Mg-Al 合金の高圧力状態図と固溶および時効による機械的性質の変化†

松 室 昭 仁* 前 川 太 志** 光 田 将 也***
近 藤 巖**** 高 橋 裕*****

High-Pressure Phase Diagram of Mg-Al Alloys and Variation of Mechanical Properties in Solid Solutioning and Aging Process

by

Akihito MATSUMURO*, Futoshi MAEKAWA**, Masaya MITSUDA***,
Iwao KONDO**** and Yutaka TAKAHASHI*****

The high-pressure phase diagram of a magnesium-rich Mg-Al alloy at a 5.4 GPa pressure was investigated. To determine the equilibrium state under high-pressure and high-temperature conditions, the quenching method was applied and a phase analysis of the sample was performed using X-ray diffraction and microscopic observations. The resultant solid solubility of aluminum in magnesium was subsequently increased up to 20 at% and the eutectic temperature up to 500°C. The variations of elastic moduli and micro-Vickers hardness for supersaturated Mg-Al solid-solutions against the aluminum concentration and during isochronal ageing were measured. Especially, the attractive increase in hardness for Mg-20 at%Al solid solution was observed. Hardness per unit density after ageing at 120°C for 3 h increased more than those of extra super duralumin A7075 and Ti-6Al-4V.

Key words: Mg-Al alloys, High-pressure and high-temperature treatment, High-pressure phase diagram, Aging process, Mechanical properties

1 緒 言

近年エネルギーの有効利用の観点から、地球環境問題の解決法の一つとして輸送機器の軽量化、リサイクルの高効率化を目的に軽金属の研究開発が急速に進展している。特に Mg は実用構造用金属材料の中では密度が 1.74 Mg/m³ と Al の 2.7Mg/m³, Ti の 4.5Mg/m³, Fe の 7.86 Mg/m³ と比較して最も軽量である。また、融点が 922K と低いため製造工程やリサイクルに要するエネルギーが小さいこと、さらに Mg は海水に多く含有し極めて豊富な資源として存在するなどの特徴を有する。材料特性として比強度、比耐力が高く、振動吸収性、放熱性、寸法安定性、電磁遮へい能、切削性、熱中性子吸収性などに優れ次世代を担う材料として期待されている。すでに、航空・宇宙、原子炉などの先端機器や自動車、コンピュータ、携帯電話などの輸送、家電、情報機器などの様々な分野に利用されている。これらの Mg 合金に関する研究開発は、耐食性、耐摩耗性をはじめとする力学特性の一段の向上を目的とした微細組織制御による新合金開発や表面処理技術、粉体化や固化成形技術などの製造プロセスの高効率化、ライフサイクルでの環境負荷特性評価手法の開発など広範囲に及んでいる。実用に供されている Mg 合金は Mg-Al 系と Mg-X-Zr 系 (X = Cu, Ag, RE) 合金に大別できる。特にダイカスト鋳造法による Mg-Al

系合金の応用範囲は広く、重要である。¹⁾しかし、Mg 合金の開発研究は AZ91A (9%Al, 0.7%Zn, 0.2%Mn) などの多元系材料に対する実用化研究の進展の一方で、材料科学的基礎研究の遅れは、Mg-Al 合金二元系状態図²⁾が最近明確になったことから明白である。さらに特性の優れた高機能多元系 Mg 合金材料の開発には、二元系 Mg-Al 合金の基礎的研究の発展は不可欠である。特に組成、温度に次ぐ熱力学的パラメータである圧力に対する相変化や材料特性変化に関する研究は、新規高性能 Mg 合金の開発や粉末焼結などの製造プロセス技術の開発において重要であるが、純 Mg について融点の圧力依存性³⁾、圧力数十 GPa の下での圧力誘起相変態⁴⁾など極めて少ない報告にとどまっている。

