均質化処理を施した鋳造材を被加工材とした．圧延加工は二工程に分割し，約 300℃の加工温度，10%以下の圧下率にて厚さが 0.3 mm 程度になるまで一次圧延加工を行い，その後，300℃～350℃の温度域で 1%～2%程度の圧下率で二次圧延加工を行い，厚さが約 50 μm からなる合金箔材を創製した．また，板厚効果を検討するため，約 150 μm 厚さの合金箔材も作製した．

2・2　微細組織観察と特性評価

各創製箔材の微細組織を光学顕微鏡(Keyence, VHX)と電子線後方散乱回折法(EBSD, EDAX/TSL)を用いて観察した．観察面は圧延方向に対して平行方向：RD-TD 面と垂直方向：RD-ND 面の二面とした．機械的特性は室温引張試験(Acroedge, Stency)と局所硬度試験により，機能的特性は内部摩擦試験を通じて評価した．引張試験時の初期ひずみ速度は 3×10^{-3} /s とし，引張方向は圧延方向に対して平行および垂直とした．引張試験後の破面は走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL 7000F)によって観察した．局所硬度試験と内部摩擦試験はナノインデンテーション(Bruker, Tribo-indenter)を活用し，前者は押込速度：1 mN/s，最大押込荷重：1 mN にて，後者は付帯する nano-DMA 法を使用し，周波数：0.1～100 Hz とした．計測面はいずれも RD-TD 面とした．なお，Mg を評価対象としたインデンテーション試験では，鋭利な押込圧子を用いた場合，押込中に変形双晶が形成しやすいため [15]，本研究ではコニカル球形圧子を用いた．

厚さが約 150 μm の箔材を対象に，室温引張試験(Instron, 5569 型)と局所硬度試験を行い，Mg 合金箔材の板厚効果を調査した．厚さ 50 μm 箔材と同じく，引張試験の初期ひずみ速度は 3×10^{-3} /s，引張方向は圧延方向に対して平行とした．

３．結果および考察

３・１　創製 Mg 合金箔材の外観と微細組織

図 1 に創製 Mg 合金箔材の外観写真を示す. 左上の挿入写真はマイクロメーターによる断面厚さ計測の結果である. 耳割れや中割れ, たわみなどが極めて少ない健全な箔材であり, 厚さは約 50 μm である. その他の Mg 合金箔材も同様の外観様相と箔厚さからなり, 添加元素に関係なく, 健全な Mg 合金箔材の創製に成功した.

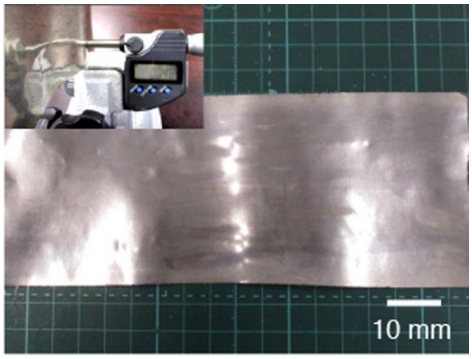


図 1：創製 Mg 合金箔材の外観写真　[図内左上：マイクロメーターによる厚さ計測例]

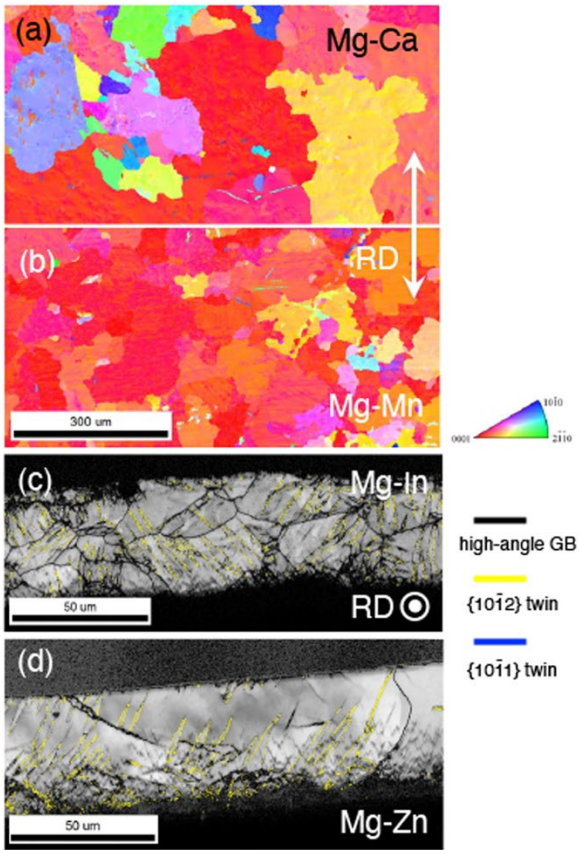


図 2：Mg 合金箔材の微細組織観察例　(a)Mg-Ca 合金, (b)Mg-Mn 合金, (c)Mg-In 合金, (d)Mg-Zn 合金

典型的な微細組織様相を図 2 に示す. 図(a), (b)は RD-TD 面の逆極点図(IPF)画像であり, その色彩が主として赤色を呈することから, 紙面に対して平行に底面が配向している. この底面集合組織は繰り返し圧延加工に起因し,

