

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420770

研究課題名(和文) Mg-Zn-Y合金の微細組織制御と機械的性質

研究課題名(英文) Microstructure control of Mg-Zn-Y alloy for the improvement of mechanical properties

研究代表者

齋藤 嘉一 (Saito, Kaichi)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10302259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：Mg-Y-Zn系合金の機械的性質の向上を目指した組織・構造制御法として、Ce, Gd, Alによる合金添加に加え、加工熱処理が析出組織に及ぼす効果に注目し、走査透過型電子顕微鏡法を駆使して、それらの組織・強度への影響を調査した。微量のCeやGdの添加によって、Mg固溶体母相と長周期規則構造(LPSO)相から成る2相組織に対し、準安定析出物であるGP-zoneやMg7RE型斜方晶相を高密度に導入できることがわかった。さらにZnに対するAlの一部・全置換によりLPSO相の底面規則化が進行すること、さらにこれに適当な熱間圧延を組み合わせることで、析出組織の微細化を促す効果があることもわかった。

研究成果の概要(英文)：Microstructure control for Mg-Y-Zn alloy system, by a combined technique of the addition of a few other rare earth elements (RE) such as Ce and Gd and hot-rolling treatment additionally employed, has been thoroughly investigated in an attempt to improve its mechanical properties. The Ce addition of an appropriate amount to the alloy allows GP-zones to form densely in a dual microstructure of LPSO phase and Mg-solid solution. The Gd addition, instead, allows fine precipitates of Mg7RE orthorhombic phase ('-phase) to coexist. The substitution of Al for Zn in a part or all make the existing LPSO phase more highly ordered. Furthermore, it has proved that a combination of hot-rolling and low-temperature aging treatment can cause a refinement of precipitates. It is, thus, suggested that all of these alloying and thermomechanical treatments tested in this study are substantially effective in improving the mechanical property.

研究分野：材料物理学

キーワード：結晶・組織制御 マグネシウム合金

1. 研究開始当初の背景

Mg-Zn-Y 系合金は、当時急速凝固粉末冶金法を利用して作られた $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金が 610 MPa の引張降伏強度と 5% の伸びを示す事実が報じられて以来⁽¹⁾、今最も注目を浴びている Mg 基合金である。その後、通常の鋳造材を元に 350°C で押出加工した試料においても優れた機械的性質 (引張降伏強度 375 MPa, 伸び 4%) の発現が確認され⁽²⁾、これが長周期積層構造 (LPSO) 相の形成に起因することが明らかになった。ところが、Mg-Zn-Y 系合金で生じる LPSO 相は鋳造段階で形成される安定相であるため、鋳造後の熱処理のみに依存した組織制御は困難とされ、押出加工のような強加工を通じて母相の微細粒化を促す以外には、強度改善を目指した組織制御の研究はほとんど行われてこなかった。本研究は、これまで課題とされてきた強度改善に繋がる組織制御の可能性の検証を目的として立案された。

2. 研究の目的

本研究は、次世代の超軽量構造材料として有望な Mg-Y-Zn 系合金の組織・構造制御を図り、機械的特性の更なる向上に向けた設計指針を提案することを目指している。そこで、Y や Zn に対して、第 3, 4 の合金添加物として他の希土類元素 (RE = Ce, Gd) や Al で一部または全置換した種々の合金に注目して、析出組織の複合化を促すとともに、通常の時効処理に圧延処理を組み合わせることで組織全体の微細分散化を図った。こうして得られた試料の組織・構造学的特徴を走査透過型電子顕微鏡法を駆使して調査し、強度改善に向けた組織制御の実効性を検討した。

3. 研究の方法

調査対象の試料は、97at%Mg-2at%Y-1at%Zn 合金を中心として、Ce, Gd, Al を種々の量添加した合計 8 種類の組成を対象に、所定量の各純金属を黒鉛坩堝に入れ高周波誘導加熱装置を用いて、アルゴン雰囲気中で均一溶解した (As-cast 材; 表 1)。

表 1 試作試料の仕込み組成

試料	溶質添加量 (at%)				
	Zn	Y	Al	Ce	Gd
1	1.0	2	0	0	0
2		1.8		0.2	
3		1.5		0.5	
4	0	1.5	0.2	0.5	0.2
5	0	1.8	0.14	0	
6		1.5		0.5	
7		0.5		1.5	
8		0		2.0	