本研究では、圧力 5.4GPa での Mg-Al 合金の Mg 側固溶域の変化を急冷凍結法により得られた試料の相の同定により高圧力状態図を決定した。また、高圧力溶体化処理により得られた固溶体について、組成濃度変化に伴う弾性係数、ピッカース硬度の機械的性質の変化について測定した。さらに Mg-Al 合金系は時効硬化が期待される¹⁾ため、過飽和固溶体の等時回復過程における機械的性質の変化について評価を行ない、高圧力溶体化処理の有効性について検討を行なった。

† 原稿受理 平成 14 年 5 月 20 日 Received May 20, 2002

* 正 会 員 名古屋大学工学研究科 〒464-8603 名古屋市中種区不老町, Dept. of Eng., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

** 大同工業大学大学院 〒457-0819 名古屋市中南区滝春町, Graduate Student, Daido Inst. Tech., Minami-ku, Nagoya, 457-0819

*** 名古屋大学工学部機械・航空工学科 〒464-8603 名古屋市中種区不老町, Dept. of Mechanical and Aerospace Eng., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

**** 正 会 員 大同工業大学情報機械システム工学科 〒457-0819 名古屋市中南区滝春町, Dept. of Informatic-Mechanical System Eng., Daido Inst. Tech., Minami-ku, Nagoya, 457-0819

***** 正 会 員 三重大学工学部機械工学科 〒514-0008 津市上浜町, Dept. of Mechanical Eng., Mie Univ., Kamihama-cho, Tsu, 514-0008

Fig. 1. Schematic drawing of a high-pressure and high-temperature apparatus (DIA-15).

2 実験方法

2・1 試料の準備

試料は, Mg (99.9%) および Al (99.99%) の高純度粉末を用いて, 組成 Mg-5, 10, 15, 20, 30 at%Al に調合した. その後瑪瑙製乳鉢にて均一混合するまで十分かく拌を行ない, WC 製のピストンシリンダを用いて荷重 50kN で, $\phi 6 \times 6$ mm の円柱体に成形し出発材とした.

2・2 高圧力溶体化処理

溶体化処理に用いた高圧力発生装置の概観を Fig. 1 に示す. 最大 12MN の一軸荷重を斜面で三軸に分力する立方型高圧力発生装置 (DIA15) を用いた. この装置は 6 個の WC 製のアンビルを使用して, $15 \times 15 \times 15$ mm の圧力室内に最大約 7 GPa の準静水圧を発生できる.

Fig. 2 に加圧セルを示す. 圧力媒体としてパイロフィライトを用い, あらかじめ水分を除去するため温度 500°C で 1 時間の焼成後, $20 \times 20 \times 20$ mm の立方体に加工した. この内部に抵抗発熱により温度制御するためのカーボンヒータとこれに電流を通電させるために Cu 製

Fig. 2. Assembly drawing of a pressure cell.

リングと SUS 製ディスクを組み込んだ. 試料は電気絶縁と不純物混入を防ぐために h-BN 製カプセル中に挿入し, カーボンヒータ内に組み込んだ.

溶体化処理は, 圧力 5.4GPa 一定とした. 加熱温度 200 ~ 700°C で 10 時間の保持を行い, 投入電力を遮断することによって急冷凍結 (冷却速度 140°C/s) した. その後, 大気圧力まで除荷を行った. 発生圧力および温度はあらかじめ圧力定点 (Bi, Tl, Ba) と熱電対でプレス荷重および投入電力で校正した.⁵⁾ 処理後試料は約 $\phi 5.5 \times 5.5$ mm の円柱に旋盤で精密加工し, 材料特性の評価に用いた.

