

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820364

研究課題名(和文)(Mg, Sc)規則BCC相を利用したMg合金の高強度化

研究課題名(英文)High strength Mg-Sc alloy using Ordered BCC phase

研究代表者

安藤 大輔(Ando, Daisuke)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50615820

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：HCP単相やBCC単相、HCP+BCC二相組織を呈するMg-Sc合金を作製し、機械特性、特にビッカース硬さに関して系統的に調査した。HCP単相、BCC単相のビッカース硬さを計測したところ、それぞれ115、100HVであった。また、BCC単相の試料(16.8at.%Sc; EPMAで測定)を様々な温度にて時効熱処理を行った結果、BCC相中にHCP相がBurger'sの関係で析出することが分かり、200℃で5時間時効することで、HCP相は数十nm程度の大きさで高密度に析出し、その硬さは231.5HVにも達した。この硬さは金属ガラスを除いては、Mg基で最も高い値であった。

研究成果の概要(英文)：In this study, the mechanical properties, especially Vickers hardness, were investigated in various Mg-Sc alloys with hcp single phase, bcc single phase and hcp+bcc dual phase. These Vickers hardness were 115HV for hcp, 100HV for bcc. After aging treatment at 473 K for 18 ks in Mg-16.8at%Sc, the maximum Vickers hardness was 231.5HV which is highest value in Mg based alloy expected for metallic glass. The hardening mechanism was discussed according to TEM, SEM/EBSD and XRD results. This significant age-hardening could be explained by the solid-solution hardening of Sc in Mg and the grain refinement hardening by the nano-size hcp precipitates.

研究分野：材料工学

キーワード：マグネシウム スカンジウム 二相組織 時効硬化

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-RE (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)合金においても同様である。Mg-RE合金は、長周期積層構造(LPSO)相を析出させることによって、押出方向の引張強度が450MPaと高強度になることが報告されている[1]。しかし、LPSO相といえどもHCP構造を基本とした析出相であるため延性には異方性があり、最も延性のある押出方向でも5%程度の破断伸びという問題がある。このように、母相の選択肢としてHCP単相しかないことが、Mg合金の根本的問題である。

チタン合金のように、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。この観点において、Mg-Li合金は唯一BCC/HCP二相組織を有することが報告されており、超塑性を発現するなど興味深い結果が得られている[2]が、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。近年、その良プレス加工性からノートPCの筐体に採用されたが、まだ構造材料として十分な強度のMg二相合金とは言えない。

以上の背景より、私は、Mg基の二相合金の可能性を調査してMg-Sc合金を見出した。既存の状態図によればMg-Sc系では高Mg濃度側までBCC相が張り出している。私は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、Fig.1のように(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相は焼入れにより一部B2構造へと規則化することを見出した。また、この拡散対実験において、BCC(Mg,Sc)単相を450℃で24時間保持することでFig.2に示すような微細なBCC/HCP二相組織が得られた。