まず As-cast 材に対してマuffle 炉を用いて、520°C で 3 時間保持した後に急冷を施すことで過飽和固溶体を得た (As-solution 材)。その後、試験温度 200°C を基本として時効処理

を施し (As-aged 材)、これを後続の TEM 観察実験に供した。一方、所定時間の時効処理とビッカース硬度試験を繰り返しながらデータ収集を行い、等温時効硬化曲線を作成した。一方、圧延を組み合わせた複合プロセスの組織影響を調査するため、As-solution 材に対して熱間圧延を施した試料を用意し、時効析出挙動に対する加工処理の影響を調べた。

試料に生じた時効析出組織を評価するにあたっては、走査型電子顕微鏡 (SEM; JEOL JSM-7800F) ならびに透過型電子顕微鏡 (TEM; JEOL JSM-2100F) を利用した。SEM 観察では加速電圧 5~15 kV, 作動距離 10 mm に設定して反射電子像を撮影・記録した。一方、TEM 観察では、通常の TEM 法, 電子回折法 (SAD 法), 高分解能法 (HREM 法) に加え、高角度散乱暗視野走査透過型電子顕微鏡法 (HAADF-STEM 法) を併用し、溶質元素の原子レベルにおける固溶・偏析状態の情報収集に努めた。

4. 研究成果

4-1. Ce 添加の影響

ここでは $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金の Y を Ce で一部置換した場合の強度と組織への影響調査の結果を示す。図 1 は試験温度 200°C の下に作成した等温時効硬化曲線である。Ce の添加によって、Ce フリー合金と比べて若干ながら硬度レベルの上昇が認められた。図 2 は、試料 2 を 230°C で 10 時間時効させた As-aged 材に対し、その [100]_m 方位から得られた HAADF-STEM 観察結果を示す。図 2a, 2b は 14H 型 LPSO 相が発達した領域から得られた写真で、図 2b はその拡大像である。一方、図 2c, 2d は別の領域の組織写真で、これらより Ce, Y, Zn などの溶質原子が Mg の最密面内にて規則配列して生じた板状析出物、つまり規則化 GP ゾーンが高密度に存在することが明らかになった。その後の詳細な解析によれば、当合金に生じた LPSO 相は 14H 型が優勢であり、GP ゾーンについては、最密面数にして 2 層から 3 層分の厚みと、差し渡し 20 nm 前後の広がりをもつことがわかった。以上より、Ce の微量添加によって、14 型 LPSO 相の形成に加え、高密度の GP ゾーンの共存を促し、強度改善をもたらす効果があることがわかった。

