

平成22年 5月 19日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008年～2009年
 課題番号：20760463
 研究課題名(和文) 鋳造→圧延→熱処理工程のみで創製する600MPa級の高強度マグネシウム合金板材
 研究課題名(英文) Preparation of high strength Mg alloy sheet with 600MPa class by only cast→roll→heat treatment process
 研究代表者
 糸井 貴臣 (Takaomi Itoi)
 千葉大学 大学院工学研究科 助教
 研究者番号：50333670

研究成果の概要(和文)：長周期相と α -Mgの2相合金である $Mg_{90.5}Ni_{3.25}Y_{6.25}$ (at%)鋳造合金を623Kで70%の熱間圧延を行った。673Kで6hの熱処理を行った熱処理板は室温にて460MPaの降伏強度、526MPaの引張強度、8%の伸び値を示し、また、523Kにおいて301MPaの降伏強度、345MPaの引張強度、12%の伸び値を示した。よりY添加量を少なくした $Mg_{94}Cu_3Y_3$ (at%)合金板材を作製し、引っ張り試験を行った結果、417MPaの降伏強度、451MPaの引張強度および5%の伸び値を示した。この高強度化は長周期相の底面配向とMg-M-Y相の微細分散に起因する。

研究成果の概要(英文)：Ternary $Mg_{90.5}Ni_{3.25}Y_{6.25}$ (at%) cast alloy consisting of a long-period ordered (LPO) phase and α -Mg was rolled to 70% thickness reduction at 623K. After annealing at 673K for 6h, the alloy sheet showed a yield stress, an ultimate tensile strength, and an elongation of 460MPa, 526MPa, and 8%, respectively, at room temperature, and 301MPa, 345MPa, and 12%, respectively, at 523K. Furthermore, $Mg_{94}Cu_3Y_3$ (at%) alloy sheet with lower Y content showed a yield stress, an ultimate tensile strength, and an elongation of 417MPa, 451MPa, and 5%, respectively, at room temperature. High strengthening of these alloys sheets originates from formation of basal texture of the LPO phase and dispersion of fine Mg-M-Y phase.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,630,000	990,000	4,620,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：マグネシウム合金、長周期構造、機械的特性、組織観察、圧延加工

1. 研究開始当初の背景

マグネシウムは比重 1.74 とアルミニウムの約 2/3、鉄の約 1/4 で、実用金属材料中で

最も小さく、比強度、比剛性、振動吸収性、放熱性、寸法安定性、電磁遮断性などに優れるという利点を持っている。マグネシウム合

金の工業的に最も重要な利点はその軽さを生かした比強度である。現在 ASTM 規格には AZ91D あるいは ZK61 合金などの高強度マグネシウム合金が記載されているが、比強度は超々ジュラルミンやチタン合金には及ばない。2001 年に井上、河村らが $Mg_{97}Zn_1Y_2$ (at%) 合金においてガスアトマイズ法で作製した急冷凝固粉末を 573K~723K の種々の押し出し温度で固化した粉末固化成型体 (RS P/M 合金) について 200~500nm の微細組織を維持したまま固化成型が可能であり、降伏強度が 400~610MPa、さらに 5~10%の塑性伸びを示し、比強度では $210\sim 330\text{MPa}/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ と、商用のチタン合金である Ti-6Al-4V 合金の比強度 ($250\text{MPa}/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$) を凌駕する高比強度と延性を兼ね備えたマグネシウム合金が作製できる事、また、この RS P/M 合金の強度は結晶粒微細化効果とその組織中に含まれる長周期構造が強化相としての役割を果たす事が報告された。しかし、その製造プロセスが煩雑であり、コスト的にも高価であることから、より簡便なプロセスにおいて高強度マグネシウム合金の作製が望まれていた。

2. 研究の目的

これまでの研究において、長周期相は Mg-M-Y (M=Cu, Ni) 合金において安定相として生成する事が明らかとなっている。つまり、研究背景で述べたような急冷装置を用いずとも、通常の casting プロセスで作製した試料を出発材とし、圧延およびその後の熱処理による組織制御によって高強度な Mg 合金板の作製が可能であると考えられる。そこで本研究では Mg-M-Y (M=Cu, Ni) 合金において長周期相を強化因子とし、铸造→圧延→熱処理という従来の Mg 合金板を作製する通常のプロセスにて、室温にて 600MPa 級の強度と 8%の伸び (実用 Al 合金で最高強度を有する A7071-T6 材と同等) を有する Mg 合金板を創製する事を目的とした。