2・3 材料特性の評価法

試料処理過程での不純物の混入の有無はオージェ電子分光装置 (Perkin Elmer 製 SAM650) により評価した. 固溶の確認は X 線源として Cu- $k\alpha$ を用いた粉末 X 線回折法 (XRD: Philips 製 PW3050) により $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 等の析出相の有無より判断した. 組織観察は Al_2O_3 砥粒にて研磨後硝酸にてエッチングを施した表面を走査電子顕微鏡 (SEM: 日本電子製 JSM-6700F) に行なった. さらに詳細な微細組織および組成の評価は透過型電子顕微鏡 (TEM: 日本電子 JEM-2010) とそれに付属したエネルギー分散型分析装置 (EDX) を用いた. この際, 試料は銅製のやすりで粉末にし, 銅製メッシュ上に分散させた. 密度測定は純水を媒体としたアルキメデス法による浮力測定, 硬度はマイクロビッカース硬度測定法, 弾性係数は高圧力処理を施した微小な多結晶試料でも誤差数 % 以内の測定が可能な円柱体多モード共振法⁶⁾を用いた.

2・4 等時回復実験

高圧力溶体化処理によって得られた Mg-10 at%Al, 20 at%Al の固溶体を 50 ~ 250°C までは 20°C 間隔で, 250°C から 350°C までは 50°C 間隔で真空雰囲気中 (1×10^{-2} Pa) にて 5 時間熱処理を各温度で行い, 室温にて各特性の測定を行った.

3 実験結果

3・1 高圧力状態図の決定

Mg は化学的に活性で溶体化処理および加工時に不純物の混入の可能性がある. AES により表面と深さ方向の組成分析を行なった. 典型例として 440°C にて溶体化処理後の Mg-20 at%Al の試料表面の分析結果, 深さ方向の組成変化の結果を Fig. 3 (a), (b) にそれぞれ示す. 試料表面には炭素 (C) と酸素 (O) 以外の不純物は検出されなかった. 炭素は数秒の Ar プリスパッタで消失したため表面吸着と判断された. 酸素もわずかなスパッタ時間により消失していることから, 精密加工時等に大気中の酸素との反応により形成された表面酸化膜と考えられるが, これは極表面層のみの影響であり, 測定されるバルクとしての材料特性は Mg-Al 合金として本質的な物性として評価できるものと判断された.

固溶限の決定は X 線回折法により行った. Fig. 4 に溶体化処理前の出発材料, 処理圧力 5.4GPa, 温度 440°C における Mg-5 at%Al, 10 at%Al, 15 at%Al, 20 at%Al, 30 at%Al の XRD パターンを示す. 5 ~ 15 at%Al の試料

Fig. 3. Typical AES analyses for contaminations in Mg-20 at%Al treated at 5.4 GPa-440°C. (a) surface analysis and (b) depth profile.

Fig. 4. Typical x-ray diffraction patterns for various Al concentrations treated at 5.4 GPa-440°C.

は、× で示す Al の回折ピークが消失し、hcp 構造の α -Mg に対応する回折線のみが観測され均一固溶体と判断される。本処理は十分な拡散反応条件で、高圧力下での安定相の同定が可能であることがわかる。しかし、20at%Al では、Al₁₂Mg₁₇ 析出相に対応する回折角 43° ~ 45° 付近にバックグラウンドレベルより若干高いシグナルが観測された。このため X 線回折実験のみで固溶の同定は判断できないため、下記に示す組織観察結果から決定した。30 at%Al では明らかに α -Mg と Al₁₂Mg₁₇ と同定される析出相との二相状態であった。

Mg-20 at%Al について、同条件で高圧力溶体化処理後真空中 (1×10^{-2} Pa)、温度 300°C、5 時間のアニール処理を施した後、XRD では二相状態であると確認された試料を SEM 観察を行い熱処理前後の組織を比較した。その結果を Fig. 5 (a), (b) にそれぞれ示す。高圧力溶体化処理後の試料 (a) では白い結晶粒界が観察されるが、粒内には析出物の存在は見られない。この組織は粒界に Al₁₂Mg₁₇ が析出した可能性も考えられるが、X 線回折実験により固溶が確認された 5 ~ 15 at%Al 試料においても、エッチングされた粒界は同様な組織 (図示せず) であることから、均一固溶体であると判断できる。一方、アニール後の試料 (b) は幅の広い成長した粒界が確認される。これは Al₁₂Mg₁₇ の析出によるためと判断できる。この組織は大気圧力で生成される合金の二相状態組織⁷⁾に対応する。