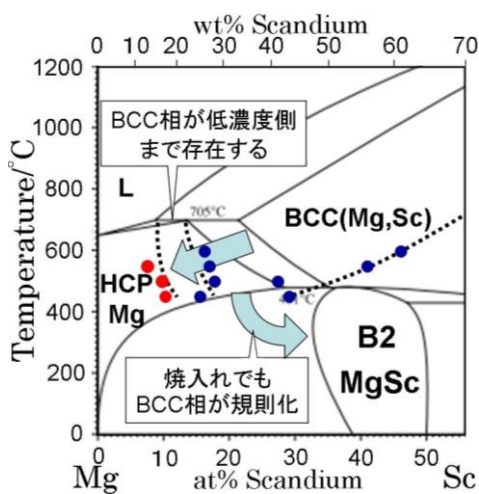


Fig.1 Mg-Sc 二元系状態図

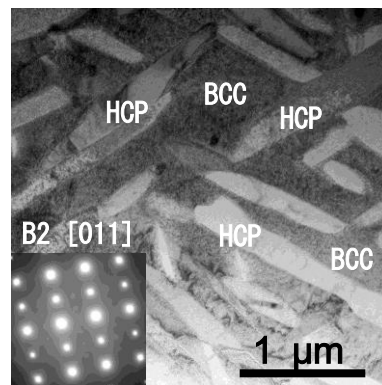


Fig.2 本合金のBCC/HCP二相組織

以上の結果を基に、BCC/HCP二相およびBCC単相合金を作製し、その引張特性を評価した(Fig.3)。現状のMg-Sc合金は、溶解後に熱間圧延、溶体化しただけであり、BCC相の結晶粒径が200 μm程度と粗大であったが、従来合金と比較して、BCC/HCP二相合金は高強度で、さらにBCC単相合金はB2構造に規則化しているにも関わらず、250MPa以上の強度を持ちつつ15%以上の伸びを有することが明らかになった。よって、溶体化後の冷却速度や加工熱処理により、二相微細組織を得ることにより、世界最高の強度と延性を併せ持つMg合金開発が期待できる(Fig.4)。

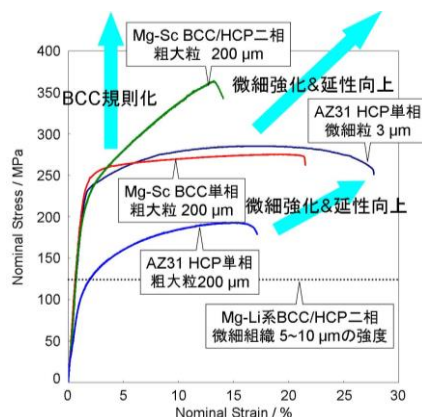


Fig.3 本合金の応力ひずみ曲線

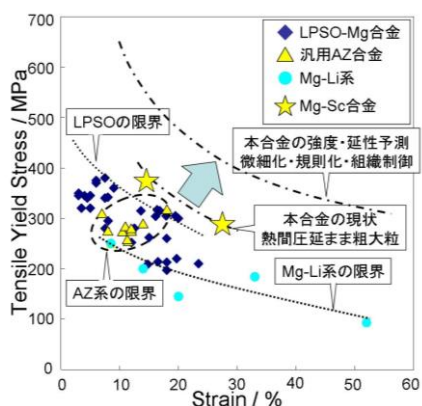


Fig.4 種々Mg合金の強度延性バランス

[1] Matsuda M et al., Mater. Sci. Eng. A, 393,1-2, 2005, 269-274

[2] Metenier P et al., Mater. Sci. Eng. A, 125, 2, 1990, 195-202

## 2. 研究の目的

そこで、本研究では Mg-Sc 合金の Sc 添加量の最適化を行い、機械的特性に優れた組織を加工熱処理により作りこむことを目的とし、特にビッカース硬度に注目して、BCC 単相からの時効硬化を利用した微細析出強化の検討を行った。

## 3. 研究の方法

本研究で使用した合金の作製方法について以下に記す。

Mg (99.99%) と Sc (99.9%) をカーボンルツボに秤量し、He ガスで置換した高周波溶解炉にて十分に時間をかけて熔融させ作製した。鋳塊の最表面はルツボの影響が出ないように削り落とした。

得られたピレットを電気炉で 600°C に加熱し、圧下率 10% ずつ熱間圧延を施し、再度 600°C に加熱することで再結晶させるというプロセスを繰り返し、板厚を 15mm → 3mm とした。その後、冷間圧延にて厚さを 1mm にした。

試料は BCC 単相化するために 700°C で 30 日間熱処理し、水焼き入れを行った。

また、時効析出の生じる温度を調査するために示差走査熱量測定 (DSC) を行った。

以上の試料を 125~400°C で、5~360ks の範囲で時効熱処理を行い、マイクロビッカース硬度測定 (0.3kgf) により評価を行った。

材料組織に関しては、SEM/EBSD 観察および断面 TEM 観察によって調査した。

## 4. 研究成果

まず、DSC の結果を Fig.5 に示す。一旦 -50°C まで冷却した後、0~500°C までの熱流量を測定した結果である。150°C から 250°C の範囲に発熱ピークが観察された。この結果は、BCC 相中に析出反応が起こったことを示唆している。よって、発熱ピーク温度の 200°C と、それ以上の温度として 300、400°C を選択し、各温度で時効熱処理を行い、硬度の変化を測定した。

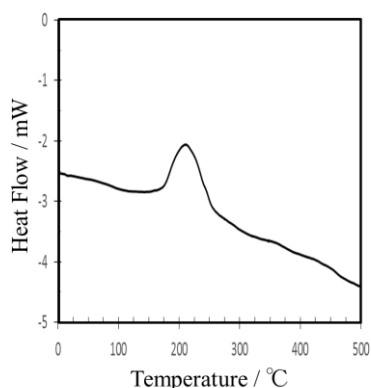


Fig.5 Mg-16.8at%Sc の示差熱量測定結果

次に、時効硬化挙動について Fig.6 に示す。時効熱処理前の BCC 単相の硬さは 100Hv ほどであった。200°C の時効では 600s までは硬さの変化は内が、その後急激な硬度上昇を示し、1.8ks でピーク硬さ 231.5Hv となり、その後硬さは減少した。Mg 基の合金において、このピーク硬さは金属ガラスを除いては世界で最も高い値であった。DSC において発熱ピーク温度よりも高い温度での時効では 60s の熱処理でも硬さは 150Hv まで上昇するが、その後過時効によって硬さは減少した。これらの結果から、BCC 相中に析出物が微細に形成され時効硬化し、その後析出物が粗大化して過時効を示したと考えられる。そこで、XRD によって、時効によって析出された相の調査を行い、Fig.7 に示した。Fig.7 は 200°C の時効を記載の時間行った時の結果である。硬さが上昇する前は BCC 単相であるのに対し、硬さが上昇してくると BCC 相のピーク強度が減少し、 $\alpha$  Mg-HCP 相のピークが現れた。また、ピーク時効時には HCP 相のピークはブロードになっていることから、HCP 相は非常に微細であることが示唆された。以上の結果から、BCC 単相を有する Mg-Sc 合金の時効硬化挙動は BCC 相中に HCP 相が生じることによって急激な硬さの上昇が生じていたことになる。このような硬化挙動は Ti 合金によく見られる。つまり、本合金は Ti 合金のように加工熱処理プロセスによって自在に材料組織を制御出来る可能性があると言える。

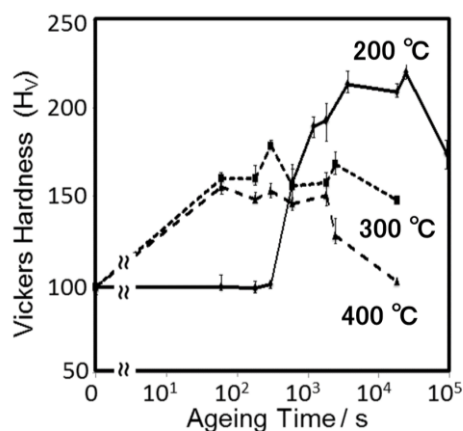


Fig.6 Mg-16.8at%Sc の時効硬化挙動

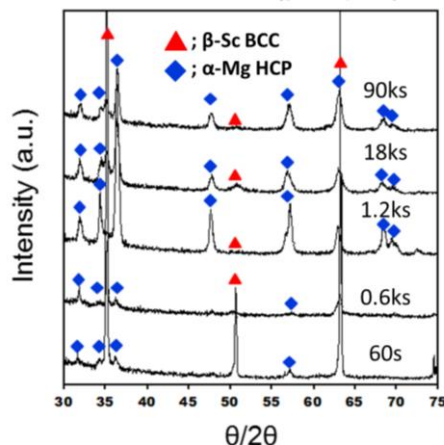


Fig.7 200°Cにおける時効時の析出物分析

最後に、200°Cと400°Cでのピーク時効時の組織観察結果を示す。Fig.8 は 200°Cのピーク時効時の組織であり、非常に微細に HCP 相が形成していることがわかる。HCP 相は針状に形成され、その大きさは長さ1µm以下、幅50nmほどであり、非常に密に生じていた。それに対して、400°Cにおけるピーク時効時には、生じた HCP 相は、長さ3µm以下、幅 200nmほどと大きかった。以上のことから、生成した HCP 相の大きさが硬さに影響していると考えられる。ホールペッチの法則から結晶粒径が 30nm になると 230Hv となることから 200°Cのピーク時効での硬さも説明できる。また、400°Cのピーク時効において BCC 相から HCP 相が形成される際の角度関係を調査した。Fig.9 で示した EBSD の結果から、 $\beta(101) // \alpha(0001)$ 、 $\beta[-111] // \alpha[1-210]$  の角度関係にあることから、両相は Burgers の関係にあることがわかった。この角度関係は Ti 合金などにおいて、BCC/HCP 変態する場合と同じである。

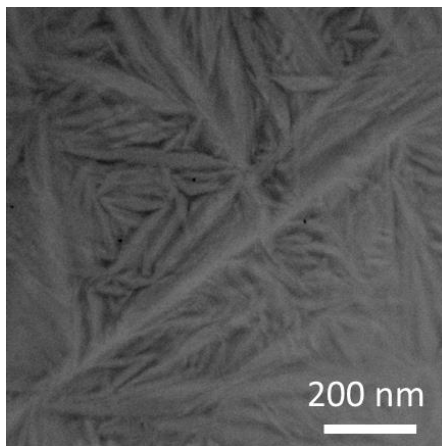


Fig.8 Mg-16.8at%Sc の 200°Cにおけるピーク時効硬化時の TEM 観察結果

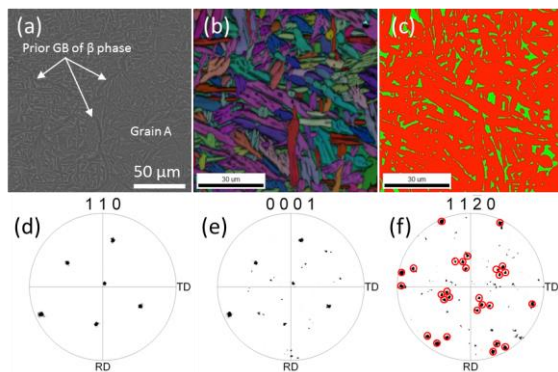


Fig.9 400°C時効で形成されるHCP相と母相の BCC 相の角度関係

以上のことから、提案する Mg-Sc 合金において、熱処理により Ti 合金のような組織制御が可能であることを示した。また、機械的強度を示すビッカース硬さ試験において、Mg 基で金属ガラスを除いては世界最高硬さとなった。今後、これらの合金の引張強度や圧縮強度についても同様に調査していく予定である。

## 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 5 件)

1. “Significant age hardening response of BCC/HCP dual phase Mg-Sc alloy”  
Daisuke Ando, Yukiko Ogawa, Yuji Sutou, Junichi Koike,  
 International conference on Solid-Solid phase Transformations in Inorganic Materials PTM2015, 29<sup>th</sup> June- 3<sup>rd</sup> July 2015, Vancouver, Canada

2. “Deformation of HCP/BCC boundary and mechanical properties of dual phase alloy in binary Mg-Sc system”  
 Yukiko Ogawa, Daisuke Ando, Yuji Sutou, Junichi Koike,  
 International conference on Solid-Solid phase Transformations in Inorganic Materials PTM2015, 29<sup>th</sup> June- 3<sup>rd</sup> July 2015, Vancouver, Canada

3. “Microstructure and Mechanical properties of high strength BCC/HCP dual phase Mg-Sc alloys”  
Daisuke Ando, Yukiko Ogawa, Yuji Sutou, Junichi Koike,  
 FiMPART’15, 12<sup>th</sup>-15<sup>th</sup> June 2015, Hyderabad, India

4. “BCC/HCP 二相 Mg-Sc 合金の時効硬化挙動”  
安藤大輔、小川由希子、鈴木哲、須藤祐司、小池淳一  
 日本金属学会 2014 年秋期講演大会、2014 年 9 月 24-26 日、名古屋大学、名古屋

5. BCC/HCP 二相組織を有する Mg-Sc 合金の機械強度と組織”  
安藤大輔、小川由希子、鈴木哲、須藤祐司、小池淳一  
 軽金属学会 2014 年春期講演大会、2014 年 5 月 17-19 日、広島大学、広島

[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]  
ホームページ等

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