

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301
 研究種目：研究活動スタート支援
 研究期間：2011～2011
 課題番号：23860009
 研究課題名（和文） β -Sc 相を利用した BCC/HCP 二相マグネシウム合金の組織制御

 研究課題名（英文） Textural control of BCC/HCP two phase Magnesium alloy with the β -Sc phase
 研究代表者
 安藤 大輔 (ANDO DAISUKE)
 東北大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：50615820

研究成果の概要(和文)：

従来の Mg 合金開発では、HCP 相に固溶、析出させる研究が多いが、本研究では Mg-Sc 合金で β -Sc(BCC)相を利用した組織制御により、BCC/HCP 二相化が可能であることを初めて見出した。また、これまでに報告されていた状態図よりも低 Sc 濃度まで β -Sc(BCC)相が存在することがわかった。さらに、本二相合金は従来の Mg 合金の強度延性バランスを凌駕する高強度かつ高延性をもつことがわかった。

研究成果の概要(英文)：

Conventional progress of Mg alloys is the solution or precipitation hardening in HCP Mg phase. So, in this work, I suggested the new two-phase Mg alloy with β -Sc phase. I reappraised the phase diagram by diffusion couples and TEM observation. And I found that β -Sc phase exists in the lower Sc content at 15at% Sc. The fine two-phase texture is obtained in Mg-22at%Sc by casting. This alloy has more excellent in balance of strength-ductility than conventional Mg alloys.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1,300,000	390,000	1,690,000

研究分野:構造・機能材料
 科研費の分科・細目:構造・機能材料
 キーワード:マグネシウム、二相組織制御

1. 研究開始当初の背景

Mg 合金は次世代構造用材料と呼ばれて数十年経つが、未だ十分な実用化には到っていない。

その原因のひとつに、Mg 合金の主相が HCP 構造であるためにすべり変形による均一変形が困難であることが挙げられる。

申請者はこれまでに Mg 合金の変形・破壊機構に関する研究を行ってきた。その結果、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こと、二次双晶化により形成された二重双晶内部で局所的な大変形が生じ、破壊の起点になっていること[1]を世界に先駆けて明らかにした。この破壊的な変形双晶の形成抑制の為に、結晶粒微細化[2]や集合組織のランダム化[3]を目指した熱処理や加工法の研究が数多く行われているが、未だ変形双晶の影響は完全に排除できていないのが現状である。

近年では、Mg-RE(Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)系での合金開発が数多く行われ、長周期積層構造(LPSO)と呼ばれる新規原子配列相を持つ二相合金が開発された。この HCP-Mg 相に LPSO 相を含む二相合金を押し出し加工すると、押し出し方向に引張強度 400MPa と非常に高強度になる[4]。しかし、延性には異方性があり、最も延性のある押し出し方向でも 5%以下という問題がある。また、その他ほとんどの Mg 合金において、主相は Mg の HCP 構造であり、高強度化、高延性化など機械的特性の制御には限界がある。よって、申請者は Mg 合金の結晶構造、組織自体を変えることが必要となると考える。

過去には BCC 構造を主相とする Mg 基合金の研究が、Mg-Li 系において行われている。Mg-Li の二元状態図は共晶型であり、共晶組成の Mg-8wt%Li の密度は約 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ と非常に小さく、急冷凝固、加工熱処理を施すことで微細な $\alpha + \beta$ 二相組織となり超塑性も得られている[5]。しかしながら、室温における最大引張強度が 150MPa 以下と非常に低く、さらに融点が低いので熱的安定性も悪いことが考えられる。さらに、Li が著しく卑な金属であるために耐食性にも大きな問題がある。

2. 研究の目的

そこで、申請者は、新規 Mg 合金として BCC/HCP 二相組織を有する Mg-Sc 系を提案する。状態図の探索から Mg-Sc 二元系が低濃度 Sc でも $\alpha + \beta$ 二相組織となることに注目した。Mg-Sc 系の研究は高温強度向上の目的で極微量添加するもの[4]、Mg-Gd-Sc 系で析出強化を狙ったもの[6]だけであり、組織を BCC/HCP 二相化する目的で Mg に Sc を添加する研究は世界で初めての試みである。また、Mg-Sc 二元系状態図も未だ確定しておらず、幾つもの状態図が報告されている[7,8,9,10,11]。Mg-Sc 二元状態図では、いずれも高温相に BCC 構造の β -Sc が 20at%程度まで存在していると報告されている。

Ti は Mg と同じ HCP 構造を有するが、高温において BCC 構造が存在し、低温相である HCP 構造との間の相変態を利用し、組織を二相化させることで広範な実用化に至っている。さらに熱処理や加工熱処理条件によりマイクロ組織を様々に変化させ、機械的性質、疲労特性を向上させることも可能となる。この状態図から考えると、本合金においても Ti 系と同様に BCC/HCP 二相組織制御という Mg 合金において従来試行されたことのない方法で飛躍的に機械的特性を改善できることが期待できる。