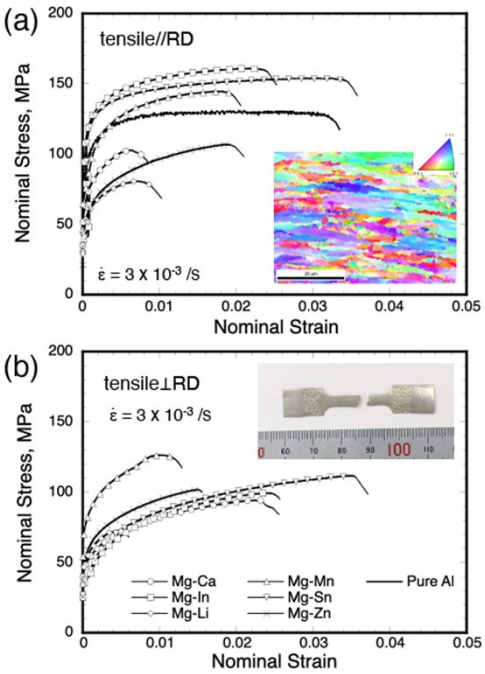


図 3：引張試験によって取得した応力 vs.ひずみ曲線 (a)圧延方向//引張方向, (b)圧延方向⊥引張方向　[図内(a)右下：Al 箔材の IPF 像　(b)右上：引張試験後の外観写真]

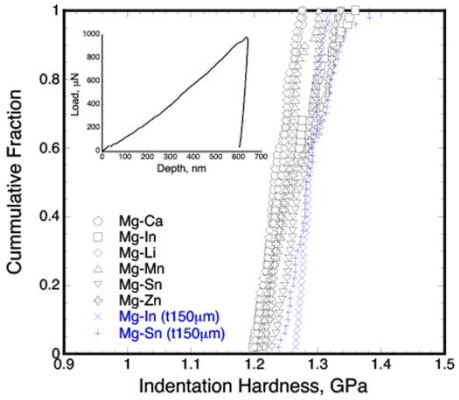


図 4：ナノインデンテーションによって取得した硬度の累積分布　[図内黒字：厚さ 50 μm 箔材　青字：厚さ 150 μm 箔材　左上：典型的な P-h 曲線]

一般的な Mg 合金圧延材で数多く観察される [16]. カルシウム元素や希土類元素の添加は集合組織の弱化を引き起こすことで知られているが, 本研究で創製した希薄 Mg 合金箔材は, いずれも強い底面集合組織を形成することが確認できる. 一方, 結晶粒サイズはいずれも 50 μm を超え, 粗大粒組織からなる. 押出材を被加工材とした Mg 箔材の結晶粒サイズが 12 μm であることを鑑みると [7], 圧延加工前の結晶粒サイズが箔化創製後の結晶粒サイズに影響を及ぼすことがわかる. 図(c), (d)は RD 方向の Image Quality(IQ)像である. EBSD 解析ソフトによって取得した結晶粒界と典型的な双晶タイプの界面を描画するが, 図内黄色線で示すように多数の<c>軸引張双晶の形成が確認できる. また, 粗大粒組織で構成されているにも関わら

ず, いずれの合金箔材も圧延材でよく観察される扁平組織(例えば，図 3(a)内右下図に示す RD-TD 面の Al 箔材 IPF 像)を呈しないことは興味深い.

3・2　創製 Mg 合金箔材の力学特性

室温引張試験から得られた採取方向の異なる応力 vs.ひずみ曲線を図 3 に示す．比較のために，図(a)には市販 Al 箔材(純度 99.9%, 厚さ 50 μm)の引張応答を併記している. 各 Mg 合金箔材に関して, 明瞭な降伏点を識別することは難しいが，降伏後，数%程度で破断に至る．引張試験後の外観写真からも, 平行部でくびれが生じているとは言い難い．他方，塑性応答は試料採取方向および添加元素に影響を受ける傾向にある．特に，引張方向が圧延方向に対して垂直である場合, 破断伸びは大きくなる傾向にある. また, 引張方向と圧延方向に関係なく, 強度は添加元素に依存する．この要因については，3.4 節で検討するが，Mg-Sn 合金箔材の破断伸びは Al 箔材よりも大きく，加えて，強度特性にも優れている.

