

平成 30 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05549

研究課題名(和文) BCC/HCP相変態を利用した超高強度かつ高機能性を有するMg-Sc合金の創製

研究課題名(英文) Mg-Sc based alloy with high strength and functionality using BCC/HCP phase transformation

研究代表者

安藤 大輔(Ando, Daisuke)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：50615820

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はBCC/HCP相変態を利用した高強度化および高機能化を目指した新規Mg-Sc合金を創製し、特にMg基合金において世界で初めてBCC相からorthorhombic相へとマルテンサイト変態すること、また、それを利用した超弾性・形状記憶効果を発現させることに成功した。この成果は、Mg基では母相が柔らかすぎてマルテンサイト変態は生じないという定説を覆す学術的に意味のあることだけでなく、自己展開型太陽電池パネルフレームなど航空宇宙材料や生体分解性インプラントなど医療分野への利用に対する新しい可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：I focused novel Mg-Sc alloys with high strength and functionality using phase transformation. This study mainly shows Mg-Sc alloy exhibits Martensitic transformation from BCC phase to orthorhombic phase and the transformation produces super-elasticity and shape memory effects for the first time in the world. This result disproved Mg alloys can not exhibit Martensitic transformation because the hardness of Magnesium is too low. Furthermore, it indicates some possibility to use the Mg-Sc alloy for aerospace and medical application such as self expanding frames of solar panel and biodegradable implant material.

研究分野：材料組織学

キーワード：マグネシウム スカンジウム マルテンサイト変態 高強度 高延性

1. 研究開始当初の背景

Mg合金の強度・延性を改善する手法は、HCP母相に対して固溶あるいは析出を利用する方法に限定されており、構造材料としてライバルのAl合金並の特性を得るには限界がある。このことは、近年注目されているMg-Zn-RE合金においても同様である。この合金は、長周期積層構造(LPSO)相の析出によって、引張強度が450MPaと高強度になると報告されている[1]。しかし、LPSO相といえどもHCP構造を基本とした析出相のため、延性に異方性があり、最も延性のある押出方向でも8%しか伸びない。このように、母相の選択肢にHCP単相しかないことが、Mg合金の根本的問題である。

Ti合金のように、HCP+BCCの二相組織を有する高強度・高延性Mg合金を得ることは長年の夢である。Mg-Li合金は唯一HCP+BCC二相組織を有すると報告されており、超塑性を発現するなど興味深い結果が得られているが[2]、室温の引張強度が130MPa程度と非常に低く、Liが卑な金属で耐食性が著しく悪い。また、Mg-Li合金のHCP/BCC二相境界は組成軸に対してほぼ直角に立っており、Ti合金のようにBCC/HCP変態を利用した加工熱処理プロセスや時効熱処理による組織制御が困難である。

以上の背景より、我々は、Ti合金のようにBCC/HCP変態により組織制御が可能なBCC/HCP二相Mg合金の可能性を調査してMg-Sc合金を見出し、研究活動スタート支援、若手Bの支援を得て基礎研究を続けてきた。既存の状態図によればMg-Sc系は高Mg濃度側までBCC相が張り出しており、BCC相からHCP相が析出させうる唯一の系である。

我々はBCC/HCP二相領域の存在を再確認すべく、MgとScの拡散対実験を行った結果、(1)BCC相が従来の報告よりも低Sc濃度側まで広がること、(2)BCC相は焼入れによりB2構造へと規則化することを見出した。そこで、Sc濃度の異なるMg-Sc合金を作製すると、Ti合金のようにBCC単相からの焼入れ速度の違いによりHCP相の生成量や組織形態が制御可能で、得られたBCC/HCP二相Mg-Sc合金は20%以上の引張伸びを示し、BCC相導入により延性が向上する事が分かった。更に、BCC単相合金を低温時効することで極めて微細な板状HCP相(=10~50nm幅)が析出したBCC/HCP二相組織が得られ、その硬さはMg基合金において世界最高の231.5HVに達することを見出した。また、我々は、この合金を開発する過程において、BCC相がHCP構造へと

