

# 相変態を利用した 高性能マグネシウム合金の開発

小川 由希子\*

## 1. はじめに

昨秋、第28回日本金属学会奨励賞を戴きましたこと、改めて関係者の皆様に感謝申し上げます。この度、寄稿の機会をいただきましたので、奨励賞受賞対象である相変態を利用した新規マグネシウム合金の開発に関する研究についてご紹介させていただきます。本研究成果は、主に東北大学大学院博士課程在籍時に得られたものであり、本研究の遂行にあたり多大なるご指導・ご助言をいただきました、東北大学 小池淳一 教授、須藤祐司 准教授、安藤大輔 助教をはじめ関係者の皆様に深く御礼申し上げます。

## 2. マグネシウム合金の現状と本研究の着想

マグネシウム(Mg)は実用金属の中で最軽量であり、その密度は $1.74 \text{ gcm}^{-3}$ と、軽量金属に分類されるアルミニウム(Al)およびチタン(Ti)の約 $2/3$ ,  $1/3$ である。この軽さを利点とし、これまでに自動車用部品やノートパソコンの筐体に使用されてきた。一方、Mgの持つ欠点の一つに冷間加工性の乏しさが挙げられ、これに伴う任意形状への成形性の問題から、用途は制限されているのが現状である。この欠点の大きな要因はMgの結晶構造にある。Mgは異方性の高い六方晶(hcp)構造をとるため、独立なすべり系が少なく、かつ室温においては主すべり系である底面すべりが他のすべり系に比べ圧倒的に活動しやすい。従って、すべり変形のみでは等方変形を生じることが困難であり、この変形の不均一性を補うため、変形双晶が導入される。しかしながら、現在最も汎

用されているMg合金AZ31において、この変形双晶が起点となり結果的に早期破断に至るとの報告がなされている<sup>(1)</sup>。そこで、この難加工性向上のため、結晶配向性の制御や結晶粒径微細化による粒界すべりの利用といった方法に加え、すべりによる等方変形が可能な結晶構造の導入が試みられてきた。Mgにリチウム(Li)を約20 at%以上加えると、その結晶構造はhcp構造から体心立方(bcc)構造へと変化する<sup>(2)</sup>。よって、Mg-Li合金においては、bcc( $\beta$ )相を利用することにより加工性の大きな向上に成功し<sup>(3)</sup>、世界最軽量(2018年5月現在)ノートパソコンの筐体にも使用されている。

これまでに報告されている二元系状態図によると、Mgリッチの組成域、すなわちMg-X二元系合金においてbcc構造を取りうるXの候補としてはLiの他にスカンジウム(Sc)がある<sup>(4)</sup>。Mg-Sc合金におけるhcp( $\alpha$ )相もScを最大で20 at%程度固溶する。一方、両者の二元系状態図には $\alpha/\beta$ 相境界の入り方に違いがある<sup>(2)(4)</sup>。Mg-Li状態図における $\alpha/\beta$ 相境界は組成依存性をほとんど持たないが、Mg-Sc状態図においては、高温域でのみ $\beta$ 相が得られ、 $\beta$ 単相域は高温ほど低Sc濃度側へと張り出しているため、その $\alpha/\beta$ 相境界は組成依存性を持つ。このことから、Mg-Sc合金においては、Mg系ではこれまで例のない相変態を利用し、熱処理条件に応じた組織制御が可能であると予測できる。しかしながら、Mg-Sc合金の機械的特性に関する研究報告は $\alpha$ 単相へのSc添加効果に限られ<sup>(5)</sup>、 $\beta$ 相を利用した研究はなされていなかった。そこで、本研究ではMg-Sc合金における $\alpha/\beta$ 相変態に着目し、機械的特性の向上に加え新たな機能性付与を試みってきた。