3. 研究の方法

電気炉を用い、 CO_2 ガスを鉄製するつばに流入させながら $Mg_{100-x-y}TM_xY_y$ (at%) ($TM=\text{Cu}, \text{Ni}$), ($x=1\sim 6, y=1\sim 6$) の組成を有する試料を作製した。炉内の温度を 1113K に保ち十分に溶解した後、鋳鉄製の鋳型 ($12\times 20\times 85\text{mm}$) に注湯して試料を作製した。この試料を再溶解し、1023K で保持した後、Cu、Ni や Y 等の Mg よ

り比重の大きい元素の偏析を避けるために純鉄の棒で十分に攪拌した後に、水冷式銅鋳型 ($2.5\times 20\times 100\text{mm}$) に注湯して鋳造材を作製した。以後、この銅鋳型で作製した試料を鋳造材と呼ぶ。作製した鋳造材について 623K にて、1 パスが 3%程度の圧延を繰り返し、最終圧下率 70%~90%の圧延板を作製した。また、作製した圧延板に 673K~723K の熱処理を行った。試料の硬さはビッカース硬さ試験 (荷重 4.9N) により評価した。引張試験は島津オートグラフ (島津製作所製 AG-5000ES) を用い、 $6.5\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ の初期ひずみ速度にて室温~623K の温度域にて引張試験を行った。引張試験片の形状は JIS 規格に基づき 14B 号の板状試験片とした。引張試験片の寸法は評点間距離 9.45mm、平行部長さ 12.8mm および肩部半径 15mm とし、放電加工機により切り出して試験片とした。鋳造材、圧延板およびその熱処理材について、走査型電子顕微鏡 (SEM: JSM5300LV) および透過型電子顕微鏡 (TEM: JEM4000FX) を用いて組織観察を行った。TEM 試料はイオンミリング (DIM600) を用いて電圧 2.5kV、電流を 0.5mA としてミリングを行い作製した。また、X 線回折装置 (XRD: JDX-3530) を用い、作製した鋳造材について圧延後または熱処理後の組織変化を調べた。

4. 研究成果

図 1 に $Mg_{90.5}Ni_{3.25}Y_{6.25}$ 鋳造合金の SEM (BEI) 像を示す。矢印で示すように黒いコントラストで観察される $5\sim 20\mu\text{m}$ の Mg 粒を灰色のコントラストで示される $10\sim 50\mu\text{m}$ の長周期相が取り囲むように生成している事が分かる。長周期相と Mg 相の割合がおおよそ 6:4 であった。組織観察を行った結果、Ni:Y の組成比が 1:2 において、Mg 相と強化因子となる長周期相の 2 相合金となることが明らかとなった。Ni を Cu で置換した場合でも同様の傾向が観察された。TEM により長周期相の組織観察を行った結果、18R-型の長周期相であった。

図 2 に Mg-Cu-Y 鋳造合金の降伏強度と伸び値の組成依存性を示す。Cu および Y 量の増加に伴い降伏強度は増加する傾向があり、Y をおおよそ 3at%以上含む組成域で 180MPa 以上の降伏強度を示す事が分かる。一方伸び値は添加元素量の増加により減少する傾向が伺えるが、Cu および Y 量が 3at%程度の組成域までは 10%程度の伸び値を示す事が分かる。 $Mg_{90.5}Cu_{3.25}Y_{6.25}$ 鋳造合金では、長周期相と Mg

相の割合がおおよそ6:4であった。図中に破線で示すように、Cu:Yの組成比が1:2においては長周期相とMg相の2相組織であった。室温にて引張試験を行った結果、降伏強度は251MPaを示し、伸び値は5%を示した。TMをNiとした場合でも、200MPaを超える高い降伏強度と6%の伸び値を示し、 $Mg_{90.5}Cu_{3.25}Y_{6.25}$ 鑄造合金が高い降伏強度と適度な伸び値を示した。従って、この鑄造合金を板材作製のための組成とした。大気中、623Kで1パス3%の圧下率にて、最終圧下率70~85%までの圧延を行い、合金板(1.0×20×100mm)を作製した。