応力誘起変態する事を見出した。このようなプレート状生成物を有する組織は-Ti系合金で観察されるマルテンサイト変態に伴う双晶変形に極めて類似している[3,4]。この結果は、BCC相でBCC HCPマルテンサイト変態が生じる事を強く示唆している。BCC/HCP変態の生じる合金の多くは超弾性や形状記憶などユニークな機能が発現する[5,6]。一方、Mg合金で、このようなBCC/HCP変態は報告例がなく、それ自体学術的に極めて興味深く、応力誘起変態が生じる温度域や熱誘起マルテンサイト変態が生じるか、BCC/HCP変態の可逆性など基礎的知見を得る必要がある。以上から、Mg-Sc合金はMg基でありながら高強度・高延性に機能性まで併せ持つ合金になりうると考えて本課題を申請するに至った。

また、本課題は過去のMg合金探索とは一線を画き、Sc添加により、BCC/HCP変態やBCC相の規則化を利用した全く新しい組織制御を行うことで機械的特性を飛躍的に向上させ、更にマルテンサイト変態的双晶変形によって機能性まで持たせようという試みが独創的である。過去の研究における主相がHCP相のMg合金では到達できない高強度・高延性化および高温高強度化が実現でき、世界最軽量の超弾性・形状記憶合金になりうると予想される。

以上より、本合金はMg合金探索のブレイクスルーになりえ、BCC/HCP変態や規則BCC相を利用した新しい組織制御を確立するという工業的意義に加え、Mg合金でマルテンサイト変態する唯一の合金となりうる可能性を探る学術的意義も非常に大きいと考える。

[1] M. Matsuda et al., Mater. Sci. Eng. A, **393**(2005), 1-2, 269.

[2] P. Metenier et al., Mater. Sci. Eng. A, **125**(1990), 2, 195.

[3] Y. Liu et al., Mater. Sci. Eng. A, **273**(1999), 679.

[4] M. Matsuda et al. Mater. Trans. **52**(2011), 2016.

[5] M. Niinomi, Sci. Tech. Adv. Mater., **4**(2003), 445.

[6] Y. Fukui et al., Mater. Trans., **45**(2004), 1077.

2. 研究の目的

そこで本課題時の申請時には、BCC/HCP変態を利用した組織制御による高延性化、規則BCC相を利用し1GPaを超える高強度化、更には新規高機能性BCC型Mg合金創製の実現の

ため、以下の4点を焦点に研究を進めることにした。

(1) BCC/HCP 変態を利用した加工熱処理プロセスによる高強度・高延性二相組織の探索

(2) HCP 相を規則 BCC 相が包括した組織の変形機構解明

(3) BCC/HCP 応力誘起・熱誘起変態の組成依存性と添加元素の影響

(4) BCC/HCP 変態による超弾性効果・形状記憶効果の評価

以上を明らかにし、Mg 合金では過去に報告された例のない BCC/HCP 変態を利用した組織制御による高性能化とマルテンサイトの双晶変形による機能性付加に関する材料学的指針を確立することを目的とした。

実際には(3)(4)の研究に注力したので、これ以降には(3)(4)の研究手法、研究成果について述べる。

3. 研究の方法

まず、Mg-Sc 合金を所望の濃度で得るという作製の課題を解決すべく、メカニカルアロイング法と高周波溶解法を試し、Mg 中に 10~25at%の Sc が固溶した均質で溶け残りのない合金の開発を目指した。

得られたインゴットに熱間圧延を施し、板材を作製し、-180 ~ +320 の恒温槽中で引張試験を行い、応力誘起変態の有無を明確にする。応力誘起変態の有無は、XRD や TEM による組織観察により調査する。応力誘起変態が生じる合金については、各組成における変態誘起応力と温度の関係や DSC 測定により変態エンタルピー H、変態エントロピー S を見積り、Ti 合金の値と比較することで、Mg-Sc 合金の BCC/HCP 変態メカニズム解明を試みた。