\* 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点; 研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)  
Development of High Performance Magnesium Alloy Through Phase Transformation; Yukiko Ogawa (Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba)  
Keywords: *magnesium alloy, phase transformation, mechanical property, age hardening, shape memory alloy, martensitic transformation*  
2019年2月27日受理[doi:10.2320/materia.58.395]

### 3. Mg-Sc 二元系状態図の再検討と組織

Mg-Sc 二元系状態図はいくつかの報告があるが、各々に異なる点がある<sup>(4)(6)(7)</sup>。一方、相変態による組織制御を行うためには、正確な状態図が必要となる。ここで、既報の状態図の $\alpha+\beta$ 二相域に注目すると、実験的には、組織観察により単相・二相を分類し、その作り込み組成をプロットすることでのみ推定されており、各々の状態図ではその形状が大きく異なる。そこで、本研究を開始するにあたり、正確な二相域の決定を行った。この際、拡散対法および合金法の二種類を用いた。図1に再検討した状態図を示す。得られたデータ点は B. J. Beaudry と A. H. Daane によって報告された状態図上にプロットしており<sup>(4)</sup>、図中黒色丸は拡散対法、灰色丸は合金法において $\beta$ 単相であった試料、白丸は合金法において $\alpha+\beta$ 二相であった試料の Sc 濃度測定結果を示している。なお、濃度測定には電子線マイクロアナライザ (EPMA) を使用した。黒の実線で示したのが、本実験において得られた二相境界であり、既報状態図における相境界は全て点線で記してある。図1より、本実験にて得られた二相域は既報の状態図よりも低 Sc 濃度側に存在し、その傾向は高温ほど強いことが分かった<sup>(8)</sup>。

再検討した状態図を基に、同一組成を有する Mg-Sc 合金において熱処理温度により組織が実際に変化するかを調査した。この際、使用した合金の組成は、Mg-20.5 at% Sc であり、本研究では主に本組成の合金を用いている。図2に示す通り、690°Cで10分間熱処理後水冷した場合、 $\beta$ 単相が得られ、625、600°Cで10分間熱処理後水冷した場合は $\alpha+\beta$ 二相であった。また、600°Cで熱処理した場合は625°Cに比べ $\alpha$ 分率が増加していた。従って、図2より、 $\alpha$ 分率は熱処理温度の低下とともに増加し、その組織は熱処理温度により制御可能であることが確認できた。