図 4 は各 Mg 合金箔材に関するナノインデンテーション硬さ累積分布である. 箔材によっては硬度にバラツキを示すが, 主として単調な増加曲線を呈し, 概ね 1.2 GPa～1.4 GPa である．また，溶質元素添加に由来する平均ナノインデンテーション硬度の差異は 0.05 GPa で約 15 MPa の引張強度に相当し，前述の引張試験でみられた強度 vs.溶質元素の違いとは異なる.

図 5 に引張試験後の典型的な SEM 破面を示す. 圧延方向と引張方向に関係することなく, いずれも脆性的な破面形態を呈し，乏しい延性能を裏付けている．この破壊形態は<c>軸引張双晶の含有率の少ない厚さが 50 μm 程度の Mg 箔材の引張試験後破面観察でも確認している [7]．後述するように, 主として板厚方向に対する結晶粒数の乏しさに関連すると思案される.

3・3　創製 Mg 合金箔材の機能特性

Mg は結晶構造に起因し，優れた内部摩擦特性を示すことで有名である [17]. この特性を tanδの値で表すこととし，図 6 に各 Mg 合金箔材の動的周波数と tanδ値の関係を示す．同図には比較のために，同一装置･条件で取得した各種 Mg の内部摩擦特性を併記している [7,18,19]．動的周波数の増大とともに tanδの値は減少するが，添加元素に依存する傾向にあり，本合金箔材のなかでは Mg-In 合金が減衰能に優れている.

Mg の振動減衰機構として，双晶型と転位型の二種類がよく知られている [17,20]．前者は双晶界面の移動に関連する機構であるが, 本研究では試験中の双晶形成を抑制していること, 計測箇所が結晶粒内であり双晶界面近傍ではないことから，ここでは後者の機構に注目する．転位に基づく内部摩擦が減衰能を与える機構である場合，G-L 理論 [21,22]が代表的で, 底面転位が起こりやすい状態であるほど優れた減衰特性を示す．すなわち，転位運動を阻害しない添加濃度の希薄化や高純度化，結晶粒サイズの粗大化，転位密度の過疎化などが減衰能向上の観点から好ましい. これらの知見に基づき，既報値と今回の結果を比較すると，溶質元素の添加量に起因し, 本合金箔材の内部摩擦特性は商用 Mg 合金:AZ31(Mg-3%Al-1%Zn)よりも優れている. 他方，Mg の内部摩擦特性と同等またはそれ以上であることは興味深く，主として結晶粒サイズが考えられる．比較材として挙げる Mg は微細粒組織からなるため [18]，高密度な粒界が転位運動を阻害している.

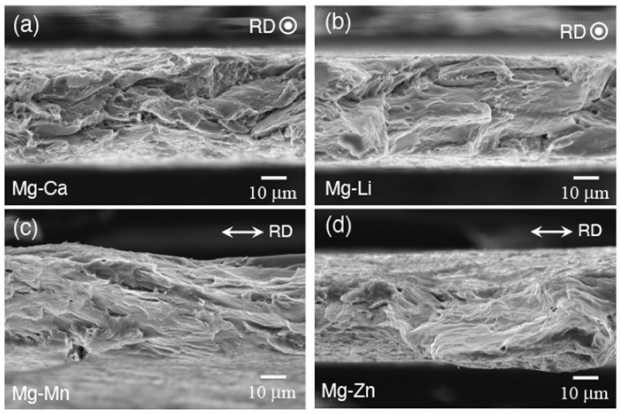


図 5：SEM 破面観察 (a)Mg-Ca 合金, (b)Mg-Li 合金, (c)Mg-Mn 合金, (d)Mg-Zn 合金　[図上段：圧延方向//引張方向, 図下段：圧延方向⊥引張方向]