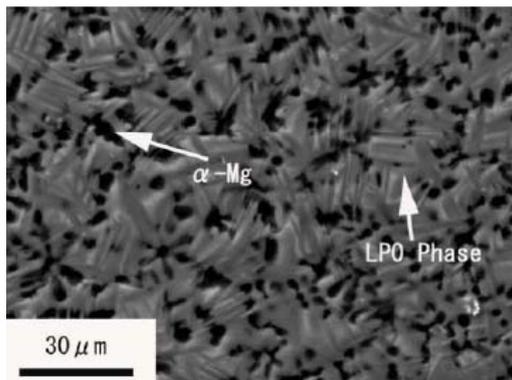


図1 $Mg_{90.5}Ni_{3.25}Y_{6.25}$ 鑄造合金のBEI像

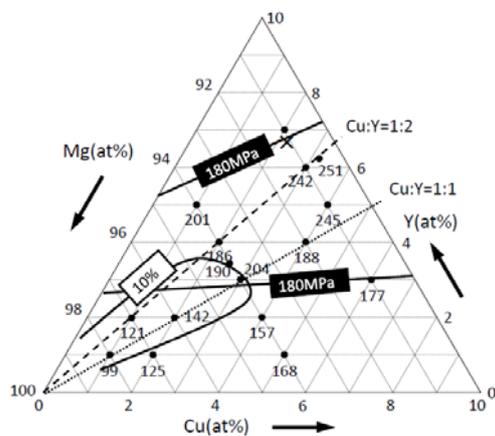


図2 Mg-Cu-Y 鑄造合金の降伏強度と伸び値の組成依存性

作製した $Mg_{90.5}Cu_{3.25}Y_{6.25}$ 合金板(70%圧延)を673Kで6hの熱処理を行った試料について引張試験を行った結果を図3に示す。室温で448MPaの降伏強度、512MPaの引張強度および6%の伸び値を示した。試験温度の上昇に伴い降伏強度は減少したが伸び値は増加した。しかしながら、 $Mg_{90.5}Cu_{3.25}Y_{6.25}$ 合金板は、

573Kでも228MPaの高い降伏強度を示し、室温から高温域まで高い降伏強度を維持する事がわかった。また、 $Mg_{90.5}Ni_{3.25}Y_{6.25}$ 合金板(70%圧延)では、673Kで6hの熱処理後に引張試験を行ったところ、室温で460MPaの降伏強度、526MPaの引張強度および8%の伸び値を示した。硬さ値は120HV0.5であった。また、同組成にて、さらに85%まで加工度を上げて作製した圧延板を723Kで10hの熱処理後に引張試験を行ったところ、室温で470MPaの降伏強度、551MPaの引張強度および8%の伸び値を示した。比強度は224MPa/($Mg \cdot m^{-3}$)であり、チタン合金(Ti6Al4V)の250MPa/($Mg \cdot m^{-3}$)に匹敵する事が明らかになった。

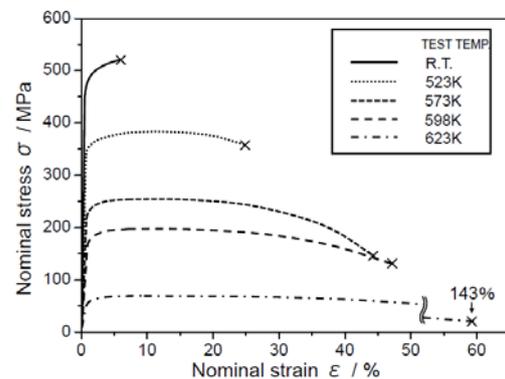


図3 $Mg_{90.5}Cu_{3.25}Y_{6.25}$ 合金熱処理材の引張試験結果

$Mg_{90.5}Ni_{3.25}Y_{6.25}$ 合金板(70%圧延)の熱処理材の板面について調べた底面(002)極点図を図4に示す。極点図からは底面がNDからRD方向に10度程度傾斜したところに極を持ち、また、その分布がTD方向に広がりを持っている事がわかる。MaX値は熱処理前よりも少し減少したが、3.6であった。これは、熱処理後においても長周期相の底面が強く配向している事を意味する。

図5に $Mg_{90.5}Ni_{3.25}Y_{6.25}$ 合金板(70%圧延)熱処理材の長周期相についてTEM観察を行った結果を示す。TEM観察の結果、長周期相の底面は板面に配向しており、図で示すように頻りに底面に対して任意な方向で変形するキック変形を生じている事がわかった。また、Mg相の組織は1μm以下に微細化されている事がわかった。以上の結果から、Mg-M-Y合金板が高強度を示す理由は、熱間圧延により、強化因子となる長周期相の底面が板面に強く配向し、高温でもこの

