

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14032

研究課題名（和文）bcc相のサブミクロン化による超マグネシウム合金の実現

研究課題名（英文）Development of super Mg alloy with submicron grain

研究代表者

光延 由希子（小川由希子）（Ogawa, Yukiko）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・研究員

研究者番号：70814268

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、形状記憶特性を示し高い強度-延性バランスを有するMg-Sc合金について、結晶粒径微細化に挑戦し更なる特性の向上を行うことを目的とした。複数の強加工法にてMg-Sc合金を加工しその組織状態を調査した結果、bcc相においてはマルテンサイト変態を生じ結晶粒径の微細化が難しい一方、hcp相においては粒径微細化によりSc添加量を大きく低減しても高い強度-延性バランスが得られることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Mg-Sc合金は、Mg合金では唯一形状記憶特性を示し高い強度-延性バランスが得られる一方、研究報告例が多くなく基礎的知見が不足していた。このことから、材料の機械的特性向上策として一般にとられる結晶粒径制御に関する知見が得られたことは学術的に意義がある。また、高価であるSc量を大きく低減させても高い機械的特性が得られたことは実用化の可能性を期待させるものであり、社会的にも意義があると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Mg-Sc alloy shows high tensile properties and shape memory behavior. In this study we attempted to improve the mechanical properties of Mg-Sc by grain refinement. Several severe plastic deformation processes were carried out and we investigated microstructure of Mg-Sc after severe deformation. Bcc phase in Mg-Sc showed martensitic transformation during deformation process and it was difficult to get a fine grain. On the other hand, fine grained hcp phase showed good tensile properties even if Sc content was reduced.

研究分野：材料組織学

キーワード：マグネシウム合金 強加工 結晶粒径微細化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マグネシウム(Mg)は実用金属上最軽量であることから、次世代構造材料として航空・自動車産業等、様々な領域への応用が期待されている。しかしながら、現状、広域な分野での実用化は進んでいない。その理由として、第一に延性の乏しさが挙げられる。この低延性は、Mgが持つhcp構造の強い結晶異方性に起因する。通常、Mgに変形を加えると、底面すべりのみが活発に働くが、このすべり変形の異方性を緩和するために変形双晶が形成される。しかし、その変形双晶内部では局所的な大変形が起こり、早期破壊の起点となる。また、Mg合金は他の合金に比べ強度が低いという欠点も併せ持つ。これに対し、Mg合金においては、その結晶構造をhcpとしたまま、元素添加による固溶・析出強化、結晶粒径の微細化が主にとられてきた。以上の背景の下、研究代表者は等方変形が可能なbcc構造を持つMg-Sc合金に注目し、これまでに、従来Mg合金に勝る延性-強度バランスが得られている。更に、Mg合金では世界で初めて超弾性効果を示し、最軽量形状記憶合金であることを見出した。しかし、依然、TiやAlなどの他の軽量合金に比して強度面で劣り、超弾性効果発現温度域も-100以下と低温であるといった問題点が残されている。上記Mg-Sc合金はその結晶粒径が100 μm 程度と粗大粒であったことから、研究代表者は結晶粒径微細化による更なる高強度化とそれに伴う形状記憶特性発現温度域の拡大を着想した。

2. 研究の目的

Mg-Sc合金において結晶粒微細化手法を検討し、各々の手法によって得られた組織と力学特性を評価することで、更なる高強度・高延性と形状記憶特性発現温度向上により、従来軽量合金を凌駕する超マグネシウム合金の実現に挑戦することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、高周波溶解炉にて純Mgと純Scを溶解することで作製したMg-Scインゴット、または株式会社オーエステックおよびHunan Oriental Scandium株式会社に作製いただいたMg-Scインゴットを使用した。前者の秤量組成はMg-20 at.%Sc、後者の秤量組成はMg-30 wt.%Scであった。Mg-Sc二元系状態図に基づき、bcc単相は690にて熱処理後水冷、hcp単相は500にて熱処理後水冷を施すことにより得た。

4. 研究成果

(1) 微細化手法の探索

Mg合金において強加工による結晶粒微細化が多数報告されている。そこで、Mg-Sc合金のhcp, bcc各単相を作製し、様々な強加工を施した際の加工条件と組織について調査した。