さらに詳細に固溶の確認を行なうために、高圧力溶体化処理後の 20 at%Al について TEM 観察とビーム径 30nm による EDX による微小領域分析を多数の視野について行ない、いずれの視野でも同一の結果が得られた。その一例を Fig. 6 (a), (b) にそれぞれ示す。粉末試料の TEM 像 (a) から粉碎化により生成した微細結晶粒がまだら状に観察されるが、析出物は観察されず、多結晶体均一固溶体であると確認された。また、この視野における多数の観察領域における EDX 分析では、マイクログリットに由来する Cu を除き不純物が存在せず、Mg と Al の

Fig. 5. SEM photographs of Mg-20 at%Al : (a) as-quenched and (b) after anneal.

Fig. 6. Typical microanalyses of Mg-20 at%Al treated at 5.4 GPa-440°C: (a) TEM image and (b) EDX profile.

組成比がいずれの測定場所においても約 8:2 であった。このことから調整した組成濃度で均一に混じりあい、析出による組成変化がないことから均一固溶体と判断された。また、電子線回折 (図示せず) から α -Mg 相のみが同定されたことから、いずれの試料においても XRD 分析により決定された相の妥当性が確認された。さらに、次節に詳細に示す機械的性質の評価においても 20 at%Al の値は、15 at%Al までの値より得られる変化の外挿値とほぼ一致する。このことは、20 at%Al が均一固溶体であることを支持している。

以上の相の同定結果より決定された高圧力状態図を Fig. 7 に示す。ここで純 Mg の融点は文献値³⁾を用いた。

Fig. 7. High-pressure phase diagram of magnesium-rich Mg-Al alloy.

最大固溶限が大気圧下での Mg-11.8at%Al から約 20 at%Al まで大きく拡大していることが注目される。共晶温度は大気圧での 437°C から約 500°C に若干上昇することが分かった。このような合金の圧力による大きな最大固溶限の拡大は Al-Si,⁸⁾ Al-Li⁹⁾ 等で報告され、熱力学的に圧力による固溶限の増加は固溶相の析出相に対する一原子あたりの体積減少および共晶温度の上昇で説明され、¹⁰⁾ 上述の Al 合金系では実験と計算との定量的に一致した。しかし、本 Mg-Al 合金において $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 析出相²⁾と、次節で示す格子定数から決定された固溶相の体積差 ($\Delta V = 4.1 \times 10^{-30} \text{ m}^3$) から求めた 500°C での固溶限は約 1at%Al と減少した。この傾向は本結果と反するものである。この理由として、 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 析出相の結晶構造の決定精度等に関係がある可能性があるが、詳細な理由については今後の課題である。

3・2 Al の固溶による機械的性質の変化

Fig. 8 に固溶体の Al 濃度に対する密度変化を示す。高圧力溶体化処理により得られた試料は Fig. 5 で示す緻密な組織およびバルク体の純 Mg の密度と一致することから空隙のない緻密な組織と判断される。その変化は Al 濃度に伴い増加した。これは質量の大きな Al が Mg のマトリックスに固溶することと、Fig. 9 に示すように格子定数が固溶に伴い減少する負の格子ひずみにより増加するものと考察できる。

測定された密度と寸法を用いて固溶に伴う縦弾性係数 E 、横弾性係数 G を評価した。この際、試料は XRD、

Fig. 8. Variation of density with respect to Al content.

Fig. 9. Variation of Lattice parameter a and c with respect to Al content.

