砂型鑄造した Mg-Gd 系合金の組織と機械的性質に及ぼす Nd 濃度の影響

Effect of Nd Content on Structures and Mechanical Properties of Mg-Gd Alloys Cast into Sand Molds

砂山 昇*・高橋弘太**・才川清二**・駒井公一*
Noboru SUNAYAMA, Kota TAKAHASHI, Seiji SAIKAWA and Kouichi KOMAI

(Received November 15, 2019)

Mg-1.5%Gd-0.3%Zn-0.55%Zr alloy samples with and without neodymium (0.6%, mass fraction) were prepared by sand casting for the purpose of further improvements of various properties. Aged hardening behavior, solidification microstructures and mechanical properties of the alloys were investigated by using the analysis methods of OM, XRD, FE-SEM, hardness tests and mechanical property tests. The main research results are as follows. 1) Compared with the alloy without the addition of neodymium, the alloys with the addition of neodymium shows the more remarkable age-hardening response. As neodymium concentration was increased, the peak hardness increased and the time to reach the peak hardness shifted to a long time side. 2) The crystallization phase increased with increasing neodymium concentration, and undissolved crystallized phase remained after solution treatment at 3.0 Nd and 6.0 Nd alloys. Precipitation hardening phase is Mg₂Gd phase in 0 Nd without the addition of neodymium, and Mg₂Nd in 1.5 to 6.0 Nd alloys with the addition of neodymium. 3) As neodymium concentration was increased, the 0.2% yield strength increased and the elongation decreased. In addition, the tensile strength showed the maximum tensile strength at 1.5 Nd alloy. From the surface fracture observation, the fracture mode changed from ductile to brittle as the solute concentration became higher. Cracks propagating to the crystallized matter were also observed with neodymium concentration between 1.5~6.0Nd alloys, especially with 6.0Nd alloy.

Key Words: Sand Casting; Heat Resistant Magnesium Alloy; Mg-Nd-Gd; Structures; Mechanical Property

1. 緒言

マグネシウム合金は実用金属の中で低密度および優れた比強度を有している。このため、自動車および航空機産業において多用されている。室温ならびに高温での優れた機械的性質や良好な耐クリープ性を示す希土類元素を添加したマグネシウム合金はその中でも大きな注目を集めている¹⁾。1980年代において、クリープ特性および熱安定性に優れたイットリウム (Y) およびネオジム (Nd) を主体とした希土類元素を含む WE54A 合金ならびに WE43A 合金が航空機部品や重要保安部品向けに実用化されてきた。しかし、イットリウムを含む合金は鑄造が困難なために製造コストが高い。それゆえ Mg-Y-Nd 合金と同様の特性をもち、イットリウムを含まない合金のような鑄物の取り扱いや製造コストを有する代替合金が必要とされ²⁾、耐熱性に優れたマグネシウム合金の研究開発が盛んに行われてきた。そのような合金の一つに、ガドリニウム (Gd) のような重希土類元素に加えて Nd を添加した Mg-Gd-Nd 系合金が挙げられる。1990年代において、この合金系は 9 mass% 以下の重希土類元素 (Gd)、7 mass% 以下の Nd を含むマグネシウ

ムリッチ側での Mg-3~9 mass%Gd-1~7 mass%Nd 合金 (組成はすべて mass%、以下同様) の検討がなされた³⁾。また、2000年代において、それよりもさらにマグネシウムリッチ側での Mg-3%Nd-1%Gd 合金 (Mg-2.8%Nd-1.4%Gd-0.4%Zn-0.6%Zr が EV31A として知られ、AMS4429 に規格化されている) は欧州において機械的性質ならびに耐食性に加え鑄造性も良好であるため、砂型鑄造用合金として民間、軍事用の航空機産業やモータースポーツ産業向けに実用されている。しかし、この Mg-Gd-Nd 系合金の報告は、実用組成 (Mg-3%Nd-1%Gd) での報告がほとんどであり⁴⁾⁻⁷⁾、主溶質である Nd (0-2%、4% 以上) と Gd (0-2%) の低濃度側における影響については、十分な検討がなされていない。EV31 は実用合金として工業的に利用されていることから実用組成以外にも Nd 含有量が 0-2% および 4% 以上の組成においても学術的な価値を持ち、工業用に実用化されることが期待できる。

そこで、本研究では諸特性のさらなる向上を目的として砂型鑄造において Mg-Gd-Nd 系合金の実用組成をベースに主溶質である Nd 含有量を 0~6.0% まで変量させた場合の凝固組織と機械的性質に及ぼす溶質濃度の影響を調査した⁸⁾。