このように、これまでの Mg の新規合金探索研究とは大きく異なり、Ti 系合金のように組織を BCC/HCP 二相化することに注目した点が独創的であり、世界で初めての試みである。本合金系は、Ti において Ti-6Al-4V 合金が開発されたことで羽ばたいたのと同様に、BCC/HCP 二相組織制御により、引張・圧縮特性や疲労特性など種々のニーズに合った特性を生み出せる可能性があり、 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ と比重で Ti 合金の 1/2 以下という超軽量の実用合金となり、軽量合金代表格の Al 合金や Ti 合金を匹敵するようなブレイクスルーとなるポテンシャルをもっている。

申請者はこれまでに Mg-22at%Sc において熱処理プロセスにより、BCC 構造を有する β -Sc マトリックス中に微細な HCP-Mg が析出することを見出した。そこで、本研究では Mg-Sc の合金の BCC/HCP 相を利用した組織制御を用いて、Sc 添加量、熱処理条件による強化を試み、機械的特性と組織との関係性を明らかにし、高強度、高延性を有する新規 Mg 合金を創製することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、Mg-Sc合金を用いて、Sc 添加量、熱処理条件によって Mg 合金の BCC/HCP 二相組織制御による強化を試み、その組織と機械的特性との関係性を明らかにするために行った。そのために、

- ① 合金化手法を確立し、Sc を 10~30at%程度まで固溶させた試料を作製する。
- ② 溶体化処理後に、熱処理プロセスの違いによる組織の変化を観察する。
- ③ 引張試験や圧縮試験を行い、機械的特性を調査し、組織と機械的特性の関係性を明らかにする。

という三点を当初の計画としていた。

合金化手法は、当初、原料をカーボン坩堝に入れて、石英管に Ar 封入し、電気炉を用いて 800~1000 度でじっくりと固液拡散による合金化を行う予定であった。その理由は Sc の融点が 1541°C なのに対して、Mg の沸点は 1091°C とそれより低く、さらに蒸気圧も高いことから、アーク溶解炉や高周波溶解炉で合金化することが非常に難しいと考えられたからである。しかし、工夫をすることで安全に高周波溶解できることが分かったので、その方法を結果で示す。

また、熱処理プロセスと組織変化の関係を調べる為に、まず、拡散対による実験で状態図の再検討を行った。表面を平滑化し、酸化膜を除去した Pure-Mg と Pure-Sc を Mo 製の治具で圧

着し、400-600°C で 24 時間の熱処理を行い、SEM/EDX 分析によって拡散の様子を観察した。さらに、10-30at%Sc の MgSc 合金を 400-600°C で 2 時間の熱処理後に急冷することで組織を凍結し、XRD によって相構造を調査した。

組織と機械特性の関係調査に関しては、 α -Mg と β -Sc の二相になるとき、 β -Sc の単相になるときの引張特性について調査した。

4. 研究成果

まず、合金化手法について工夫した点について報告する。当初は原料をカーボン坩堝に入れて、石英管に Ar 封入し、電気炉を用いて 800~1000 度でじっくりと固液拡散による合金化を行う予定であったが、それでも Mg の蒸気圧が高く、沸点以下でも容易に蒸発することが分かった。また、石英管に封入する為に、カーボン坩堝を小さく、細く設計せねばならず、得られる合金量が少ないという問題があった。

そこで、蓋付のカーボン坩堝を作製する工夫を行った。さらに、赤外線放射温度計にて坩堝の蓋の温度を測定することで、内部の温度をモニタリングすれば、高周波溶解炉でも蒸発せずに、溶解が可能となった。この方法では一度に 30g 程度の合金が得られ、歩留りが減り効率が増した。

次に、拡散対法を用いて状態図の再検討を行った結果を示す。例として 600°C で 24 時間熱処理を施した拡散対の界面を SEM 観察した結果を図 1 に示す。

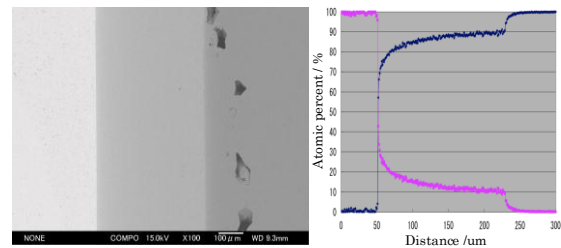


図 1 拡散対の界面の SEM/EDX の結果

右側が純 Mg、左側が純 Sc で、その間に拡散層

が形成されている。SEM/EDX の結果から、拡散層は単相であることが分かった。また、Mgと拡散層、拡散層とScの界面からTEM試料を作製し、TEM/EDX を行って状態図を作製した。これを400、450、500、550、600℃においても行ったものを図3にまとめた。