SEM によりランダムな方位をもつ多結晶体であることから等方体と仮定した。Fig. 10, 11 に E , G をそれぞれ示す。図からわかるように、本固溶体では Al 固溶濃度によらずほぼ一定であった。Al-Li, Al-Si, Al-Cu などの s, p 電子が関与する単純な電子構造をもつ Al 基固溶体合金では、弾性係数と平均荷電子濃度 (e/a) に負の相関があることを著者らは見出している。¹¹⁾ Mg-Al 合金も単純な電子状態を有する合金系であるが、本結果には固溶濃度依存性はなく、また組成が異なるダイカスト用 Mg 実用合金 AZ91D, AM60B, AS41B, AE42 等においても縦弾性係数はほぼ 45 GPa と一定である。¹⁾ 従って、Mg 合金においては電子系が弾性係数に与える寄与は Al 合金と異なっており、これらの傾向を明確にするためには、詳しい電子論による解析が必要である。

Fig. 12 に固溶体について強度に対応するマイクロビッカース硬度の固溶濃度依存性を示す。ほぼ一定の弾性係数に対し、固溶に伴う硬度の変化は顕著であった。大気圧力下での固溶限に対応する 10at%Al では約 80Hv に対して、5.4 GPa の溶体化処理により固溶限が増加した 20 at%Al では約 120Hv と大きな増加を示した。この値は現在もっとも多く使用されている Mg 合金の AZ91D (80 Hv)¹⁾ の約 1.5 倍、Al 合金のジュラルミン A2017 (120 Hv)¹²⁾ と同等の硬度である。Mg 合金は実用金属で最も軽いことから比強度の点で優れた特徴を有する。これに

Fig. 10. Variation of Young's modulus with respect to Al content.

Fig. 11. Variation of shear modulus with respect to Al content.

Fig. 12. Variation of micro vickers hardness with respect to Al content.

対応する特性、つまり硬度を密度で除した値（以降比硬度とする）についても他の実用合金と比較する。20 at%Al で約 60Hv/Mg/m³ となった。これは AZ91D (44Hv/Mg/m³) および A2017 (43Hv/Mg/m³) の約 1.4 倍、S45C (30 Hv/Mg/m³)¹³⁾ の約 2 倍、純 Ti (20Hv/Mg/m³)¹⁴⁾ の約 3 倍の高比強度材料として優れていた。

3.3 等時回復過程における機械的性質の変化

時効回復過程における Mg-10at%Al および Mg-20at%Al について E の変化を Fig. 13 に示す。両試料ともアニール温度が約 230℃までは、温度の上昇に伴い 10 % 程度のわずかな増加を示し、それ以降はほぼ一定であった。また、 G についても同様の傾向を示した。

マイクロビッカース硬度の変化を Fig. 14 に示す。アニール温度が約 90℃から上昇し、アニール温度が約 120℃で最大値を示した後次第に低下し、弾性係数同様約 230℃で一定となる変化を示した。この傾向は過飽和固溶体からの時効による相分離による典型的な硬度変化で、顕著な時効析出は約 230℃で終了するものと考えられる。また、時効後の組織および析出相の結晶構造はそれぞれ Fig. 5 (b) と同様な粒界析出で、析出相は XRD 分析の結果 Al₁₂Mg₁₇ 金属間化合物であった。高圧力溶体化処理による空孔濃度減少等による特異な時効過程は見られなかった。しかし、顕著な時効硬化を示した Mg-20 at%Al においては高圧力溶体化処理後の 120Hv から最大

Fig. 13. Variation of Young's modulus in Mg-Al alloys during the ageing process.

Fig. 14. Variation of Micro Vickers hardness in Mg-Al alloys during the ageing process.