超弾性特性については、種々の温度下での応力付荷・除荷を用いた引張および圧縮サイクル試験により評価し、得られる最大回復歪み量を調査した。形状記憶効果については、液体窒素中で薄板試験片を曲げた後、その曲率を記録し、温度を上昇させた後の曲率の変化より回復率を評価した。

4. 研究成果

< Mg-Sc 合金の作製方法の工夫 >

採択前は、Mg-Sc 合金は高純度アルミナ坩堝を用い、高周波溶解炉により溶製していた。溶解は He ガス雰囲気下で 1000 以上まで誘導加熱し行っているが、Mg の沸点より Sc の融点の方が高温であること、Mg 中の Sc の拡散が極端に遅いことから Sc の溶け残りが生じてしまう。

そこで、水素吸蔵 Mg-Ti 粉体合金で実績のあるメカニカルアロイングを用いることを考えた。Mg と Ti は融点が大きく異なるうえに、状態図では混ざらない系にも関わらず、メカニカルアロイングにより合金化することに成功している。この手法により母合金粉体を作製し、さらに高周波溶解することで均質で溶け残りのない合金を目指した。しかしながら、メカニカルアロイングにより得た母合金粉体を用いると、酸化物を多く含んでしまうために、溶解インゴット中に酸化物が分散し、粉体で用いる水素吸蔵合金では問題にならなかったが、この粉末を溶解・鑄造して構造用材料に用いるには、不純物が多すぎて不適であることが分かった。

そこで、本課題で購入した小型高周波溶解炉を用い、るつぼの工夫を行うことで均一で溶け残りのないインゴットの作製を試み、成功した。るつぼにカーボンを用いることで溶湯をより均一に加熱・攪拌することができる。さらに、鑄造することで、高温長時間保持により形成されるスカンジウムカーバイドの量も抑えることが出来ている。以後の研究結果は同様の溶解方法を用いたものである。

< BCC/HCP 応力誘起変態 >

690 30min 熱処理および水焼き入れによって単相化した Mg-20.5at.%Sc 合金を冷間圧延することにより、応力誘起変態の有無を調査した。冷間圧延後に XRD 回折を行った結果、bcc 構造とは異なる応力誘起変態相が出現していることが分かった(図1)また、同じ相が 150 で引張試験した試料でも観察された。TEM 観察の結果、それら応力誘起相は、hcp 構造あるいは orthorhombic 構造を有していることを突き止めた。[7]