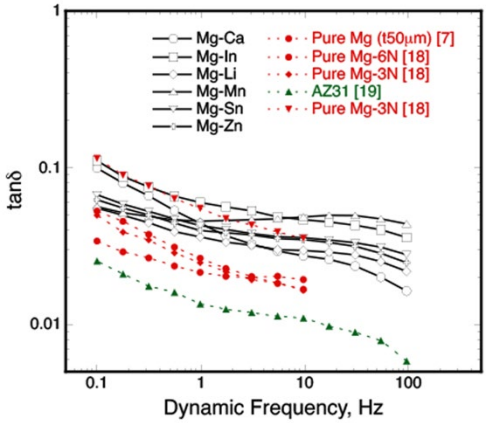


図 6：ナノインデンテーション試験によって取得した動的周波数と tanδ値の関係

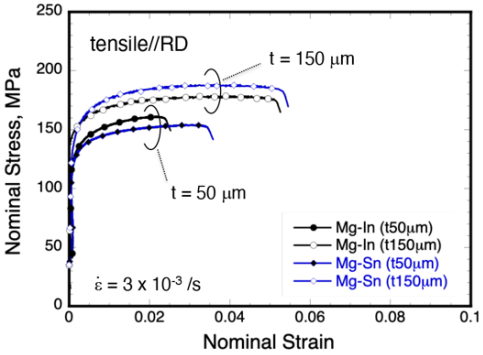


図 7：引張試験によって取得した応力 vs.ひずみ曲線　[図内白色印：150 μm 箔材　黒色印：図 3 の再掲]

3・4　強化機構と板厚効果

溶質元素添加に起因した強化機構として固溶強化：$\Delta\sigma$が知られており，次式で表される[23].

$$\Delta\sigma = \alpha G M \varepsilon^{3/2} C^{1/2} \quad (1)$$

αは定数(= 1/550 [24])，G は剛性率(= 16.6 GPa [25])，M はテーラー因子(= 3.3 [26])，εはミスフィットひずみ，C は濃度である．ミスフィットひずみは，剛性率と原子半径との関数であり，本研究で対象とした溶質元素では 0.1～1.7 の範囲内であることから，式(1)より固溶強化は大きくとも 9 MPa 程度と試算される．なお，ミスフィットひずみの算出には文献 [27]を活用しているが，式などについては紙面の都合上，割愛する．

図 4 と図 5 に示す実験結果と比較すると，局所力学特性を表すナノインデンテーション硬度は，固溶強化の見積もりと類似する．図 5 内左上に典型的な P-h 曲線を示しているが，本試験条件から取得される押込深さは 500～700 nm 程度である．圧子挿入にともなう塑性域の大きさは約 5~10 μm と見積もることができるため，塑性域は結晶粒サイズよりも小さく，硬度は結晶粒内の特性を反映しているといえる．他方，引張強度と固溶強化には大きな乖離がある．IPF 像より Mg 合金箔材は 50 μm 以上の粗大な結晶粒組織からなるが，多数の変形双晶が結晶粒内に存在する．双晶界面は，通常，ひずみ付与にともない成長または消滅がおこる．しかし，箔材のように，結晶粒に対して拘束条件が乏しい場合，双晶界面の twinning-detwinning 挙動が支配的に生じるとは言い難く，結晶粒界と同じく双晶界面は転位運動の阻害因子として作用する．一方で，温間･熱間加工中に，Mg 合金の溶質元素は粒界に偏析しやすいことでも知られている [10,11]．本合金箔材の加工温度が 300℃以上であることから，偏析粒界が更なる強度向上に寄与していることも考えられる．

最後に，箔材の機械的特性で懸念される板厚効果について検討する．図 7 は箔材厚さが 150 μm の引張応力 vs.ひずみ曲線であり，同図には比較のために，厚さ 50 μm 合金箔材の引張応答を再掲している．薄肉化にともない，強度，延性が低減し，他の金属箔材と同じく Mg 合金も板厚効果(または寸法効果ともいう)を示す．この要因は，変形を拘束しにくい自由表面および近傍の結晶粒が増加することや，試料内全域に存在する転位密度が乏しいことなどが指摘されている [28,29]．経験則として，試料厚さが結晶粒サイズに対して 5～10 倍よりも小さい場合，板厚効果が生じやすく，その値が小さくなる，すなわち板厚方向に占める結晶粒の数が少ないほど，強度低減の度合いが大きくなる [14]．本研究で創製した Mg 合金箔材の結晶粒サイズは，試料厚さに関係なく粗大であることから，板厚効果の臨界値よりも十分小さいことがわかる．

材料組織因子だけでなく，試験方法や条件にも関連する可能性もある．引張試験では，試験片の幅と厚さによって応力状態が多軸または単軸に変化し，強度に影響を及ぼす．他方，図 4 に示すように，多軸応力場を形成するナノインデンテーション法によって取得された厚さ 150 μm 合金箔材（例えば，Mg-In 合金や Mg-Sn 合金）の平均硬度は 1.29 GPa，1.41 GPa であり，厚さ 50 μm 合金箔材の結果と比較すると，その違いが小さく，板厚効果を確認することが難しい．以上のことから，箔材の特性は多様な評価法により取得，検討することが重要である．