160Hvまで増加した。この硬度は実用に供されているAZ91D (80Hv), A2017 (120Hv) より優れ, 超ジュラルミン A2024 (160Hv) と同等であった。さらに, 3・2節同様比硬度について比較を行なった。Fig. 15にMg-20 at%Alと他合金の比較を示す。アニール処理後のMg-20 at%Alはアニール前の64Hv/Mg/m³から約120°Cで最大値の83Hv/Mg/m³と約1.5倍に増加した。この値は, 実用Mg合金AZ91D (44 Hv/Mg/m³) の約2倍, 実用Al合金A2024 (60Hv/Mg/m³) の約1.5倍, 超々ジュラルミンA7075 (65Hv/Mg/m³)¹⁵⁾の約1.3倍, Ti-6Al-4V (70Hv/Mg/m³)¹⁶⁾の約1.2倍の高強度を示した。

従って, Mg-Al合金における高圧力溶体化処理および時効処理は新たな高比強度材料創製プロセスとして有効な手法であることを明確にした。

4 結 論

本研究では, Mg-Al合金について高圧力溶体化処理法を用いて圧力5.4GPaでのMgに対するAlのMg基固溶域の変化を検討し, 高圧力状態図を作成した。さらに得られた過飽和固溶体について, 機械的性質の変化および

Fig. 15. Variation of Micro Vickers hardness in Mg-Al alloys during the ageing process.

固溶体の時効による機械的性質の変化を検討した。以下に得られた結果を示す。

(1) 最大固溶限は大気圧下の11.8 at%Alから約20 at%Alと約2倍まで拡大した。また, 共晶温度は438°Cから約500°Cに上昇した。

(2) 高圧力溶体化処理により得られた固溶体では, 弾性係数はAl濃度に対してほぼ一定であった。一方, 硬度の変化は最大固溶限の20 at%Alでは120Hvまで増加し, 単位密度あたりの硬度は超ジュラルミンA2017より優れていた。

(3) 回復過程は40～230°Cで顕著であり弾性係数は230°Cまでゆるやかに増加し, その後ほぼ一定となった。硬度は, 約120°Cにおいて160Hvまで上昇した。単位密度あたりの硬度においては超々ジュラルミン, Ti-6Al-4Vを凌ぐ強度特性が得られ, 新規高比強度材料の開発に超高圧力溶体化処理の有効性を見出した。終わりにTEM観察において御指導頂いた愛知工業大学高木誠助教授, 岩田博之助手, 試料加工においては名古屋大学工学部機械系技術室の協力によるものであることを記し, 深く感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 鎌土重晴, 小島陽, まてりあ, **4**, 285 (1999).
- 2) A. J. McAlister, ed. Thaddes. S. Massalsli, "Binary alloy phase diagram", p.130 (1986) American Society for Metals.
- 3) G. C. Kennedy and R. C. Newton, ed. W. Paul and D. M. Warshauer, "Solid under Pressure", p.163 (1963) McGraw-Hill.
- 4) E. A. Perez-Albuern, R. L. Clendenen, R. W. Lynch and H. G. Drickamer, Phys. Rev., **142**, 392 (1966).
- 5) A. Matsumuro, K. Kasumi, U. Mizutani and M. Senoo, J. Mater. Sci., **26**, 737 (1991).
- 6) M. Senoo, T. Nishimura and M. Hirano, Bul. Jpn. Soc. Mech. Eng., **27**, 2339 (1984).
- 7) 素形材センター編, "素形材の組織", p.107 (1988) 日刊工業。
- 8) H. Mii, M. Senoo and I. Fujishiro, Jpn. J. Appl. Phys., **15**, 777 (1976).
- 9) A. Matsumuro, K. Sakai and M. Senoo, J. Mater. Sci., **28**, 6567 (1993).
- 10) 妹尾允史, 塑性と加工, **27**, 464 (1986).
- 11) A. Matsumuro, K. Murata, K. Sakai and M. Senoo, J. Mater. Sci., **28**, 5836 (1993).
- 12) 日本金属学会編, "金属データブック", p.162 (1974).
- 13) *Ibid.*, 110.
- 14) *Ibid.*, 168.
- 15) *Ibid.*, 162.
- 16) *Ibid.*, 167.