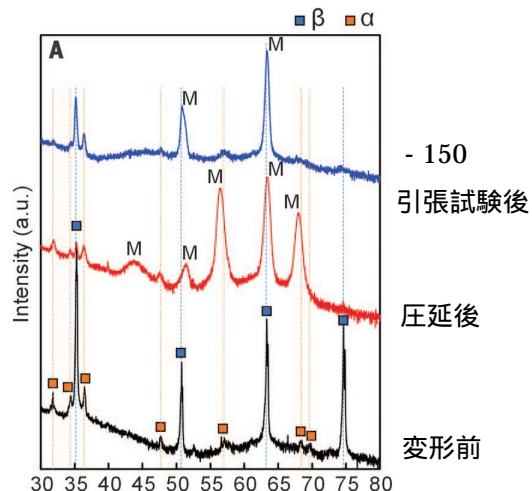


図1 XRDによる相分析

<引張サイクル試験による超弾性効果>

以上の結果を踏まえ、Mg-20.5at.%Sc 組成を有する板状サンプルを用いて、-150 ~ 70 の試験温度範囲にて引張サイクル試験を行った。図2に、20 および-150 における引張サイクル試験により得られた応力-歪み曲線を示す[7]。本引張サイクル試験では、歪みを 1%与えた後、荷重ゼロまで除荷するというサイクル試験を予歪み 3%まで行った。尚、引張サイクル試験に用いたこれら板状サンプルの 相平均結晶粒径(d)とサンプル板厚(t)の比 d/t は 0.42 ~ 0.66 の範囲であった。応力 - 歪み曲線から明らかなように、20 では通常の金属材料のように、応力負荷除荷後では塑性歪みが残留する。この挙動は-100 まで同様であった。また、通常の金属材料と同様に、-100 以上の温度範囲では、試験温度の上昇に伴い降伏応力は低下していくことが分かった。一方で、-150 では、超弾性合金において観察される典型的なフラッグ状の応力 - 歪み曲線を描き、明瞭な超弾性効果が出現した。図3に、同一のサンプルを用いて得られた-150 の試験温度での 8%与歪みまでの応力 - 歪みサイクル曲線を示す[7]。この結果より、純弾性回復および超弾性回復の両方を含めると、最大で 6%程度の形状回復歪みが得られることが分かる。尚、得られた最大超弾性回復歪み量は 4.4%であった。図4に、降伏応力と試験温度の関係を示した。上述したように、-120 程度までは、温度の低下と共に降伏応力は増加する。即ち、-120 以上の温度範囲では、その降伏応力は、すべり変形の臨界応力に対応すると言える。一方で、-120 より低い温度範囲では、逆に、温度の低下に伴って降伏応力は低下する。つまり、-120 以下の温度範囲では、その降伏応力は、マルテンサイト変態誘起応力に対応すると言える。マルテンサイト変態誘起応力 σ_y と温度 T の間には、次式に示すクラジウス-クラペイロン(Clausius-Clapeyron)の関係が成立することが知られている。

$$d \sigma_y / dT = -\Delta S / \varepsilon$$

ここで、 ΔS は単位体積辺りの変態エントロピー変化、 ε は変態歪み量を意味する。図4に示すマルテンサイト変態誘起応力の温度依存性および変態歪み量(最大超弾性歪み量: 0.044)より、本合金の ΔS は-1.1 J/mol·Kと見積もられる。型チタン合金におけるbcc構造からorthorhombic構造へのマルテン

サイト変態における ΔS は-1.3 J/mol·Kと報告されている。それ故、本型Mg-Sc合金においても、bcc-orthorhombic変態に伴い超弾性効果が得られたと示唆される。