配向が安定である事、またこの長周期相には多数のキック変形帯が観察されている事から、キック界面ですべり変形が抑制される事、であると考えられる。

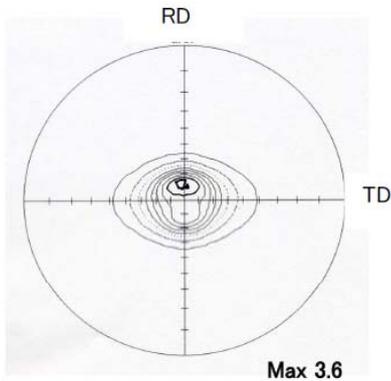


図 4 $Mg_{90.5}Ni_{3.25}Y_{6.25}$ 合金板の(70%圧延)熱処理材の底面(002)極点図

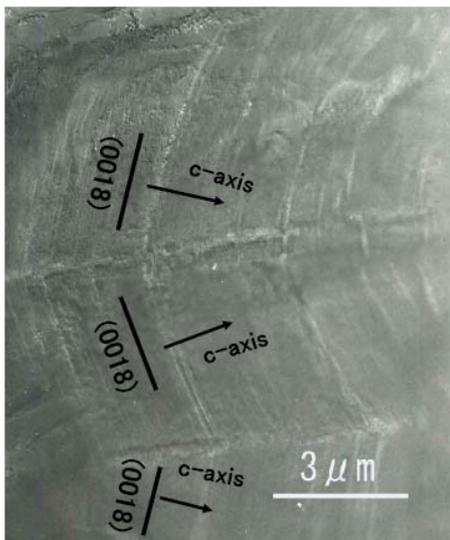


図 5 $Mg_{90.5}Ni_{3.25}Y_{6.25}$ 合金熱処理材の長周期相の TEM 像

上記のように、長周期相を強化因子としてMg合金の高強度化を試みるためにMg-M(M=Ni, Cu)-Y鑄造合金を作製し、その中で長周期相とMg相の2相合金に着目して組織と機械的特性を調べた。長周期相を生成させるためには、M:Yが1:2となる組成が望ましく、それ以外の組成比では、脆性的な化合物を生成する傾向がある。しかし、本研究では図2の点線で示すように、Cu:Yが1:1の組成比において、つまり、よりY量を

少なくとも、高強度かつ延性の高い合金が作製できる事を偶然に発見した。

図6に $Mg_{94}Cu_3Y_3$ 鑄造合金のBEI像を示す。図からは黒いコントラストで示されるMg相と、灰色のコントラストで示される長周期相が観察されるが、図中により白いコントラストで観察される $10\mu m$ 程度の化合物相が長周期相とMg相の粒界に観察された。EDS分析を行ったところ、Mg-20Cu-5Y(at%)であり、長周期相とは異なるMg-Cu-Y相である事がわかった。 $Mg_{94}Cu_3Y_3$ 鑄造合金について引張試験を行った結果、204MPaの降伏強度、292MPaの引張強度、11%の伸び値を示す事がわかった。つまり、Y量が減少し、強化因子となる長周期相の生成量が減少しても、その代わりにMg-Cu-Y相が生成する為に、強度を大きく低下させる事なしに、延性の高い合金を作製できる事がわかった。この鑄造合金を、大気中、623Kで1パス3%の圧下率にて、最終圧下率90%までの圧延を行い、板材($1.0\times 20\times 100mm$)を作製した。

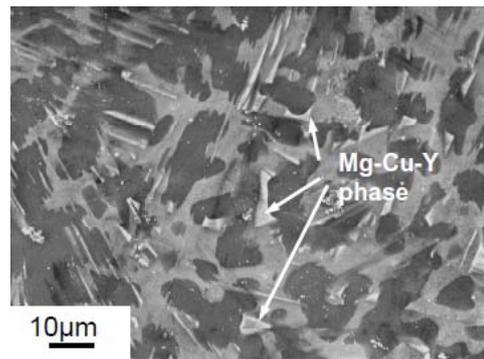


図 6 $Mg_{94}Cu_3Y_3$ 鑄造合金の BEI 像

図7に $Mg_{94}Cu_3Y_3$ 合金板のSEM (BEI) 像を示す。長周期相は圧延方向へ集組組織化していたが、白丸で示すように、Mg-Cu-Y相は $2\sim 5\mu m$ 程度に微細化しており、試料全体に均一に分散していた。作製した $Mg_{94}Cu_3Y_3$ 合金板(90%圧延)について引張試験を行った結果を図8に示す。圧延板は室温にて417MPaの降伏強度、451MPaの引張強度および5%の伸び値を示した。また、653Kで0.5hの熱処理を施した熱処理材は、355MPaの降伏強度、446MPaの引張強度、9%の伸び値を示し、強度は低下したが、伸び値は増加した。さらに熱処理温度を上げ723Kで3hの熱処理を施すと、降伏強度は200MPaまで減少するものの、15%の伸びを示した。つまり、熱処理