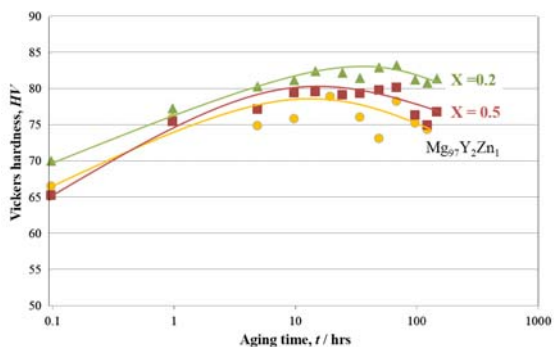


図 1 $Mg_{97}Y_{(2-x)}Ce_xZn_1$ 合金 (試験温度 200°C) から得られた等温時効硬化曲線

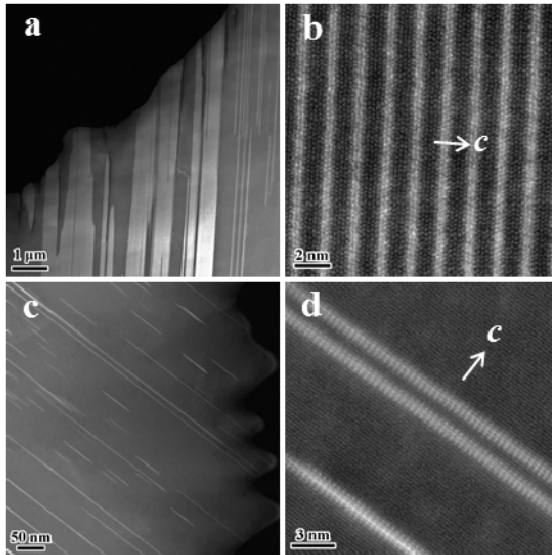


図 2 Mg₉₇Y_{1.8}Ce_{0.2}Zn₁ 合金の時効材 (230°C/10h) についての HAADF-STEM 像

4-2. Al 添加と熱間加工処理の影響

前述の Mg-Y-Ce-Zn 系に対して、Zn を Al で全置換した合金 (試料 4) にみられた時効析出組織の結果を示す。なおここでは、Al 置換の影響に加え、析出組織の微細分散化に対する効果の有無を検討するために、時効処理 (200°C/50 時間) に先立って熱間圧延 (加工温度 200°C, 圧下率 26%) を施し、その As-aged 材を TEM 観察に供した。

図 3a は低倍撮影像であるが、LPSO 相とみられる白い帯状・線状の組織が目立つ。一方、別の領域を撮影した図 3b では、図 3a の LPSO 相とは異なるコントラストの特徴を有する析出物の形成が認められた。図 3c, 3d は、それぞれ図 3a, 3b に対応する析出物から得られた高分解能 HAADF-STEM 像である。図 3c は母相に対する [210]_m 方位から撮影された写真である。明るい輝点の並びに注目すると、最密底面内に濃化した Y 原子の規則化が進行して生じた OD-LPSO 相⁽³⁾の相形成の特徴を示すダブルダガー状コントラストがみられる。先行研究⁽³⁾によれば、OD-LPSO 相の形成は元々 Mg-Gd-Al 系で最初に発見されて以来、注目を浴び続けてきたが、本研究を通じて、Gd フリーの Mg-Y-Al 系においても同相が形成することが明らかとなった。一方、図 3d によれば、母相の c 軸に沿ってジグザグ状に並ぶ輝点の存在が確認でき、これは準安定析出物の Mg₂RE 型斜方晶 (β' 相) によると判断された。

以上の結果より、Al を添加することによって LPSO 相の底面規則化傾向が強まること、時効処理に圧延処理を組み合わせることにより、LPSO 相に加えて β' 相の導入が可能になると同時に、組織全体の微細分散化傾向が強まること明らかになった。これらの組織学的変化は、当合金の強度改善に資するものと考えられた。

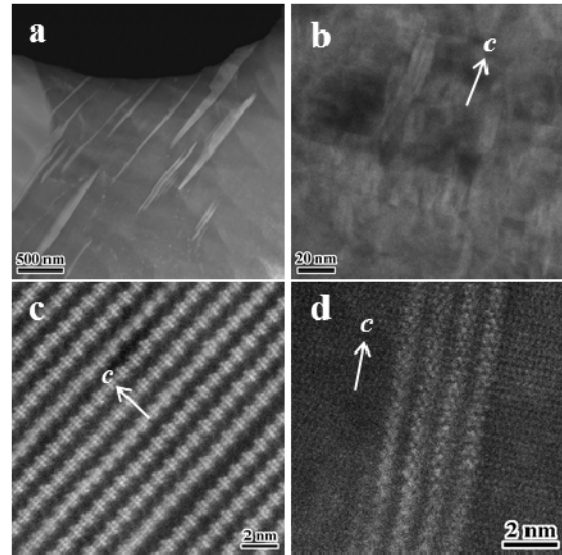


図 3 Mg_{97.8}Y_{1.5}Ce_{0.5}Al_{0.2} 合金の圧延後に時効材 (230°C/10h) についての HAADF-STEM 像

4-3. Gd 添加の影響

図 4 は、Mg-2at%Y-0.14at%Al 合金組成を基本に、Y に対する Gd の一部置換または全置換合金 (試料 5~8) から得られた等温時効硬化曲線 (試験温度 200°C) である。Gd 添加量の少ない合金 (試料 5, 6) については、初期段階においてほんのわずかな時効硬化が生じたが、全体的に目立った上昇は認められなかった。これに対し、Gd 添加量の多い合金 (試料 7, 8) については、時効 50 時間以降で顕著な硬度レベルの上昇がみられた。