強加工は、圧延加工として、冷間圧延と溝ロール圧延の2種、その他の手法として高圧ねじり(HPT)加工、押出加工の合計4種類を試した。以下に各々の結果を記す。尚、形状記憶特性を発現するのはMg-Scのbcc相であることから、押出加工以外の3種においてはbcc単相にて微細粒を得ることを主目的とした。bcc相の押出加工は、温度の上限値や最大押出応力との兼ね合いにより、所属機関での実行が困難であったため、hcp単相についてのみ押出加工による検討を行った。

【冷間圧延】hcp+bcc二相状態にて冷間圧延し微細二相組織を得た後、bcc単相温度域で熱処理後、急冷することでbcc単相試料を得ようと試みた。しかしながら、bcc単相化のための高温熱処理により急速に粒成長し、微細粒を有するbcc単相試料は得られなかった。そこで、次に、bcc単相域で冷間加工を施し、焼鈍温度と焼鈍時間を調節した。その結果、焼鈍温度660、焼鈍時間を30sとすると、一部の領域では数 μm 程度の微細粒が得られたが、焼鈍時間を短くすることによるこの手法では、安定して広範囲の領域で微細組織を得ることが難しかった。

【溝ロール加工】冷間加工による結果から、hcp+bcc二相域での圧延後、bcc単相化する手法ではbcc単相化時の高温熱処理により結晶粒径が粗大化してしまうことが明らかとなっていたため、bcc単相化に対し低温下(150)での溝ロール圧延を試みた。この際使用した合金は、Mg-Scインゴットを一度溶解し鑄造することにより得た。この試料の直径は約27mmであった。溝ロール圧延時は1パス毎に約2mmずつ径を落としたが、3パス圧延を行った段階で急な脆性破壊を起こした。

【HPT加工】hcp, bcc各単相試料について、加える回転数を変えて加工を施した。この際の回転数は $N=0, 1/2, 1, 5, 10, 20, 50$ とした。ここで、 $N=0$ は最初の応力負荷(5GPa)のみで終了

し回転は加えない場合を指す。また、試料サイズは直径 10 mm、厚さ 0.85 mm であり、インゴットから直径 10 mm の円柱を放電加工にて切り出した後、0.85 mm 厚にスライスして使用した。図 1 に HPT 加工前後での XRD 測定結果を示す。図 1 には $N=1, 5, 20$ の結果を抜粋して示した。図 1 に示した通り、HPT 加工により応力誘起マルテンサイト変態を生じ、そのマルテンサイト相の割合は回転数の増加とともに上昇していた。一方、HPT 加工時の回転数の増加とともにその組織状態は複雑化しエッチング後の光学顕微鏡観察では結晶粒界が不鮮明であった。そこで、 $N=1, 5, 50$ の試料について TEM 観察を行ったがいずれの場合も再結晶粒は確認できなかったことから HPT 加工中に動的再結晶は生じておらず結晶粒径の微細化には至らなかったことが分かった。hcp 相に対して HPT 加工を施した場合、回転数の増加に伴い XRD 測定において得られたピークがブロードになっていたことから組織の微細化が生じたと考えられる。次に、bcc 単相合金を得るため、HPT 加工後の bcc, hcp 試料を bcc 単相温度域 (690 °C) にて熱処理後水冷した。この際、高温熱処理による粒径粗大化を極力避けるため、熱処理時間は 1 分とした。bcc 単相化後の結晶粒径を、横軸に HPT 加工時の回転数を取って図 2 に示す。図 2 より、bcc, hcp いずれの相を出発材とした場合でも回転数の増加とともに結晶粒径は小さくなるが、その変化は飽和した。また、最も微細化した時点での結晶粒径は加工を施していない bcc 単相試料の半分ほどであった。HPT 加工後の試料の力学特性については(2)に後述する。