4．まとめ

希薄二元系合金を対象に，箔材創製化の可否，力学特性に及ぼす薄板化ならびに添加元素の影響を調査した結果，以下の知見が得られた．

- 添加元素に関係なく，耳割れなどがない健全な厚さ：50 μm 程度からなる Mg 合金箔材創製に成功した．
- 微細組織観察の結果，50 μm を超える粗大な結晶粒組織から構成され，<c>軸引張双晶が形成することを確認した．
- 引張試験と硬度試験の結果，力学特性は添加元素に影響を受け，特に局所強度（= ナノインデンテーション硬度）の違いは固溶強化に関連した．他方，粗大粒組織に由来し，延性は乏しく，いずれも脆性破壊を呈した．
- 創製箔材の内部摩擦特性は，汎用 Mg 合金と比較して優れた値を示すが，強度と内部摩擦はトレード･オフ関係であることを確認した．

謝　辞

本研究は公益財団法人天田財団の一般研究開発助成として採択されたものであり，同財団からの研究助成に対して厚くお礼申し上げます．また，本研究を遂行するにあたり，多大なるご尽力，ご協力いただいた本橋功会氏，黒田秀司氏，本多春香氏，井戸萌氏（いずれも物質・材料研究機構）に感謝いたします．

参考文献

1） C. B. Bucur, Challenges of a rechargeable magnesium battery; A guide to the viability of this post lithium-ion battery, Springer (2018).

2） T. Mandai, H. Somekawa, Chem Comm 56 (2020) 12122.

3） J. Koike, K. Kobayashi, T. Mukai, H. Watanabe, M. Suzuki, K. Maruyama, K. Higashi, Acta Mater 51 (2003) 2055.

4） H. Somekawa, T. Mukai, Philo Mag Lett 90 (2010) 883.

5） H. Somekawa, T. Mukai, Metal Mater Trans 46A (2015) 894.

6） H. Somekawa, A. Kinoshita, K. Washio, A. Kato, Mater Sci Eng A676 (2016) 427.

7） H. Somekawa, N. Motohashi, S. Kuroda, T. Mandai, Mater Sci Eng A872 (2023) 144934.

8) H. Yoshinaga, R. Horiuchi, Mater Trans JIM 4 (1963) 1.
9) A. Akhtar, E. Teghtsoonian, Acta Metall 17 (1969) 1339.
10) J. P. Hadorn, K. Hantzshe, S. Yi, J. Bohlen, D. Letzing, J. A. Wollmersharuser, S. R. Agnew, Metal Mater Trans 43A (2012) 1347.
11) H. Somekawa, A. Singh, T. Mukai, T. Inoue, Philo Mag 96 (2016) 2671.
12) H. Somekawa, C. A. Schuh, Scripta Mater 68 (2013) 416.
13) H. Somekawa, A. Kinoshita, A. Kato, Mater Sci Eng A732 (2018) 21.
14) S. Miyazaki, K. Shibata, H. Fujita, Acta Metall 27 (1979) 855.
15) H. Somekawa, C. A. Schuh, Metal Mater Trans 47A (2016) 3227.
16) 佐藤雅彦, 宇都宮裕, 軽金属 75 (2025) 250.
17) 影山洋, 嶋津公志, 鎌土重晴, 小島陽, 軽金属 48 (1998) 217.
18) H. Somekawa, J. Yi, A. Singh, K. Tsuchiya, Mater Sci Eng A823 (2021) 141735.
19) 染川英俊, 軽金属 72 (2022) 669.
20) K. Sugimoto, K. Matsui, T. Okamoto, K. Kishitake, Mater Trans JIM 16 (1975) 647.
21) A. Granato, K. Lucke, J Appl Phys 27 (1956) 583.
22) A. Granato, K. Lucke, J Appl Phys 27 (1956) 789.
23) R. L. Fleischer, Acta Metal 11 (1963) 203.
24) A. Akhtar, E. Teghtsoonian, Philo Mag 25A (1972) 897.
25) H. J. Frost, M. F. Ashby, Deformation mechanism map, Pergamon Press (1982).
26) L. J. Slutsky, C. W. Garland, Phys Rev 107 (1957) 972.
27) W. F. Gale, T. C. Totemeier, Smithells metals reference book, 8th ed, Elsevier (2004).
28) P. J. M. Janssen, Th. H. de Keijsen, M. G. D. Geers, Matar Sci Eng A419 (2006) 238.
29) A. Molotnikov, R. Lapovok, C. H. J. Davies, W. Gao, Y. Estrin, Scripta Mater 59 (2008) 1182.