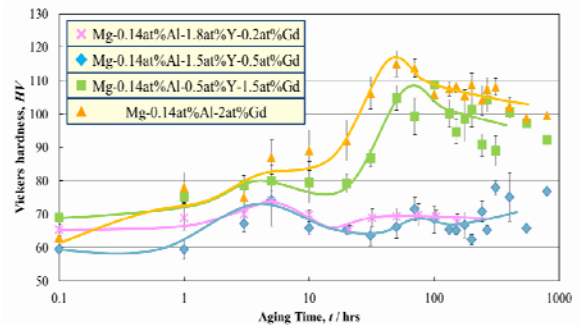


図 4 Mg-Al-Y-Gd 系合金の等温時効硬化曲線 (試験温度 200°C)

これらの合金試料に対する TEM 観察結果によれば、いずれの試料においても Al 添加の効果とみられる OD-LPSO 相の形成が認められた。図 5 は 0.5at%Gd 合金 (試料 6) の LPSO 相に対して、[100]_m 入射の下に撮影された高分解能 HAADF-STEM 像である。この写真によると、Mg 固溶体母相の c 軸に垂直に 2 重の明るい輝点列がおおむね一定間隔で存在する様子が確認できる。これらの輝点は Mg 固溶体母相の最密面において規則的に置換固溶した Y もしくは Gd 原子と考えられた。更に特筆すべき点として、これら規則的置換と同

期して積層欠陥が生じている。2重の輝点列同士の間隔に注目すると、6層または7層の間隔が併存していることも確認できる。ところが、以上のような特徴を有するOD-LPSO相の形成は試料5~8のいずれにも確認されたことから、図4にみられる硬度差をもたらす組織学的要因は、LPSO相以外の組織にあることが示唆された。これ以降、高い硬度値を示した2つの合金、つまり試料7,8に絞って、影響組織を特定するためにTEMならびにHAADF-STEM観察を行った結果を紹介する。

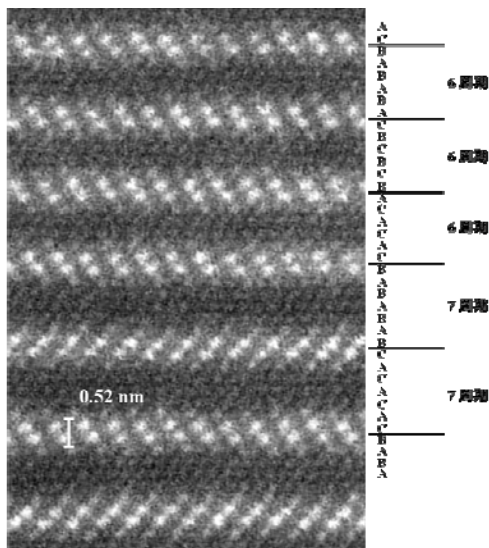


図5 Mg-0.14at%Al-0.5at%Y-1.5at%Gd合金の $[100]_m$ 入射におけるTEM観察例

図6,7は試料7のAs-aged材から得られた観察結果である。まず図6は同材の $[001]_m$ 方位から撮影されたTEM像で、鎖状に連結した微細な析出組織の存在が伺える。この析出物をHAADF-STEM法によって撮影した結果が図7であり、鎖状の析出物がYもしくはGdの濃化相からなるものと判断された。そのコントラストの特徴から、当該析出物とは、Ce添加合金においても形成が確認された Mg_7RE 型斜方晶(β' 相)であり、この析出物が分散形成したことが強度向上に大きく寄与したと判断された。