により、200~400MPaの降伏強度と、5~15%の伸びを制御できる事がわかった。合金圧延板の比強度は212MPa/(Mg・m⁻³)であり、Mg_{90.5}Ni_{3.25}Y_{6.25}合金板材と比較して希土類元素量が半分であるにもかかわらず、同程度の比強度を示した。このMg-Cu-Y合金板の高強度化については、Mg-Ni-Y合金の高強度化のメカニズムと同様に長周期相の板面への底面配向に加え、微細なMg-Cu-Y相が均一に分散している事に起因すると考えられる。

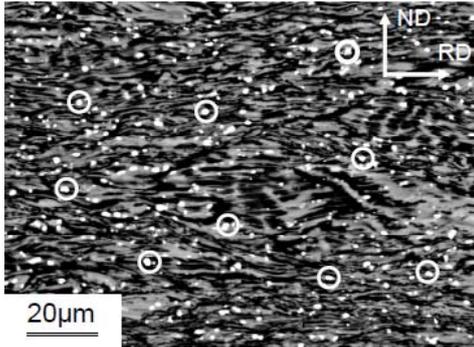


図7 Mg₉₄Cu₃Y₃合金板(90%圧延)のBEI像

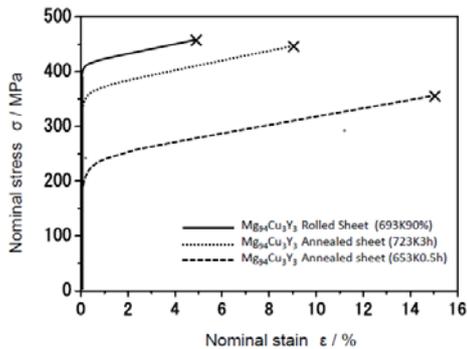


図8 Mg₉₄Cu₃Y₃合金板(90%圧延)および熱処理材の引張試験結果(室温)

以上の結果から、鑄造→圧延→熱処理という単純なプロセスにて目的とした高強度マグネシウム合金板の作製ができたと言える。また、研究上の予測しなかった副産物として、より希土類元素の添加量を少なくした合金においても高強度化が達成できる事がわかった。これは低コスト化においても期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

T. Itoi, K. Takahashi, H. Moriyama, M. Hirohashi. A high-strength Mg-Ni-Y alloy sheet with a long-period ordered phase prepared by hot-rolling. Scripta Materialia. 59 (2008)1155-1158. 査読(有)

〔学会発表〕(計9件)

- [1] 糸井、森山、黒田、広橋
長周期相を有する Mg-TM(TM=Cu, Ni)合金板の作製とその機械的特性
平成20年度塑性加工学会春期講演会
2008年5月23日、日本大学(千葉市)
- [2] 糸井、森山、黒田、広橋
Mg-Ni-Y合金の圧縮特性とその変形組織
第143回日本金属学会
2008年9月24日、熊本大学(熊本市)
- [3] 黒田、糸井、森山、広橋
長周期相を有する Mg-TM(TM=Ni, Cu)-Y系合金の作製とその機械的特性
第143回日本金属学会
2008年9月24日、熊本大学(熊本市)
- [4] 森山、糸井、黒田、広橋
Mg-TM(TM=Ni, Cu)-Y系合金の組織と機械的特性
軽金属学会第115回秋季講演大会
2008年11月16日、工学院大学(東京都)
- [5] 糸井、森山、黒田、広橋
Mg-Ni-Y合金の機械的特性とその変形組織
軽金属学会第115回秋季講演大会
2008年11月16日、工学院大学(東京都)
- [6] T. Itoi, Y. Kuroda, M. Hirohashi
Mechanical properties of Mg-TM(TM=Ni or Cu) alloys with long period ordered phase
MRS Fall meeting
2008年12月2日、Boston (USA)
- [7] 黒田、糸井、森山、広橋
長周期相を有する Mg-TM(TM=Ni, Cu)-Y系合金の組織と機械的特性
第144回日本金属学会
2009年3月30日、東京工業大学(東京都)
- [8] 糸井、黒田、広橋
長周期相を有する Mg合金の機械的特性とその変形組織
平成21年度塑性加工学会春期講演会
2009年5月29日、京都大学(京都市)
- [9] 黒田、糸井、広橋
Mg-Co-Y系合金の組織とその機械的特性
第145回日本金属学会
2009年9月17日、京都大学(京都市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

糸井 貴臣

千葉大学 大学院工学研究科 助教

研究者番号：50333670