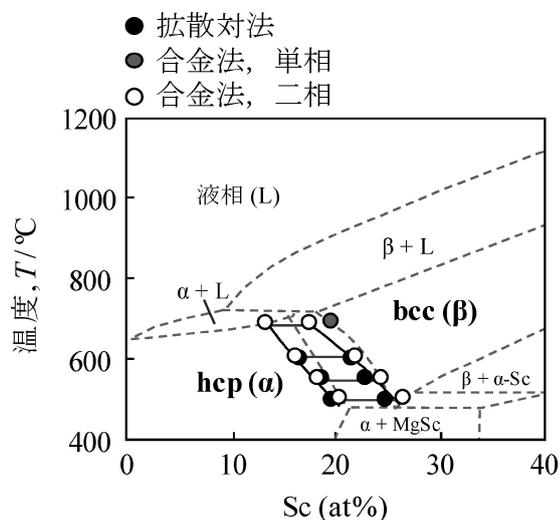


図1 Mg-Sc 二元系状態図<sup>(4)</sup>。

### 4. Mg-Sc 合金の機械的特性

$\beta$ 相の導入による冷間加工性への効果を調査するため、 $\beta$ 単相および $\alpha+\beta$ 二相組織を有する試料の冷間圧延における圧延限界を評価した。 $\beta$ 単相および $\alpha+\beta$ 二相組織は、各々690°Cにて30分および600°Cにて1時間熱処理後、水冷することにより得た。本実験に使用した合金は、Mg-20.5 at% Sc であり、反射電子像にて解析した結果、 $\alpha+\beta$ 二相試料における $\alpha$ 分率は37.1%であった。ここで、冷間加工性  $W$  は、焼鈍を行わずに圧延を続けた際に圧延板の端に明瞭なクラックが入るまでの合計圧下率 (圧延限界) とし、 $W = (t_0 - t_{crack}/t_0) \times 100(\%)$  と定義した。 $t_0$  は冷間圧延前の板厚、 $t_{crack}$  はクラックが生じた際の板厚を示す。また、1パス当たりの圧下率は約2%とした。図3にMg-Sc合金の冷間加工性を示す。比較材として、純MgおよびAZ31の冷間加工性も示した。純Mg, AZ31の値は参考文献<sup>(9)(10)</sup>より引用しており、これらの1パスあたりの圧下率は約1%, 1.5%であった。従って、本実験における圧延条件は図3に示した純Mg, AZ31よりも厳しいものである。しかしながら、Mg-Sc合金の $\beta$ 単相、 $\alpha+\beta$ 二相試料の合計圧下率は42, 45%といずれも高い冷間加工性を示した。純Mg, AZ31と比較すると、その値は約2倍であった。更に、 $\alpha+\beta$ 二相試料は $\beta$ 単相とほぼ同等の冷間加工性を示すことが明らかとなった。こ

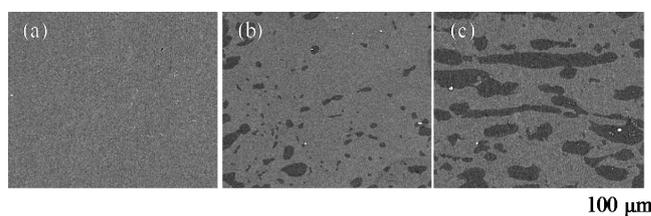


図2 様々な熱処理温度における Mg-20.5 at% Sc の組織、熱処理温度：(a) 690°C, (b) 625°C, (c) 600°C, 熱処理時間：10分間、熱処理後水冷。

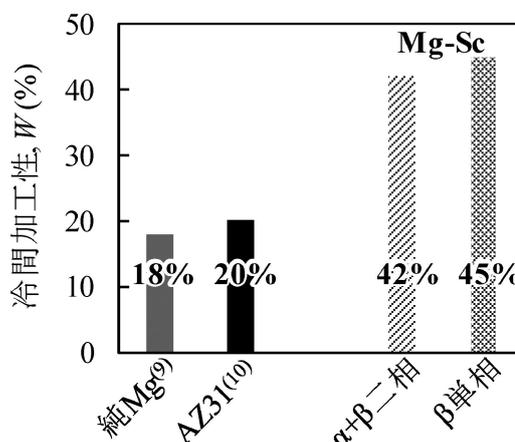


図3  $\beta$ 相を有する Mg-20.5 at% Sc の冷間加工性<sup>(9)(10)</sup>。

のことから、Mg-Sc合金における $\alpha$ 相は高い加工性を示すと考えられる。そこで、次に $\alpha$ 単相における冷間加工性を調査した。また、Mg-Sc合金における $\alpha$ 相は $\beta$ 相への変態を用いることでその集合組織を制御可能である<sup>(11)</sup>。このため、集合組織と冷間加工性の関係も併せて調査した。

本実験では、下記の2つの熱処理履歴(A, B)により、異なる集合組織を持つ2種の $\alpha$ 単相試料を作製した。Aでは、600°Cで1時間熱処理後水冷し $\alpha+\beta$ 二相とした後、500°Cで144時間熱処理後水冷し当軸粒を有する均質な $\alpha$ 単相を得た。一方、Bにおいては690°Cで30分間熱処理後水冷し $\beta$ 単相とした後、500°Cで144時間熱処理後水冷し当軸粒を有する均質な $\alpha$ 単相を得た。熱処理履歴A, Bを経た $\alpha$ 単相試料の(0001)極点図を図4(a), (b)に示す。ここでRDは圧延方向、TDは圧延直角方向を表している。図4(a)から、Aを経た場合には極がTD方向に広がった弱集合組織を持つことが分かる。一方でBを経た場合、ランダムな集合組織を有することが(b)より明らかである。これら $\alpha$ 単相試料の冷間加工性は図4(c)に示した。Aを経た試料の合計圧下率は34%であり、Bを経た場合は40%まで向上することが分かる。従って、Mg-Sc合金の $\alpha$ 単相は純MgやAZ31に比して高い冷間加工性を示し、ランダム配向を有する場合、その冷間加工性は $\beta$ 単相と比べても遜色ないものであることが明らかとなった。また、弱集合組織を持つAを経た $\alpha$ 単相試料においても30%以上の高い値が得られた一因として、hcp構造の軸比 $c/a$ の変化があると考えられる。MgにLiを添加すると、添加量の増加とともに延性は向上することが知られているが、このLiの添加により $\alpha$ 相の $c/a$ が低下し非底面すべりの臨界分解せん断応力(critical resolved shear stress, CRSS)は低下する一方、底面すべりのCRSSは上昇するとの報告がある<sup>(12)-(16)</sup>。実際に、Aを経た $\alpha$ 単相試料中の $c/a$ は、そのXRD測定結果より1.615と算出できる( $a = 0.3229$  nm,  $c = 0.5215$  nm)。この値は、純Mg(1.624)やAZ31(1.625)より小さい値であり<sup>(17)(18)</sup>、Sc添加により $c/a$ が低下したと考えられる。以上より、 $\alpha$ 単相試料において得

られた高い冷間加工性は、 $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態により弱化またはランダム化した集合組織と $c/a$ の低下によるものであると結論付けられる。

図5には、様々な組織を有するMg-20.5 at% Scおよび実用軽量合金の機械的特性をプロットした<sup>(8)(19)-(21)</sup>。縦軸は比強度、横軸は引張試験における延性である。ここで、Mg-20.5 at% Scの比重はMg, Scの密度から約2.01と推定され、比強度の算出にはこの値を利用した。図5に示したMg-20.5 at% Scの詳細な機械的特性および熱処理条件は表1にまとめた。また、 $\beta$ 相を有するMg-Sc合金を低温で時効すると、微細な針状または板状の $\alpha$ 相が $\beta$ 相内に析出しその硬度が著しく上昇する<sup>(19)(22)</sup>。そこで、初期組織を $\beta$ 単相および $\alpha+\beta$ 二相とし時効処理を施した試料の引張特性を調査した結果、 $\beta$ 単相を初期組織とした場合にはほぼ弾性域で破断し、非常に脆いことが分かった<sup>(19)</sup>。このため、図5には初期組織を $\alpha+\beta$ 二相とした場合の時効硬化後の引張特性のみ示してある。図5より、本研究において得られたMg-Sc合金は実用Mg, Al合金に比して高延性かつ高比強