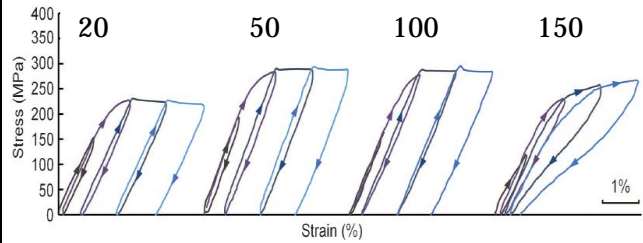


図2 20 ~ -150 におけるサイクル引張試験

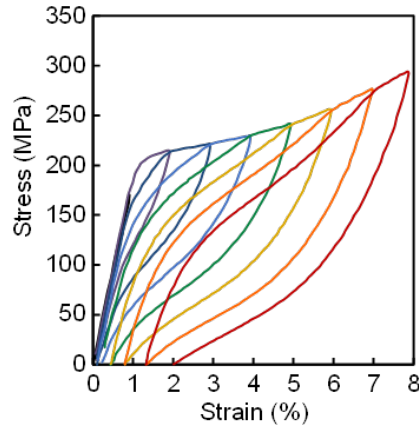


図3 -150 におけるサイクル引張試験

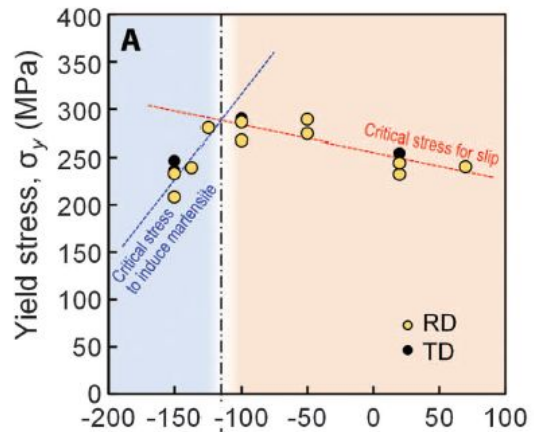


図4 降伏応力の温度依存性

<曲げ試験による形状記憶効果>

Mg-20.5at.%Sc 合金は、-150 という低温であるが、超弾性効果を示すことが分かった。一方で、このMg-20.5at.%Sc合金は、-190 まで冷却しても熱誘起マルテンサイト変態しないことがX線回折より分かった。その故、20.5at.%Sc組成合金では形状記憶効果が得られない。そこで、マルテンサイト変態温度の組成依存性を調査した結果、スカンジウム濃度を低減することにより、マルテンサイト変態温度を上昇できることが分かった[7]。

図 5 に、Mg-18.3at.%Sc 合金において、簡易的な曲げ試験により得られた形状記憶効果を示す[7]。尚、本実験では、液体窒素温度下において直線状に記憶された板状サンプルに曲げ歪みを与え、加熱することによりその形状回復能を評価した。図から明らかなように、曲げ歪みが室温ではほぼ完全に解消され、元の直線形状に戻っていることが分かる。以上のように、本 Mg-Sc 合金は、形状記憶効果および超弾性効果の両方の形状記憶特性を示すことが分かった。

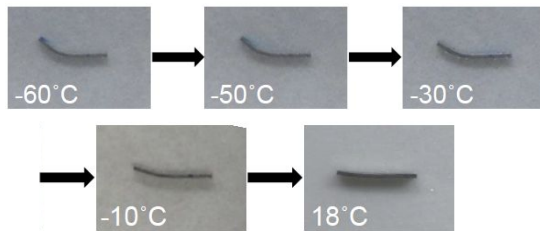


図 5 Mg-18.3at%Sc における形状記憶効果

< 研究成果と今後の展望 >

本研究では、Mg 合金においてもマルテンサイト変態に伴う形状記憶特性が発現することを世界で初めて見出した。本研究の Mg 系形状記憶合金の密度は $2\text{g}/\text{cm}^3$ 程度であり、Mg 合金の特徴である超軽量性を有する。比較的軽い形状記憶合金である Ni-Ti 系や 型チタン系合金と比較しても、その密度は $1/3$ 程度であり、形状記憶合金の中で最も軽い合金となる。それ故、自動車や航空・宇宙産業用の新たな構造機能材料として期待できる。また、Mg 合金は生体分解性を有するため、近年、生体分解性ステントとして注目されている。Sc の生体適合性や生体毒性など様々な調査が必要であるが、本 Mg-Sc 合金は、生体分解性超弾性ステントといった全く新しい医療用機能材料としての可能性を秘めている。それら新規機能性 Mg 合金の実用のためには、室温以上での超弾性効果発現が必須となる。今後、Sc 濃度の最適化やマルテンサイト変態温度に及ぼす第三元素の効果の詳細な調査が望まれる。

[7] Yukiko Ogawa, Daisuke Ando, Yuji Sutou and Junichi Koike; *Science*, 353 (2016), 368-370.

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 5 件)

竹内 悠太, 小川 由希子, 安藤 大輔, 須藤 祐司, 小池 淳一

“ 高 Sc 濃度を有する Mg-Sc-Zn 系合金の引張変形挙動に及ぼす初期組織の影響 ”

日本金属学会誌 81(2017), 266-275 査読有
DOI: 10.2320/jinstmet.JBW201612

Yukiko Ogawa, Daisuke Ando, Yuji Sutou and Junichi Koike

“ Texture randomization of hexagonal closed packed phase through hexagonal closed packed/body centered cubic transformation in Mg-Sc alloy ”

Scripta Materialia, 128(2017), 27-31. 査読有

DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.09.024

Yukiko Ogawa, Daisuke Ando, Yuji Sutou and Junichi Koike

“ A lightweight shape-memory magnesium alloy. ”

Science, 353 (2016), 368-370. 査読有
DOI: 10.1126/science.aaf6524

Yukiko Ogawa, Daisuke Ando, Yuji Sutou and Junichi Koike

“ Aging effect of Mg-Sc alloy with + two-phase microstructure. ”

Materials Transactions 57 (2016), 1119-1123.