【押出加工】 Sc を 1~10 at.% とした hcp 単相合金を作製し、それらに対し押出加工を施した。

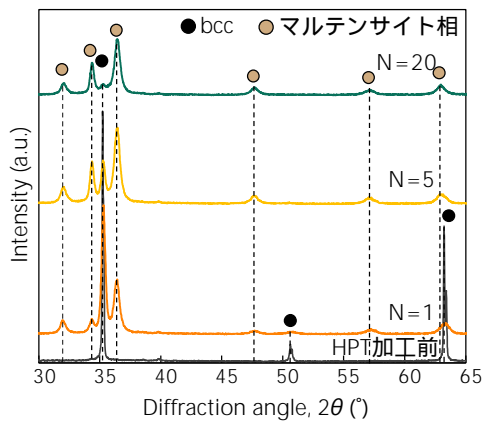


図 1 bcc 単相試料の HPT 加工後の XRD 測定結果

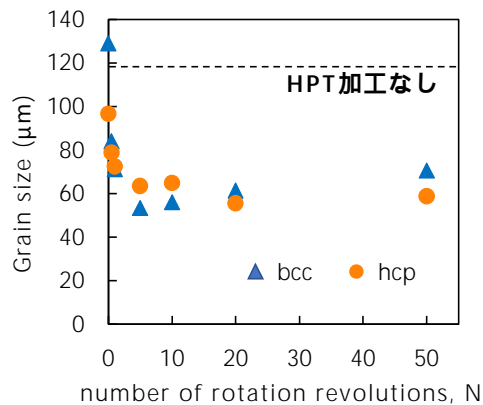


図 2 bcc 単相化後の結晶粒径

hcp 単相合金は、Mg-30 wt.%Sc のインゴットを母合金とし必要量の純 Mg を加えて高周波溶解炉にて溶解・鋳造を行うことにより得た。また、押出温度は 350 °C とした。押出材を様々な温度で熱処理し Sc 組成と熱処理温度の関係を調査したところ、同一温度で熱処理した場合、Sc 組成が多いほどその結晶粒径は小さかったことから Sc 自体に結晶粒径微細化効果があることが分かった。また、押出加工により 10 μm 以下の微細粒が得られた。一例として、Mg-10 at.%Sc の押出まま試料の EBSD 観察結果を図 3 に示す。一部未再結晶領域が存在しているものの再結晶粒の平均粒径は約 2.5 μm であった。Sc 組成の異なる押出後の試料の力学特性は(2)に記す。

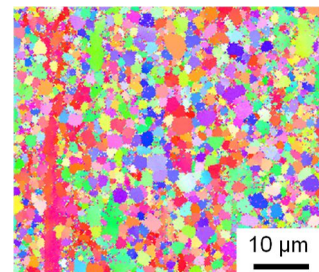


図 3 Mg-10 at.%Sc 押出試料の IPF マップ

(2) 強加工を施した Mg-Sc 合金の諸特性

HPT 加工を施した bcc 試料の硬さをビッカース硬さ試験にて評価した。この際の荷重は 0.1 kgf とし、ディスク中心から 0, 1, 2, 3, 4 mm の場所での硬さを測定することでその分布も併せて調査した。まず、いずれの回転数においても場所により硬さの平均値にばらつきはあったもののディスク中心からの距離と硬さに明確な関係は見受けられなかった。そこで、中心から 4 mm 地点の硬さと回転数の関係を図 4 に示す。HPT 加工前の硬さは 90 Hv 程度であったが、回転数の増加に伴い硬さは 150 Hv 程度まで急激に上昇した後、 $N=1$ 辺りをピークとし、それ以上の回転数においては硬さが低下していた。図 2 に示した XRD の結果より、bcc 相およびマルテンサイト相に由来するピークのうち、各々について最も強度の大きいピークから算出したピーク強度比を併せて示した。ピーク強度比の増加はマルテンサイト相の占める割合の増加を意味しており、図 4 からマルテンサイト相の増加と硬さの上昇は強い相関関係にある