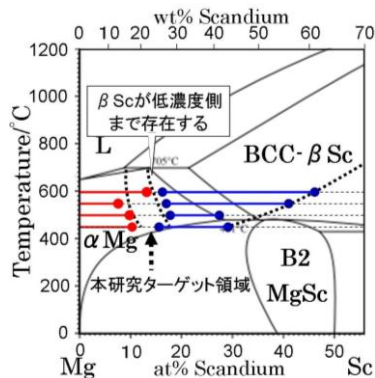


図2 本研究により再検討した状態図

この作成した状態図により BCC の β -Sc が従来の報告よりも低 Sc 濃度側まで広がることが示唆された。この結果をもとに、Mg に 10-30at%Sc を添加した合金を作製し、20at%Sc において、図3に示す極微細な BCC/HCP 二相組織を得た。ここで BCC と HCP は Burgers の関係を持っており、铸造 BCC 相に等方的に72方向のバリエントが形成できることが示唆される。

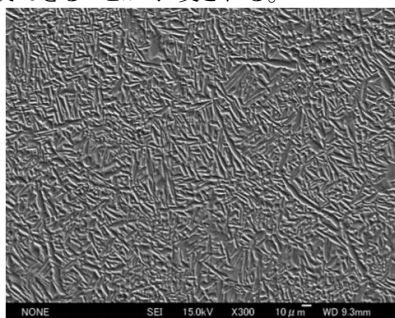


図3 Mg-20at%Sc の α - β 二相組織

さらに、この試料の引張特性を評価すると、降伏強度 330MPa と高強度でありながら、破断伸びが 33%程度と高延性を示すことがわかった。これは汎用マグネシウム合金板材の AZ31B に比べ、二相化によって高強度、高延性が得られたと言える。

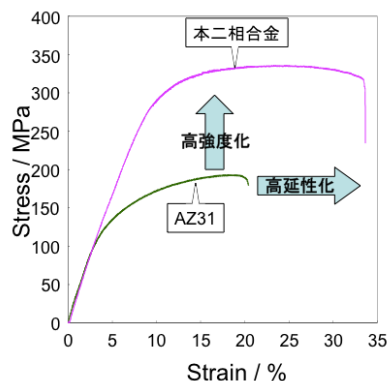


図4 本二相合金の応力-ひずみ曲線

また、図5に過去に開発された種々の Mg 合金の降伏強度 vs 破断伸びの関係である強度延性バランス図を示す。Mg-Sc 合金は、汎用合金の特性を大きく上回った LPSO 相 Mg 合金をもはるかに上回っていることがわかる。また、現状では溶解後に熱間圧延、溶体化しただけであり、さらに溶体化後の冷却速度や加工熱処理条件によりマイクロ組織を様々に変化させれば、さらなる高強度・高延性化が実現し、世界最高強度かつ高延性を併せ持つ Mg 合金の開発が期待できる。

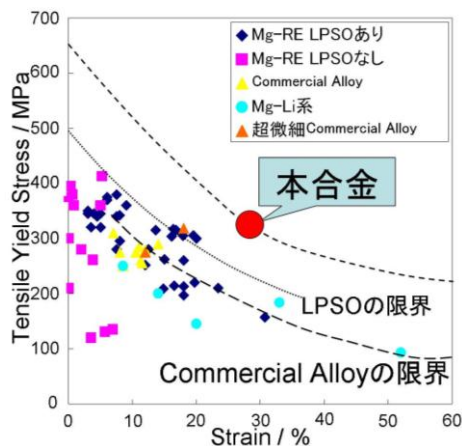


図5 本合金と他の Mg 合金の強度延性バランスの比較

参考文献

- [1] D. Ando, J. Koike, Y. Sutou, Acta Materialia, Vol. 58, Issue 13, 2010, pp4316-4324
- [2] Miura H et al., Transactions of Nonferrous Metals Society of China Vol.20, Issue 7, 2010, pp1294-1298

- [3] Kim WJ et al, Acta Materialia Vol. 51, Issue 11, 2003, pp3293-3307
- [4] Matsuda M, Ii S, Kawamura Y, et al., Materials Science and Engineering A, Vol.393 Issue 1-2, 2005, pp269-274
- [5] Metenier P et al., Materials Science and Engineering A, Vol.125, Issue 2, 1990, pp195-202
- [6] Matsuda M et al., Materials Science and Engineering A, Vol.393 Issue 1-2, 2005, pp269-274
- [7] Mordike BL. Metallurgical and Materials Transactions A, 36A, (2005) 1729-1736
- [8] Liang Zheng, et al Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) pp8832-8839
- [9] J. Less-Common Metals. 18 (1969) 305-308
- [10] Binary Alloys Phase Diagrams, Vol.3, 2nd ed., ASM International
- [11] H. Okamoto, Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 30 No. 6 2009

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

D. Ando, Y. Sutou and J. Koike, TMS annual meeting 2012, 12th-16th, March, Orlando, USA

“ The investigation of twin boundary structure in Magnesium alloy ”

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安藤 大輔 (ANDO DAISUKE)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 50615820

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし