

## 多元素を添加したマグネシウム合金 casting 材の特性評価

勝山 秀信\* 上田 聖\* 小松 優陽\*

## 1. はじめに

マグネシウム (Mg) は実用金属中で最も軽量な材料であり、自動車をはじめとする輸送機器分野において軽量化による燃費向上および CO<sub>2</sub> 排出削減の観点から適用拡大が期待されている。

一方、Mg 合金は強度向上を目的として元素を添加すると、硬質な金属間化合物が生成されやすく、 casting 材では粗大な金属間化合物が粒界に偏在することにより延性が低下する傾向がある。このため casting 用 Mg 合金では強度と延性のトレードオフの関係が顕著であり、その両立が重要な課題である。

近年、複数元素を組み合わせて添加する多元素合金設計が注目されており、固溶強化や第二相の分散制御を通じて、機械的特性の改善が期待されている。特に、ハイエントロピー合金 (High Entropy Alloy: HEA) の設計思想は、従来の単一元素添加とは異なる新たな材料設計指針として注目されている<sup>1)</sup>。

## 2. 目的

HEA に関する研究成果の多くは鉄鋼材料を対象としたものであり、Mg 合金への適用例は依然として限られている<sup>2)</sup>。また Mg 合金の casting 材では、凝固過程で形成される金属間化合物の分布状態が、機械的特性に大きく影響するため、元素添加による casting 組織と特性の関係を明らかにすることが重要である<sup>3)</sup>。本研究では、 casting 材における強度と延性のトレードオフの課題解決に向けて、先行研究<sup>4)</sup>を参考にして、強度と延性の両立が期待されるハイエントロピー (HE) 効果に基づく多元素添加 Mg casting 材を作製する。また、その特性を把握し、新たな材料開発に活用するための知見を蓄積することを目的に調査研究した。

## 3. 研究内容

## 3.1 供試材

表 1 に本研究で用いた Mg-HEA casting 材の化学成分を示す。供試材として Mg-1.3Sn-0.9Zn-0.8Ca-0.8Mn-0.4Al (wt%) の組成を有する多元素添加型 Mg 合金を用いた (以下、本合金を Mg-HEA と記す)。本合金は Mg を主成分とし、Sn、Zn、Ca、Mn、Al を複合添加した多元素系合金である。比較材として casting 用 Mg 合金として広く用いられている AZ91 合金および純 Mg を用いた。

表 2 に各元素の添加目的を示す。Al、Sn、Zn、Ca、Mn の複合添加により特性向上をめざした。

表 1 供試材の化学成分

| Mg   | Sn   | Zn   | Ca   | Mn   | Al   |
|------|------|------|------|------|------|
| Rem. | 1.34 | 0.91 | 0.75 | 0.83 | 0.36 |

表 2 各元素の添加目的

|    |                    |
|----|--------------------|
| Al | 固溶強化 / casting 性向上 |
| Zn | 機械的特性向上            |
| Ca | 難燃性向上 / 機械的特性向上    |
| Sn | 機械的特性向上            |
| Mn | 耐食性向上 (不純物元素の低減)   |

## 3.2 casting 条件および試料作製方法

図 1 に溶湯表面および casting 時の様子を示す。材料の溶解には電気炉を用いた。原料インゴットを坩堝内で加熱溶解し、溶解温度は 700℃とした。溶解中は Ar+SF<sub>6</sub>混合ガス雰囲気下で処理を実施し、溶湯の燃焼を抑制した。十分に溶解後、溶湯をランズレー casting 型へ注湯し、 casting 材を作製した。



図 1 溶湯および casting 時の様子

図 2 に得られた casting 材の外観を示す。 casting 材から各種評価用試験片を機械加工により作製した。試験片は、 casting 欠陥の影響を極力排除するため、欠陥が少ない図 2 に示す丸棒部から採取し、機械的特性評価用に引張試験片およびシャルピー衝撃試験片を作製した。



図 2 casting 材の外観 (ランズレー casting 型)

図 3 に試験片の外観を示す。引張試験片はダンベル状で、平行部寸法を φ8 mm×30 mm、標点間距離を 25 mm とした。シャルピー衝撃試験片は無切欠きの正四角柱形状で、寸法は 7.5 mm×7.5 mm×50 mm とした。