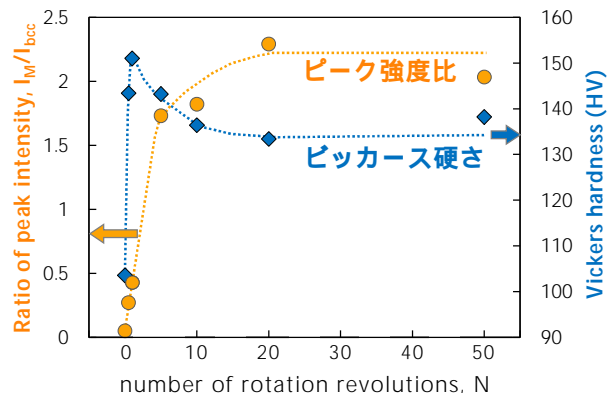


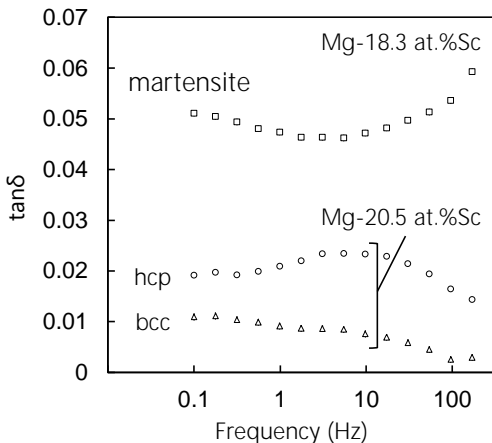
図 4 bcc 単相試料の HPT 加工後の硬さ変化とマルテンサイト相/bcc 相のピーク強度比

ことが分かる。(1)に前述の通り、HPT 加工中動的再結晶は生じていなかったことから、今回得られた硬さ変化は、微細なマルテンサイト相の形成による硬さの上昇とマルテンサイト相の粗大化による硬さの低下が主要因であると推測される。hcp 試料における硬さと回転数の関係においても bcc 試料の場合と同様に、一度硬さが急激に 140 Hv 程度まで上昇した後、低下する傾向がみられた。一方で、hcp 試料においては HPT 加工中に相変態は生じず、XRD 測定結果においてピークのブロード化が確認されたことから、HPT 加工中に動的回復や動的再結晶が起こったことが示唆される。また、HPT 加工後の bcc, hcp 試料を 690 °C で 1 分間熱処理し bcc 単相化した場合、その硬さは最大で 100 Hv となり、HPT 加工前の bcc 単相試料との差は 10 Hv 程度であった。

微細粒を有する bcc 単相合金は得られなかった一方、異常粒成長を用いることで mm 単位の粗大粒が得られた。また、Mg-Sc 合金におけるマルテンサイト変態温度は Sc 組成に強く依存することがこれまでの研究で明らかになっている。そこで、Sc 組成を 18.7 at.%まで低下させることで室温にて超弾性効果が発現し、その合金を異常粒成長により結晶粒径を mm 単位まで粗大化させることで、超弾性特性が著しく向上することが分かった。

次に、押出加工を施した hcp 単相試料の力学特性について報告する。ここでは一例として、粒径を 10 μm 以下とした Mg-1 at.%Sc と Mg-10 at.%Sc の引張試験結果を比較する。引張試験時のひずみ速度は 10^{-3} s^{-1} であった。Mg-1 at.%Sc の最大引張強度および延性は、約 175 MPa および約 38%であり、hcp 単相であり、かつ Sc を 1 at.%まで減らしても bcc 単相試料と同等の高い延性を示すことが明らかとなった。一方、Mg-10 at.%Sc の最大引張強度および延性は、約 265 MPa および 30%弱と強度、延性ともに Sc を倍の 20 at.%添加した場合と同等の高い強度 - 延性バランスが得られた。