* 谷田合金株式会社 (〒920-0209 石川県金沢市東蚊爪町 28 番 2)
TANIDA LTD. (28-2, Higashikagatsume-machi Kanazawa-shi, Ishikawa-ken 920-0209, Japan)

** 富山大学大学院理工学研究部 (〒930-8555 富山県富山市五福 3190)
Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama (3190 Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555, Japan)

2. 実験方法

純マグネシウム (99.9%)、純ガドリニウム (99%)、純亜鉛 (99.99%)、Mg-12.6%Nd 母合金、Mg-32%Zr 母合金を用い、700℃の電気炉内で溶解した。るつぼは鉄製のものを用いた。その際、防燃のため、炉内に $\text{CO}_2 + 2\%\text{SF}_6$ の混合ガスを吹き付けながら溶解し、溶湯温度を 800℃まで昇温させた後、溶湯表面のドロスを取り除き、攪拌鎮静し 780℃にて砂型に鑄込んだ。Mg-1.5%Gd-0.3%Zn-0.55%Zr 合金に Nd が 0%、1.5%、3.0% および 6.0% 添加された合金を目標組成とし調製した (以下、それぞれ 0 Nd、1.5 Nd、3.0 Nd および 6.0 Nd 合金と略す)。Table 1 に溶製した合金の化学組成を示す。

各合金ともほぼ目標通り添加することができた。砂型は引張試験片 (平行部の直径 14 mm、標点間距離 50 mm および全長 200 mm の丸棒形状) が同時に 2 本鑄造できる木型を用い、珪砂とアルカリフェノール樹脂を混練して作製した。Fig. 1 に鑄造した鑄物の外観写真を示す。各合金の溶融点および凝固点を測定するため、鑄物の注湯口側に近い押湯部の中央に設置した熱電対により冷却曲線を取得した。鑄放し状態の引張試験片に 520℃で 16 h の溶体化処理を防燃ガス雰囲気下で施し、直ちに強制空冷を行った。その後、205℃の時効処理を施した。時効処理後の硬さ測定はマイクロビッカース硬度計を用いて、圧下荷重 0.98 N および圧下時間 20 s の条件で実施した。引張試験は、インストロン型引張試験機を用い、クロスヘッド変位速度 2.0 mm/min の条件にて、室温で行った。組織観察用試料は鏡面まで仕

Table 1 Chemical composition of Mg-Nd-Gd system alloys.

Alloys	code	Alloying elements(mass%)				
		Nd	Gd	Zn	Zr	Mg
Mg-0Nd-1.5Gd-0.3Zn-0.55Zr	0Nd	0	1.48	0.307	0.453	Bal.
Mg-1.5Nd-1.5Gd-0.3Zn-0.55Zr	1.5Nd	1.71	1.51	0.286	0.529	Bal.
Mg-3.0Nd-1.5Gd-0.3Zn-0.55Zr	3.0Nd	3.32	1.57	0.329	0.569	Bal.
Mg-6.0Nd-1.5Gd-0.3Zn-0.55Zr	6.0Nd	5.98	1.68	0.316	0.608	Bal.

Fig. 1 Appearance of castings.

上げて 1% 硝酸エタノールでエッチングした。光学顕微鏡 (OM) による組織観察、X 線回折 (XRD) による化合物の確認、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による引張試験後の破面および断面観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 組織

Fig. 2 に 0 Nd、1.5 Nd、3.0 Nd ならびに 6.0 Nd 合金の鑄放し材の低倍ミクロ組織を示す。Nd 含有量が増加するに伴って化合物相の晶出量が増加している。また初晶 α -Mg 相の結晶粒が溶質濃度の増加に伴い微細化した。

Fig. 3 に 0 Nd、1.5 Nd、3.0 Nd ならびに 6.0 Nd 合金の鑄放し材、溶体化処理材およびピーク時効処理材の高倍ミ

Fig. 2 Microstructures of as-cast conditions by low magnification (a) 0Nd, (b) 1.5Nd, (c) 3.0Nd and (d) 6.0Nd, respectively.

Fig. 3 Microstructures of as-cast and as-quenched peak-aged conditions by highmagnification (a) 0Nd, (b) 1.5Nd, (c) 3.0Nd and (d) 6.0Nd, respectively.