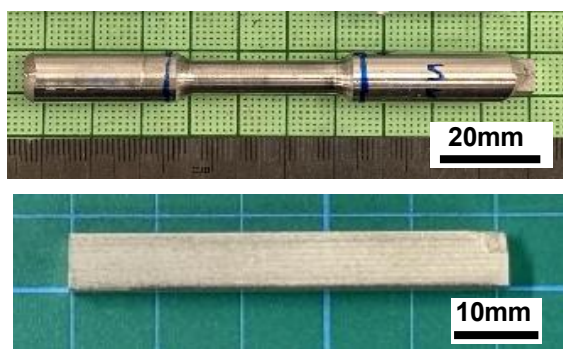


図 3 試験片（上：引張試験片、下：衝撃試験片）

### 3.3 試験評価

#### 3.3.1 金属組織評価

図 4 に各鑄造材の代表的な組織を示す。試作した鑄造材の金属組織を定性的に評価するため、金属組織を観察した。組織評価用の試料は鑄造材からの切り出し材を樹脂埋め後に、研磨し、エッチング処理を施した。

Mg-HEA の金属組織では、Mg 母相を主体とする結晶粒から構成されており、暗色の化合物が結晶粒界に沿って連続的あるいは部分的に分布している様子が確認された。AZ91 合金では、Mg 母相に加え  $\beta$  相 ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) が結晶粒界に分布していることが確認された。純 Mg では Mg 単相からなる金属組織が確認された。

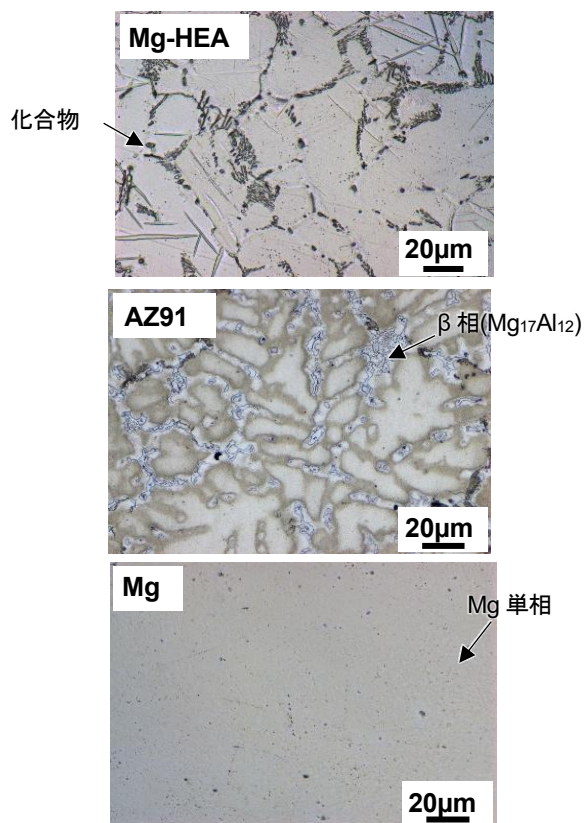


図 4 各鑄造材の代表的な金属組織

図 5 に Mg-HEA の反射電子像 (BSE 像) および各元素分析結果を示す。鑄造材の金属組織における元素分析には (株)日立ハイテクノロジーズ製 TM4000Plus に設置している SEM-EDX を用いた。BSE 像では、母相と比較して明るいコントラストを示す不定形の領域が点在し

ており、母相とは組成の異なる化合物が形成されていることが示唆される。検出された各元素の分布状態について、Mg では不定形の領域を除く組織全体に広く均一に分布していることが確認された。Ca および Sn については局所的に濃化した領域が認められ、Ca および Sn の元素分布は BSE 像で明るいコントラストとして観察された領域と対応していたことから、この領域は、Ca および Sn を含む化合物である可能性が高いと考えられる。また Zn および Mn では顕著な濃化や偏析は認められず、母相中に比較的均一に分布している様子が確認された。