(3) その他

本研究では、当初の目的に加え、以下の  に示す成果を得た。

Mg-Sc 合金の各相における制振特性

Mg は高い制振特性を有することが知られており、これは主に転位の活動によるものとされている。また、形状記憶合金においては、マルテンサイト相同士の界面や母相とマルテンサイト相の界面の移動により高い制振特性を示す。そこで、Mg-Sc 合金の各相 (hcp, bcc, マルテンサイト) の制振特性を調査した。ここで、Mg-Sc 合金のマルテンサイト変態温度は現状低温域にあり、室温において熱的な変態によりマルテンサイト相を得ることは難しい。一方、Sc が約 18~19 at.%となると bcc 単相温度域からの焼入時に板状のマルテンサイト相が bcc 相内に形成されることが分かっている。そこで、本研究では、微小領域における制振特性の測定が可能なナノインデンテーションによる内部摩擦測定を行った。尚、hcp, bcc 試料としては Mg-20.5 at.%Sc を用い、マルテンサイト相の内部摩擦の調査にあたっては焼入時にマルテンサイト相が得られる Mg-18.3 at.%Sc を使用した。各々の内部摩擦の測定結果を図 5 に示す。まず、hcp 相と bcc 相を比較すると、hcp 相の方が 2 倍程度高い値を示していた。一方、マルテンサイト相は母相である bcc 相の 5 倍以上と非常に高い値を示すことが分かった。

Mg-Sc 合金の hcp 相における高延性発現原理

Mg-Sc 合金は hcp 単相においても 30%以上の高い延性が得られる。そこで、その発現原理を TEM の two-beam 法による転位線観察を行った。用いた試料の組成は Mg-19.7 at.%Sc であり、50 μm 以上の粗大粒の粒内から TEM 試料を切り出した。その結果を図 6 に示す。図 6 は $g=0002$ とした場合の TEM 像である、図 6 において、 c 転位が多数確認できることから、Mg-Sc 合金の hcp 相においては粒内で c 転位が活動していることが分かり、これにより高延性が得られると考えられる。