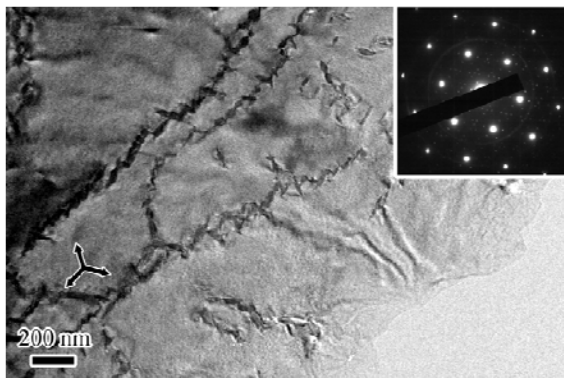


図6 Mg-0.14at%Al-0.5at%Y-1.5at%Gd合金の $[001]_m$ 入射におけるTEM観察例

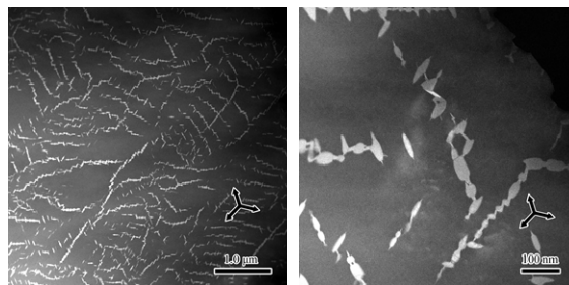


図7 Mg-0.14at%Al-0.5at%Y-1.5at%Gd合金の $[001]_m$ 入射におけるHAADF-STEM観察例 (左)低倍率 (右)中倍率

図8,9は試料8のAs-aged材から得られた観察結果である。図8は同材の $[001]_m$ 方位から撮影されたTEM像で、図6とは異なり、さらに微細な粒状析出物が分散する様子が伺える。この析出物をHAADF-STEM法によって撮影した結果が図9であり、図7とは析出形態の異なるYもしくはGdの濃化相の存在が伺える。

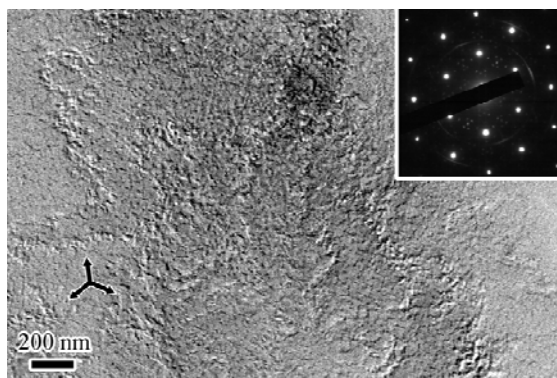


図8 Mg-0.14at%Al-2.0at%Gd合金の $[001]_m$ 入射におけるTEM観察例

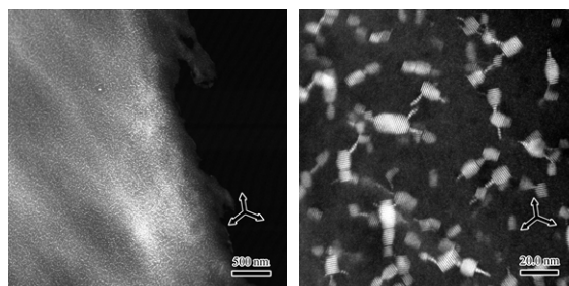


図9 Mg-0.14at%Al-2.0at%Gd合金の $[001]_m$ 入射におけるHAADF-STEM観察例 (左)低倍率 (右)中倍率

詳細な解析結果によれば、図6と8にみられる析出物は互いに析出形態は異なるが、いずれも準安定な Mg_7RE 型析出物相であると結論された。互いに析出形態が異なるのはGdとYの原子半径が異なることに起因して、それらの濃度比によってMg固溶体母相とのミスフィットに差が生じたためと推測された。いずれにしても、析出形態の違いによらず、

Gd 添加はβ' 相の形成を促し、時効硬化ひいては材料強度を高める効果があることが明らかになった。

<引用文献>

- (1) K. Kawamura et al., Mater. Trans. 42 (2001) 1172-1176.
- (2) S. Yoshimoto et al., Mater. Trans. 47 (2006) 959-965.
- (3) H. Yokobayashi et al., Acta Mater., 59 (2011) 7287.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

1. K. Saito, 'Real Precipitation Behaviors Related to Age-Hardening Effects of Mg-Nd and Mg-Ce Alloys', BIT's 4th Annual Conference and EXPO of Analytix-2015 (2015 年 4 月 27 日, Nanking China)
2. 金木大志, 齋藤嘉一, 'Mg-Zn-(Y, Ce) 系合金の時効析出組織の HAADF-STEM 観察, 日本金属学会 2014 年春季大会 (2014 年 9 月 25 日, 名古屋大)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 嘉一 (SAITO, Kaichi)

秋田大学・工学資源学研究科・教授
研究者番号：10302259

(2) 連携研究者

平賀 賢二 (HIRAGA, Kenji)

東北大学・名誉教授

研究者番号：30005912