以上のことから Mg-HEA では、Mg を主成分とする母相中に Ca および Sn を含む化合物が分散していると考えられる。

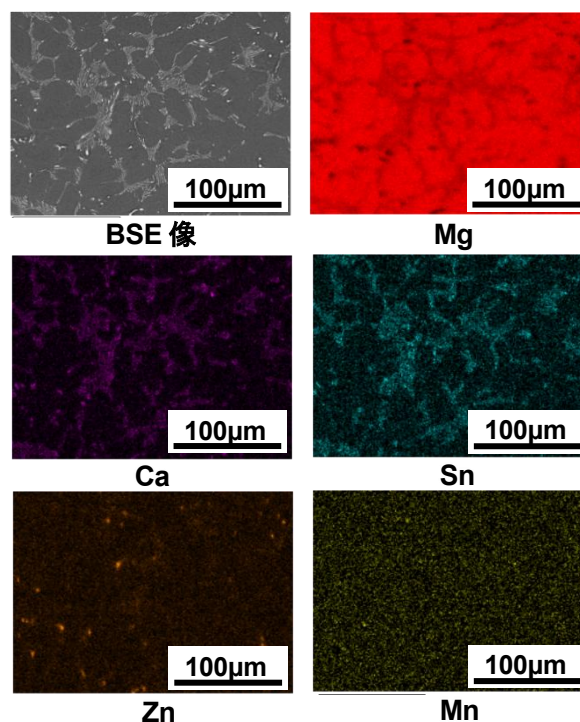


図 5 SEM-EDX 元素マッピング (Mg-HEA)

#### 3.3.2 X 線回折測定

図 6 に X 線回折 (XRD) 測定により得られた Mg-HEA の XRD パターンを示す。化合物を同定するため、XRD 測定を実施した。測定には、X 線回折装置 (株)リガク製 SmartLab) を使い、回折角度  $2\theta = 20 \sim 100^\circ$  の範囲で実施した。回折パターンにおいては、主要なピークとして Mg に対応する回折ピークが確認された。さらに、CaSn および CaMgSn に対応する回折ピークも確認され、SEM-EDX 元素マッピングで確認された Ca および Sn の局所的濃化領域と整合していることから、Ca-Sn 系 (CaSn および CaMgSn) 化合物が形成されていることが考えられる。これらの化合物は AZ91 合金でみられるような粒界での連続的な化合物の形成とは異なり、化合物が比較的分散した状態で存在することで機械的特性の向上に寄与していることが想定される。