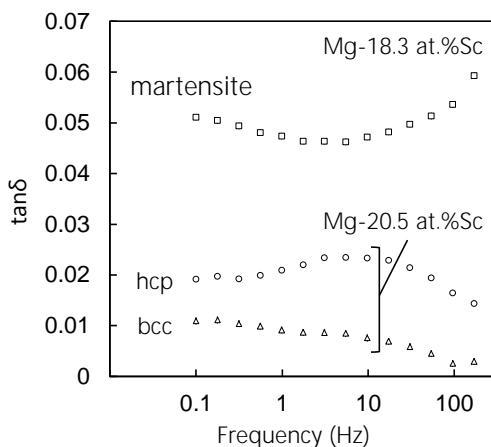


図 5 各相の内部摩擦測定結果

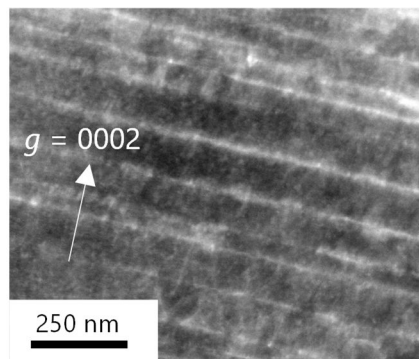


図 6 hcp 単相 Mg-Sc の TEM 観察結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yukiko Ogawa, Alok Singh, Hidetoshi Somekawa	4. 巻 218
2. 論文標題 Activation of non-basal $c+a$ slip in coarse-grained Mg-Sc alloy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 114830-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2022.114830	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Keisuke Yamagishi, Daisuke Ando, Yuji Sutou, Yukiko Ogawa	4. 巻 61
2. 論文標題 Texture Formation through Thermomechanical Treatment and Its Effect on Superelasticity in Mg-Sc Shape Memory Alloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 2270 ~ 2275
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020244	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山岸奎佑、安藤大輔、須藤祐司、小川由希子	4. 巻 84
2. 論文標題 Mg-Sc形状記憶合金の加工熱処理による集合組織形成と超弾性特性に及ぼす影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 253 ~ 259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2020010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Keisuke Yamagishi, Yukiko Ogawa, Daisuke Ando, Yuji Sutou, Junichi Koike	4. 巻 168
2. 論文標題 Room temperature superelasticity in a lightweight shape memory Mg alloy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 114 ~ 118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2019.04.023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yukiko Ogawa, Yuji Sutou, Daisuke Ando, Junichi Koike, Hidetoshi Somekawa	4. 巻 50
2. 論文標題 Ordering of the bcc Phase in a Mg-Sc Binary Alloy by Aging Treatment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Metallurgical and Materials Transactions A	6. 最初と最後の頁 3044 ~ 3047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11661-019-05260-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小川由希子	4. 巻 58
2. 論文標題 相変態を利用した高性能マグネシウム合金の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 まてりあ	6. 最初と最後の頁 395 ~ 400
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.58.395	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小川由希子、須藤祐司、安藤大輔、小池淳一	4. 巻 88
2. 論文標題 Mg合金におけるマルテンサイト変態と形状記憶特性	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 金属	6. 最初と最後の頁 657-664
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yukiko Ogawa, Yuji Sutou, Daisuke Ando, Junichi Koike	4. 巻 747
2. 論文標題 Aging precipitation kinetics of Mg-Sc alloy with bcc+hcp two-phase	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 854 ~ 860
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2018.03.064	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yukiko Ogawa, Yuji Sutou, Daisuke Ando, Hidetoshi Somekawa, Junichi Koike	4. 巻 4
2. 論文標題 Martensitic Transformation in a -Type Mg-Sc Alloy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Shape Memory and Superelasticity	6. 最初と最後の頁 167~173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s40830-017-0143-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 山岸奎佑、小川由希子、安藤大輔、須藤祐司
2. 発表標題 TRIP効果を示すMg-Sc合金の室温における機械的性質
3. 学会等名 軽金属学会第142回春期大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小川 由希子、リ サンミン、土谷 浩一、染川 英俊.
2. 発表標題 高圧ねじり加工を施したMg-Sc合金の組織と硬さ変化
3. 学会等名 日本金属学会2021年春期第170回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山岸奎佑、小川由希子、安藤大輔、須藤祐司
2. 発表標題 TRIP効果を利用したMg-Sc合金の高延性化
3. 学会等名 日本金属学会2021年春期第170回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小川由希子
2. 発表標題 機能性マグネシウム合金の開発
3. 学会等名 第18回ヤングメタラジスト研究交流会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山岸奎佑、Onyam Karn、小川 由希子、安藤大輔、須藤祐司
2. 発表標題 異常粒成長を利用した単結晶Mg-Sc合金の作製とその超弾性特性
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期第169回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山岸奎佑、小川由希子、安藤大輔、須藤祐司
2. 発表標題 Mg-Sc合金の超弾性特性に及ぼす時効硬化の影響
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季第168回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daisuke Ando, Keisuke Yamagishi, Yuji Sutou, Yukiko Ogawa, Junichi Koike
2. 発表標題 Phase trasformable Mg-Sc based alloy and its functionality
3. 学会等名 The 4th Russia-Japan International Seminar on Advanced Materials MRC International symposium 2018（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yukiko Ogawa, Daisuke Ando, Yuji Sutou, Junichi Koike, Michiaki Yamasaki, Hidetoshi Somekawa
2. 発表標題 Phase transformation in Mg-Sc alloys and their mechanical and functional properties
3. 学会等名 LPSO2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yukiko Ogawa
2. 発表標題 Developing mechanical and functional properties of Mg alloys
3. 学会等名 ICYRAM2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山岸奎佑、小川由希子、安藤大輔、須藤祐司、小池淳一
2. 発表標題 Mg-Sc合金のマルテンサイト変態および超弾性特性
3. 学会等名 SMAシンポジウム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山岸奎佑、小川由希子、安藤大輔、須藤祐司、小池淳一
2. 発表標題 Mg-Sc合金のマルテンサイト変態および超弾性特性
3. 学会等名 第163回日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小川由希子
2. 発表標題 相変態によるマグネシウム合金の機械的特性向上と高機能化
3. 学会等名 第163回日本金属学会秋期講演大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小川由希子
2. 発表標題 構造変態と私の研究
3. 学会等名 第3回 FRIS/DIARE JOINT WORKSHOP（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yukiko Ogawa
2. 発表標題 Development of mechanical and functional properties of Mg alloy through phase transformation
3. 学会等名 WMRIF Early Career Scientist Summit
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 河村能人、千野靖正 監修、該当部分著者 安藤大輔、山岸奎佑、須藤祐司、小川(光延)由希子	4. 発行年 2020年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 338
3. 書名 マグネシウム合金の最先端技術と応用展開	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------