クロ組織を示す。鑄放し材では、いずれの合金も白色の α -Mg相が観察される。0 Nd合金では、主に α -Mg相で構成されていた。一方、Ndを添加した1.5 Nd、3.0 Ndおよび6.0 Nd合金では、 α -Mg相の他に灰色のラメラ状の金属間化合物 (Fig. 3中に白色の矢印で示す) が粒界で晶出していることが観察された。溶体化処理材では、0 Ndおよび1.5 Nd合金は主に α -Mg単相で構成されていた。1.5 Nd合金では、鑄放し材で観察された共晶化合物は溶体化処理により α -Mg母相中に拡散固溶して消失し、ほぼ α 単相組織となった。一方、3.0 Ndおよび6.0 Nd合金では、溶体化処理後も粒界に未固溶の金属間化合物 (Fig. 3中に白色の矢印で示す) が一部に残存し、その形状がラメラ状から塊状に変化している。また溶体化処理材およびピーク時効処理材には、粒界近傍に存在していた針状および糸状の相が消失し、粒内および粒界近傍に黒色の針状あるいは粒状の微細な析出物 (Fig. 3中に黒色の矢印で示す) が出現した。

組織観察結果および以後に示すXRDの結果より鑄放し状態ではNdが添加された組成において粒界に存在するラメラ状の相化合物 (白色矢印) は非平衡凝固による未固溶の晶出相であり、 Mg_{12}Nd 相、 Mg_3Nd 相、 Mg_3Gd 相であると考えられ、溶体化処理後で塊状に変化していることから一部は母相へ固溶したと推察される。また鑄放し状態で観察された粒界近傍に存在する針状または糸状の化合物 (黒色矢印) は鑄放し熱によって希土類元素を含む相が析出したものであり、 Mg_{12}Nd 相、 Mg_3Nd 相および/もしくは Mg_3Gd 相であるが、組織観察の結果では明確な区別はつかない。それらの析出相は、溶体化処理後に一旦母相中に固溶し、その後の焼き入れ処理において、 α -Mg相の粒内に再析出したと思われる。

3.2 時効特性

Ndの含有量が時効硬化に与える影響を調査するために時効硬化曲線を取得した。Fig. 4に0 Nd、1.5 Nd、3.0 Ndならびに6.0 Nd合金の205°Cにおける時効硬化曲線を示す。0 Nd、1.5 Nd、3.0 Ndならびに6.0 Nd合金の最大硬さは、それぞれ48HV、70HV、81HVおよび88HVの値を示し、Ndの含有量が増加するに伴い、硬さが増大した。これはMg-Gd系合金へのNd添加によって、時効硬化に寄与する析出物の量が多くなるためと考えられる。またNd含有量の増加に伴って最大硬さに到達するまでの時間は長時間側へと移行した。これは、溶質濃度が増加すると溶体化処理後の焼き入れによって過飽和にされる固溶量が増えるためにその後の時効処理における析出量が増えることに加え、本系合金では同じ析出過程となるために生成する析出物が同じで、かつ時効処理温度が同じであるため、析出物が生成する拡散速度は同じことから、溶質濃度が増加するほど析出量が多くなり、ピークまでの到達時間が長時間側へ移行し、かつピーク高さが高くなったと考えられる。

Fig. 4 Aging curves of Mg-0,1.5,3.0,6.0Nd-1.5Gd-0.55Zr alloys.

Table 2 Crystallized and precipitated phases identified by results of XRD (a) 0Nd, (b) 1.5Nd, (c) 3.0Nd and (d) 6.0Nd, respectively.

	as-cast	as-quenched	peak-aged
(a)	α -Mg Mg_3Gd	α -Mg Mg_3Gd	α -Mg Mg_3Gd
(b)	α -Mg Mg_{12}Nd Mg_3Nd	α -Mg	α -Mg Mg_3Nd
(c)	α -Mg Mg_{12}Nd Mg_3Nd Mg_3Gd	α -Mg Mg_{12}Nd Mg_3Nd Mg_3Gd	α -Mg Mg_{12}Nd Mg_3Nd Mg_3Gd
(d)	α -Mg Mg_{12}Nd Mg_3Nd Mg_3Gd Mg_5Gd	α -Mg Mg_{12}Nd Mg_3Nd Mg_3Gd	α -Mg Mg_{12}Nd Mg_3Nd Mg_3Gd Mg_5Gd

3.3 晶出相ならびに析出相の同定

Table 2に同定した晶出相ならびに析出相を示す。また、Fig. 5に各合金の鑄放し材、溶体化処理材およびピーク時効材のX線回折結果を示す。鑄放し材はいずれの合金も α -Mg相の他に化合物のピークが認められ、0 Nd合金では Mg_3Gd 、1.5 Nd合金では Mg_{12}Nd および Mg_3Nd 、3.0 Nd合金では Mg_{12}Nd 、 Mg_3Nd および Mg_3Gd であると確認された。また、6.0 Nd合金では3.0 Nd合金で確認された化合物に加えて Mg_5Gd (面心立方晶構造) が出現した。溶体化処理材は、1.5 Nd合金以外 α -Mg相の他に化合物のピークが認められた。0 Nd合金では鑄放し材で認められた α -Mg相と Mg_3Gd のピークが得られた。1.5 Nd合金では α -Mg相のピーク

Fig. 5 X-ray diffractions of as-cast and as-quenching, peak-aged conditions (a) 0Nd, (b) 1.5Nd, (c) 3.0Nd and (d) 6.0Nd, respectively.