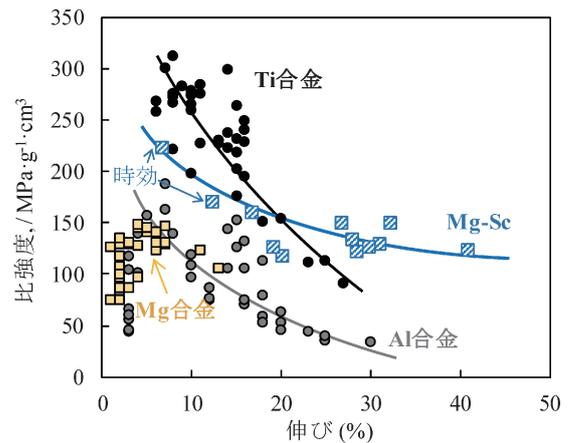


図5 Mg-Sc合金・実用軽量合金の比強度と延性<sup>(8)(19)-(21)</sup>。

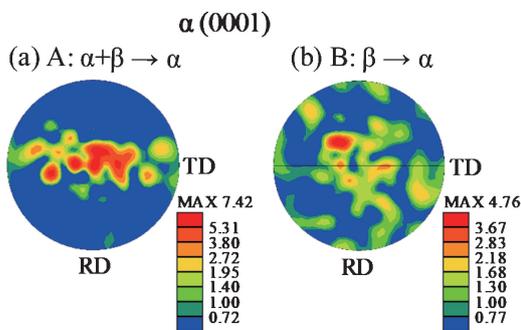


図4 (a)熱処理履歴Aを経た $\alpha$ 単相Mg-20.5 at% Scの(0001)極点図, (b)熱処理履歴Bを経た $\alpha$ 単相Mg-20.5 at% Scの(0001)極点図, (c) $\alpha$ 単相Mg-20.5 at% Scの冷間加工性<sup>(9)(10)</sup>。

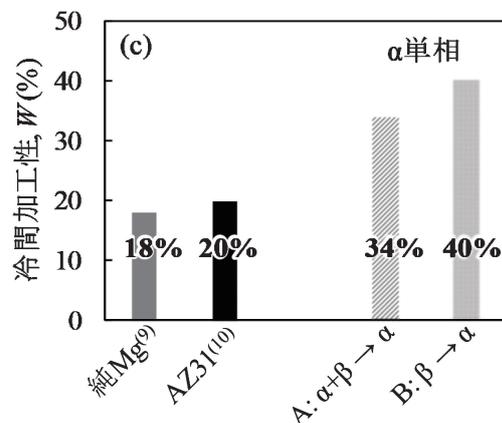


表1 様々な熱処理条件における Mg-20.5 at%Sc の機械的特性<sup>(8)(19)</sup>.

熱処理条件	伸び (%)	最大引張強度 (MPa)	比強度 (MPa·g <sup>-1</sup> ·cm <sup>3</sup> )
500°C 10分	27	314	149.5
550°C 10分	16.9	333	158.6
600°C 10分	32.4	312	148.6
625°C 10分	19.4	265	126.2
690°C 10分	28.6	254	121.0
690°C 30分	41	257	122.4
690°C 30分 →500°C 4時間	30	263	125.2
690°C 30分 →550°C 48時間	31.3	271	129.0
690°C 30分 →600°C 24時間	20.4	244	116.2
600°C 1時間	28.2	280	133.3
600°C 1時間 →200°C 4時間(時効)	12.5	357	170.0
600°C 1時間 →200°C 5時間(時効)	6.9	465	221.4

度を示すことが分かる. 更に, 高延性を有する試料においては実用 Ti 合金よりも高い比強度を示すと考えられる.

### 5. Mg-Sc 合金における超弾性効果・形状記憶効果

Ti 合金は  $\alpha/\beta$  相変態を用いた組織制御により用途に応じて機械的特性を適正化できる. 中でも,  $\beta$ -Ti 合金はマルテンサイト変態を起こし, 形状記憶特性(超弾性効果, 形状記憶効果)を示すため, 様々な製品への利用が期待されている. また,  $\beta$ -Ti 合金は時効処理を施すと  $\beta$  相へ微細な  $\alpha$  相が析出しその硬度が著しく上昇することが知られているが, この時効硬化現象およびその組織は Mg-Sc 合金にて確認されたものと酷似している<sup>(23)-(25)</sup>. そこで,  $\beta$  型( $\beta$  単相) Mg-Sc 合金においてもマルテンサイト変態が生じ, 形状記憶特性が得られる可能性があると考え, 調査を行った.