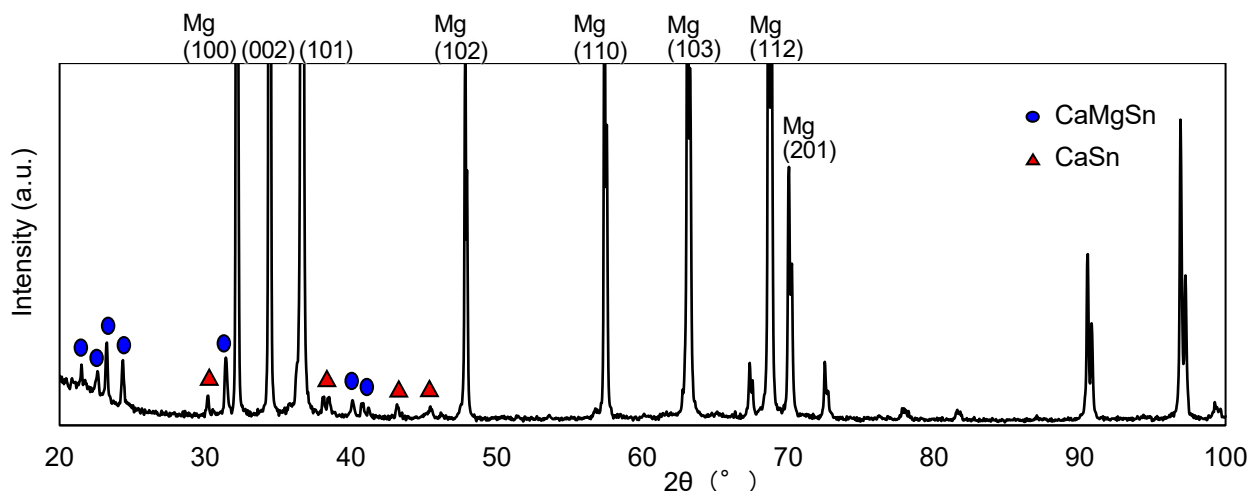


図6 Mg-HEAのX線回折パターン

### 3.3.3 機械的特性評価

機械的特性評価のため引張試験を実施した。引張試験ではインストロン製万能試験機（型式：5984型、容量15t）を用いた。試験速度はクロスヘッド変位速度1.2mm/min一定とした。ひずみ測定には自動伸び計を用いた。破断後の試験片のうち、破面に明確な酸化物の付着が確認されたものは評価対象から除外した。

図7にMg-HEA、AZ91合金および純Mgの引張強さと破断伸びの関係を示す。純Mgは比較的大きな破断伸びを示し、延性に優れる一方で、引張強さは約100MPaと低い水準を示した。これに対しAZ91合金は約160～200MPaの引張強さを示したが、破断伸びは約2～5%であり、強度の増加に伴い延性が低下する傾向が認められた。一方、Mg-HEAはAZ91合金と同程度の引張強さを示しながら、破断伸びは約6～10%とAZ91合金を上回る値を示した。Mg-HEAでは高強度を維持しつつ延性も確保されており、強度と延性のバランスに優れることが確認された。この要因として、AZ91合金では粒界に $\beta$ 相( $Mg_{17}Al_{12}$ )が連続的に形成され、変形時にき裂発生・進展の起点となるのに対し、Mg-HEAでは固溶強化に加え、Ca-Sn系化合物が比較的分散して存在

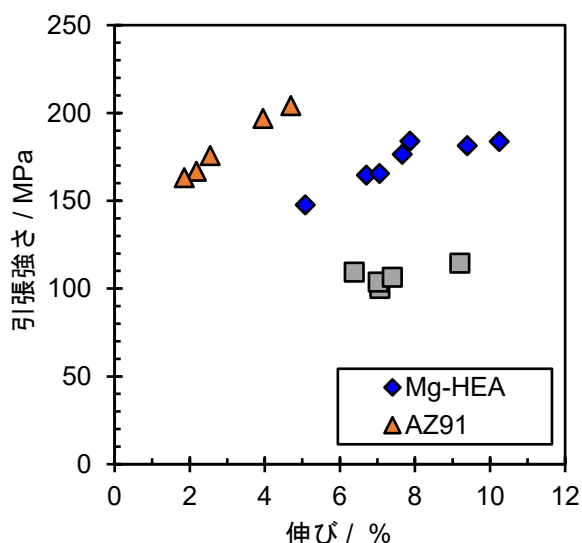


図7 各鋳造材の引張強さと伸びの関係

することで強度向上に寄与しつつも、局所的な応力集中やき裂の直進的な進展が抑制され、AZ91より大きな伸びが得られたものと考えられる。

### 3.3.4 衝撃特性評価

図8に各鋳造材のシャルピー衝撃試験における吸収エネルギーを示す。機械的特性評価としてシャルピー衝撃試験を実施した。試験には計装化シャルピー衝撃試験機（東京衡機試験機製 CIEM-100）を用い、試験条件は試験容量100J、ハンマー持上げ角度 $130^\circ$ とした。各材料について試験を行い、吸収エネルギーを算出した。図の各プロットは各試験片の吸収エネルギーの測定値を示し、棒グラフは平均値を表している。AZ91合金の吸収エネルギーは約4～5Jの範囲に分布し、平均値は最も低い値を示した。純Mgの吸収エネルギーは約5J前後であり、AZ91合金よりやや高い値を示した。これに対し、Mg-HEAは約7～9Jの吸収エネルギーを示し、吸収エネルギーはMg-HEA、純Mg、AZ91合金の順に高いことが確認された。