査読有

DOI: 10.2320/matertrans.M2016093

Yukiko Ogawa, Daisuke Ando, Yuji Sutou, Kyosuke Yoshimi and Junichi Koike

“ Determination of / phase boundaries and mechanical characterization of Mg-Sc binary alloys. ”

Material science and Engineering A670 (2016), 335-341. 査読有

DOI: 10.1016/j.msea.2016.06.028

[学会発表] (計 11 件)

安藤大輔、竹内悠太、須藤祐司、小川由希子、小池淳一

“ Mg-Sc 基合金における時効硬化挙動 ”

軽金属学会 秋期大会 2017 年 / 国内学会

Yuta Takeuchi, Daisuke Ando, Yukiko Ogawa, Y. Sutou, Junichi Koike
“ The effects of Zn addition on mechanical properties and martensitic transformation temperature for Mg-Sc alloy ”
EUROMAT, 2017 / 国際学会

D. Ando, Y. Takeuchi, Y. Ogawa, Y. Sutou and J. Koike
“ Martensitic transformable Mg-Sc based Alloy and its functionality ”
EUROMAT, 2017 / 国際学会 / 招待講演

D. Ando, Y. Ogawa, Y. Takeuchi, Y. Sutou and J. Koike
“ Deformation twinning and Stress induced Martensitic transformation of Mg alloy ”
日本金属学会 KIM/JIM symposium, 2017
/招待講演 / 国際学会

安藤大輔
“ マグネシウム合金における変形双晶の役割とマルテンサイト変態への展開 ”
日本金属学会, 2017 / 招待講演 / 国内学会

竹内悠太, 小川由希子, 安藤大輔, 須藤祐司, 小池淳一
“ Mg-Sc 合金への Zn 添加がマルテンサイト変態温度並びに形状記憶特性に与える影響 ”
日本金属学会, 2017 / 国内学会

竹内悠太, 小川由希子, 安藤大輔, 須藤祐司, 小池淳一
“ bcc 構造を有する Mg-Sc-Zn 合金の機械的性質 ”
日本材料科学会 若手研究者討論会, 2017

Y. Sutou, Y. Ogawa, D. Ando, J. Koike
“ Magnesium-based shape memory alloy ”
ICOMAT, 2017 / 招待講演 / 国際学会

D. Ando, Y. Ogawa, Y. Sutou, J. Koike
“ Age hardening behavior in BCC type Mg-Sc alloy ”
ICOMAT, 2017 / 国際学会

安藤大輔, 須藤祐司, 小池淳一, Warren Poole
“ Mg-Y 合金における球状圧子を用いたナノインデンテーション応答 ”
日本金属学会 春期講演大会 2017 年

Daisuke Ando, Yukiko Ogawa, Yuta Takeuchi, Yuji Sutou, Junichi Koike
“ Mg-Sc based alloys and its functionality ”
TMS annual meeting, 2017 / 招待講演 / 国際学会

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

取得状況(計1件)

名称：
超弾性効果及び/又は形状記憶効果を発現するマグネシウム合金
発明者：
安藤大輔、須藤祐司、小川由希子、小池淳一
権利者：
国立大学法人東北大学、クリノ株式会社
種類：国際特許
番号：WO2017065208A1
出願年月日：2016/10/13
取得年月日：2017/04/20
国内外の別：国内および国外

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.koike-lab.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安藤 大輔 (ANDO, Daisuke)
東北大学・工学研究科・助教
研究者番号：50615820

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

小池 淳一 (KOIKE, Junichi)
東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授
研究者番号：10261588

須藤 祐司 (SUTOU, Yuji)
東北大学・工学研究科・准教授
研究者番号：80375196

(4) 研究協力者

小川 由希子 (OGAWA, Yukiko)
竹内 悠太 (TAKEUCHI, Yuta)