まず, 超弾性効果について得られた結果を述べる. 超弾性効果は様々な温度下で負荷-除荷引張サイクル試験を行い, 調査した. 本実験に用いた合金は Mg-20.5 at% Sc であり, 690°C で熱処理後水冷し  $\beta$  単相を得た. サイクル試験では, 歪みが一定の値に達するまで引張応力を加えた後除荷し, これを1サイクルとした. 与える歪みについては, 1サイクル目は1%, 2サイクル目は2%とし, その後1%ずつ増やしながら破断に至るまで負荷・除荷を繰り返した. 図6に室温(20°C), -100°C, -150°Cにおける4サイクル目の応力-歪み曲線を示す. ここで, 降伏応力や超弾性歪みといった超弾性特性は結晶粒径に依存することが報告されている<sup>(26)(27)</sup>. なお, 試験片厚さ方向に存在する結晶粒の影響を考慮する必要があるため, 結晶粒径  $d$  を試験片厚  $t$  で除した  $d/t$  を各試験片に対して算出し, 図6には  $d/t$  が近い試験片の結果を示している( $0.66 \leq d/t \leq 0.72$ ). 室温および-100°Cにおいて

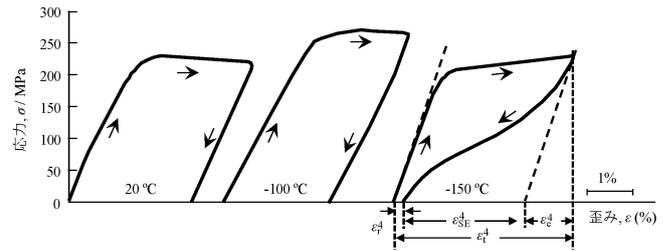


図6 負荷-除荷引張サイクル試験における Mg-20.5 at% Sc の応力-歪み曲線(4 サイクル目).

は, 加えた応力を除荷しても形状回復は確認されなかった. また, -100°Cにおける降伏応力は室温よりも高く, 温度の低下とともに降伏応力が上昇したことがみてとれる. 従って, 室温および-100°Cにおいてはすべりによる塑性変形が生じたことが示唆される. 一方, -150°Cにおいては, 応力を除荷するとその形状はほぼ元の位置まで大きく回復し超弾性合金に典型的なフラッグ状の応力-歪み曲線を描いた. 以上より, Mg-20.5 at% Sc 合金は低温下にて超弾性効果を示すことが明らかとなった<sup>(28)</sup>. ここで,  $i$  サイクル目の超弾性歪み  $\epsilon_{SE}^i$  は  $\epsilon_{SE}^i = \epsilon_t^i - \epsilon_e^i - \epsilon_r^i$  ( $\epsilon_t^i$ : 与歪み,  $\epsilon_e^i$ : 弾性歪み,  $\epsilon_r^i$ : 残留歪み) で定義され, 形状回復率(%)は  $\{\epsilon_{SE}^i / (\epsilon_t^i - \epsilon_e^i)\} \times 100$  より算出される. 以上より, -150°Cにおける最大超弾性歪みは4.4%(8 サイクル目), 最大形状回復率は94.5%(3 サイクル目)であった. 図7(a)に各試験温度における形状回復率(3 サイクル目)を示した. この図から, 70°Cから-100°Cの温度範囲では形状回復は生じない一方, -125°C以下では, 形状回復が確認され超弾性効果を示すことが確認できる. また, 図7(b)には試験温度と降伏応力の関係を示した. -100°C以上では, 温度の低下とともに降伏応力は上昇しており, -100°C以上では塑性変形が生じると結論付けられる. 反対に, -125°C以下では, 温度の低下とともに降伏応力は低下していることから, -125°C以下では応力誘起マルテンサイト変態が生じたと考えられ, 応力誘起マルテンサイト変態が生じる臨界温度は-100°Cと-125°Cの間に存在すると推測される<sup>(28)</sup>. また, 図7(b)において, 応力誘起マルテンサイト変態に必要な臨界応力がゼロとなる地点での温度, すなわち黒破線で示した近似直線を応力ゼロまで外挿した際の横軸との交点がマルテンサイト変態開始温度  $M_s$  と定義できる. しかしながら, 図7(b)においてその交点は0 K 以下となり, Mg-20.5 at% Sc の  $M_s$  点は0 K 以上には存在しないことが分かった. このことは, Mg-20.5 at% Sc は熱的なマルテンサイト変態を生じず, 従って, 熱的に回復する形状記憶効果を示さないことを示唆している. 実際に, 液体窒素内(-196°C)で Mg-20.5 at% Sc を変形させると超弾性効果を示すことを確認しており, 少なくとも-196°C以上では形状記憶効果を示さないことが明らかである.