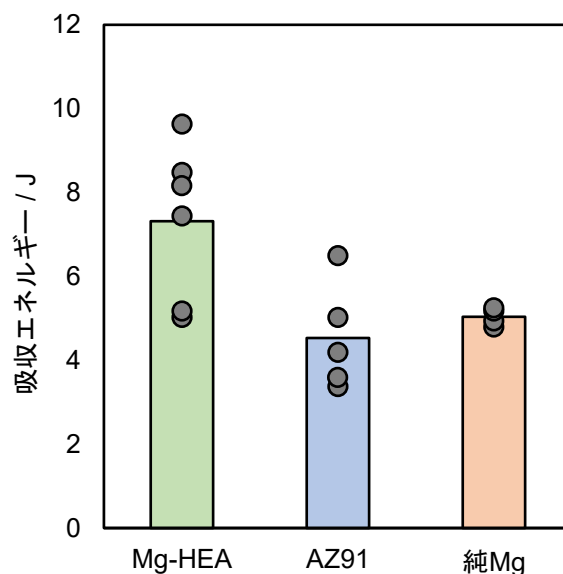


図8 各鋳造材の吸収エネルギー

図9にシャルピー衝撃試験後の各材料のマクロ破面を示す。吸収エネルギーの差異の要因を検討するため、マクロ破面観察を実施した。Mg-HEAでは、破面全体に凹凸が発達した形態が観察された。き裂が一方向に直進するのではなく、分岐や偏向を繰り返しながらき裂が進展したことが示唆される。き裂進展が複雑化することで破壊過程においてより多くのエネルギーが消費されるため、Mg-HEAでは高い吸収エネルギーを示したものと考えられる。純Mgでは、き裂発生部から放射状あるいは線状に広がる模様が観察された。破面全体に方向性を有する形態が認められ、延性変形を伴う破壊挙動が生じていることが示唆される。一方で、き裂進展経路は比較的単純であり、Mg-HEAと比較すると吸収エネルギーはやや低い値を示したと考えられる。これに対して、AZ91合金では比較的平坦な破面が観察され、き裂が粒界に沿って進展したことが考えられる。組織観察で確認された $\beta$ 相( $Mg_{17}Al_{12}$ )に沿ってき裂進



Mg-HEA



AZ91



Mg

図9 各 casting material における衝撃試験後のマクロ破面

展が生じることで吸収エネルギーが低い値を示したと考えられる。

#### 4. まとめと今後の課題

本研究では、Mg合金 casting material における強度と延性のトレードオフの課題解決に向けて、強度と延性の両立が期待されるハイエントロピー (HE) 効果に基づく多元素添加 Mg合金 casting material の特性を把握するため、試験評価を実施した。その結果、以下の知見が得られた。

- Mg-HEA の設計思想を参考に、多元素を添加した Mg合金 casting material (Mg-HEA) を作製し、金属組織観察、SEM-EDX 元素マッピング、X線回折測定および機械的特性評価を行い、組織と機械的特性の関係を調査した。

- 組織観察、SEM-EDX 元素マッピングおよび X線回折測定の結果から、Mg-HEA casting material では Mg 母相を主体とし、Ca-Sn 系化合物 (CaSn および CaMgSn) が分散して存在していることが確認された。

- 引張試験の結果、Mg-HEA は純 Mg より高い引張強さとなり、また AZ91 合金と同程度の強度を有するとともに破断伸びは AZ91 合金を上回る値を示し、強度と延性のバランスに優れることが確認された。

- シャルピー衝撃試験では、Mg-HEA が AZ91 合金、純 Mg よりも高い吸収エネルギーを示した。破面観察の結果、Mg-HEA ではき裂進展経路の分岐および偏向が生じており、分散した化合物相がき裂進展を抑制することで破壊時の吸収エネルギーが増加し、靱性向上に寄与していることが考えられる。

今後の課題として、元素の添加量および合金組成の最適化を検討するとともに、化合物相の寸法、分布および体積率と機械的特性との関係をより詳細に検証する必要がある。これらの知見を基に、多元素添加型 Mg合金 casting material の材料設計指針の構築を進めることで、さらなる特性向上が期待される。

#### 5. 参考文献等

- 1) 永瀬丈嗣： 鑄造工学, 94(9), 2022, 542-551
- 2) 永瀬丈嗣： ふえらむ 日本鉄鋼協会編, 25(4), 2020, 218-227
- 3) 當代光陽 他： 軽金属, 70(1), 2020, 14-23
- 4) Xiong Zhou et al： Journal of Alloys and Compounds, 918(15), 2022, 165746