そこで, Mg-20.5 at% Sc よりも低 Sc 組成の合金にて形状記憶効果を調査した. 図8に Mg-18.3 at% Sc の形状記憶効果観察結果を示す. 試験片を液体窒素内で変形後, 徐々に

昇温しながら形状変化の様子を撮影した。図8(a), (b)に示した $-50^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$ では形状変化はみられない。しかしながら, (c) $-10^{\circ}\text{C}$ では形状が回復し始めており, (d) $18^{\circ}\text{C}$ ではほぼ元の形状まで回復した<sup>(28)</sup>。以上より,  $\beta$ 型 Mg-Sc 合金は超弾性効果および形状記憶効果を発現するが, そのマルテンサイト変態温度は Sc 濃度に大きく依存し Sc 濃度の低下とともに上昇することが明らかとなった。

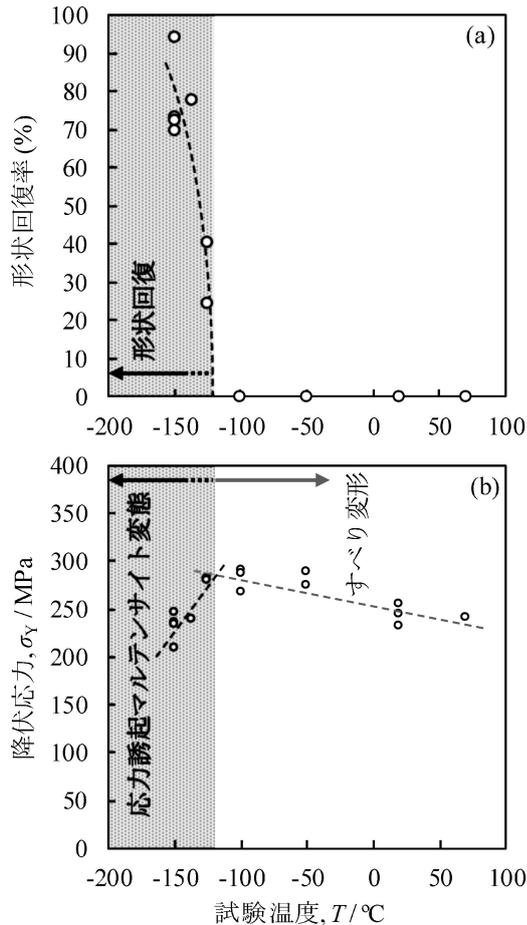


図7 Mg-20.5 at% Sc の(a)形状回復率, (b)降伏応力とサイクル試験温度の関係。

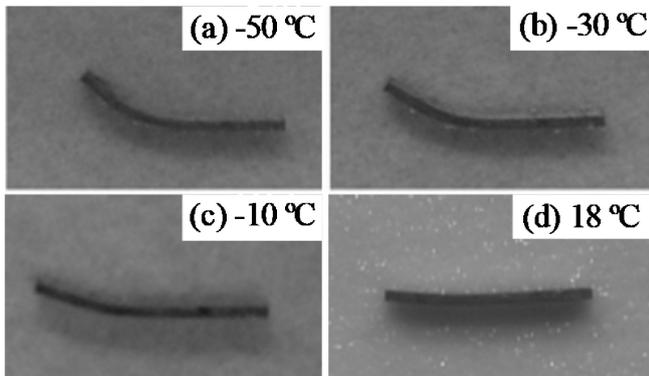


図8 Mg-18.3 at% Sc における形状記憶効果, 試料サイズは長さ7 mm, 幅1.2 mm, 厚さ0.3 mm。

## 6. Mg-Sc 合金のマルテンサイト変態に伴う結晶構造変化

マルテンサイト変態による結晶構造変化については, 温度を変えながらの *In-situ* XRD 測定にて調査した。また, 本実験には, Mg-19.2 at% Sc を使用した。図9に各温度における XRD 測定結果を示す<sup>(29)</sup>。なお, 得られた全てのピークが降温および昇温時に高角および低角へシフトしているのは温度変化に伴う格子の収縮膨張に起因する。まず,  $20^{\circ}\text{C}$  から  $-190^{\circ}\text{C}$  まで降温していくと,  $110_{\beta}$  のピーク強度が低下するとともに  $32.7^{\circ}$  付近のピーク強度は上昇し  $34.4^{\circ}$ ,  $36.1^{\circ}$ ,  $36.3^{\circ}$  付近に新たなピークが出現した。次に,  $-190^{\circ}\text{C}$  から  $20^{\circ}\text{C}$  まで昇温していくと, 降温によって低下・上昇した  $110_{\beta}$  および  $32.7^{\circ}$  付近のピーク強度は元の値に戻り, 新たに出現した3本のピークは消滅した。以上の結果から,  $32.7^{\circ}$ ,  $34.4^{\circ}$ ,  $36.1^{\circ}$ ,  $36.3^{\circ}$  付近のピークはマルテンサイト相に起因するものであり, Mg-19.2 at% Sc においては熱的なマルテンサイト変態および逆変態が生じると結論付けられる<sup>(28)</sup><sup>(29)</sup>。更に, 降温過程において  $-70^{\circ}\text{C}$  の時点ではマルテンサイト相に起因するピークは存在しないのに対し, 昇温過程では  $-70^{\circ}\text{C}$  でマルテンサイト相に起因するピークが確認できる。このことは, 変態ヒステリシスの存在を示唆している。また, マルテンサイト相に由来するピークのピーク位置は  $\beta$ -Ti 合金のマルテンサイト相のものと酷似していた<sup>(30)</sup>。よって,  $\beta$ -Ti 合金のマルテンサイト相の結晶構造は直方晶 (orthorhombic) であることから, Mg-Sc 合金におけるマルテンサイト相の結晶構造も直方晶であると推測され, 図9においては直方晶としてマルテンサイト相に由来するピーク

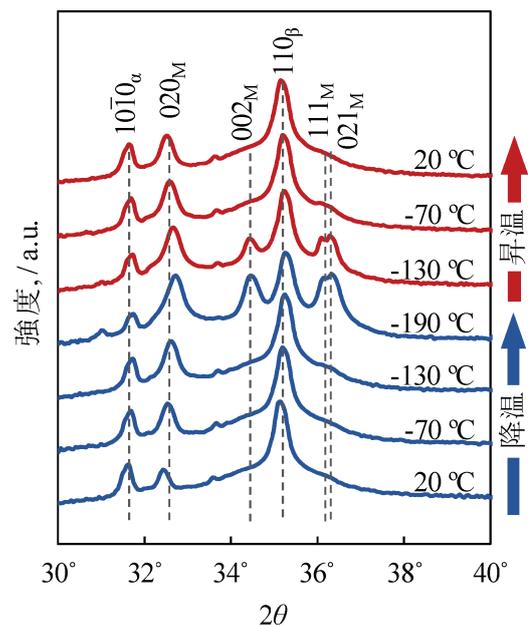


図9 Mg-19.2 at% Sc の *in-situ* XRD 測定結果。(オンラインカラー)