クしか認められず、鑄放し材で認められた Mg_{12}Nd および Mg_3Nd のピークは認められなかった。前述した溶体化処理後のミクロ組織からも α 単相組織であることから、化合物相は α -Mg 母相中に拡散固溶したと考えられ、 α -Mg 相の固溶限以下の組成であるといえる。3.0 Nd 合金では Mg_{12}Nd 、 Mg_3Nd および Mg_5Gd のピークが認められた。6.0 Nd 合金では Mg_{12}Nd 、 Mg_3Nd および Mg_5Gd のピークは認められたが、鑄放し材で確認された Mg_5Gd のピークは認められなかった。

各合金のピーク時効材は、 α -Mg 相のピークのほかに、0 Nd 合金では Mg_3Gd のピークが認められた。0 Nd 合金は Nd を添加していないため、0 Nd 合金の主要な析出強化相は Mg_3Gd であると考えられる。1.5 Nd 合金では Mg_3Nd の回折ピークが確認された。3.0 Nd および 6.0 Nd 合金では Mg_{12}Nd 、 Mg_3Nd および Mg_5Gd のピークが認められた。

Mg-Nd 二元合金の析出過程は以下のとおりである⁹⁻¹²⁾。
S.S.S.S. (過飽和固溶体) $\rightarrow$ G.P.zone (Mg-Nd) $\rightarrow$ β'' (Mg_3Nd)

$\text{hcp} \rightarrow \beta'$ (Mg_3Nd) $\text{fcc} \rightarrow \beta$ (Mg_{12}Nd) bcc この合金系の主要な析出強化相が β'' 相および β' 相すなわち Mg_3Nd であると考えられる。XRD の結果において、 Mg_3Nd の回折ピークが確認されていることから、本系合金の主要な析出強化相は Mg_3Nd であると考えられる。

3.4 引張試験結果

3.4.1 引張特性

Fig. 6 に 0 Nd、1.5 Nd、3.0 Nd ならびに 6.0 Nd 合金のピーク時効材の常温引張試験結果を示す。引張強さは、1.5 Nd 合金で最大となり、溶質濃度の増加に伴い低下した。0.2% 耐力に着目すると、0 Nd 合金では約 70 MPa 程度の値を示し、1.5 Nd 合金では約 140 MPa 程度まで増加し、その後溶質濃度の増加に伴い、6.0 Nd 合金まで緩やかに増加している。伸びは 0 Nd 合金で 18% の値を示し、溶質濃度の増加に伴って減少し、6.0 Nd 合金では 0.5% の値を示した。

引張試験の結果より Nd 濃度が増加することで固溶強化

Fig. 6 Tensile properties of peak-aged conditions (a) 0Nd, (b) 1.5Nd, (c) 3.0Nd and (d) 6.0Nd, respectively. *ultimate tensile strength (UTS), yield strength (YS, offset=0.2%) and elongation to fracture (El).

ならびに析出強化によりマトリックスが強化されるために0.2%耐力が増加したと考えられる。一方Nd濃度が増加することで粒界に介在する脆性な晶出物が多くなり、以後に示す破断面組織からも明らかなように破壊の伝播は粒界の晶出物に沿って進行されるために伸びが低下したと考えられる。その結果、Nd濃度が1.5%の場合に引張強さが最大になった。すなわち1.5Nd合金は0.2%耐力および伸びのバランスが最適であると考えられる。

3.4.2 引張試験後の破面観察

引張試験の結果がFig. 6に示すようになった原因を検討するため、破面の観察を行った。Fig. 7に0Nd、1.5Nd、3.0Ndならびに6.0Nd合金のピーク時効材の引張破面のSEMによる2次電子像を示す。0Nd合金では延性的な破面の様相を呈する。また、溶質濃度の増加に伴い、破壊形態は脆性の様相を呈するようになる。Fig. 8にOMを用いて観察した破面近傍の縦断面のミクロ組織を示す。3.0Nd、6.0Nd合金では破面および破面近傍に化合物相が観察された。亀裂は主に粒界に存在する共晶相を破壊しつつ、粒界およびセル境界に伝播していた。その共晶相は母相と金属間化合物がラメラ状に晶出したものである。その金属間化合物は組織観察結果およびXRDの結果から $Mg_{12}Nd$ 、 Mg_3Nd および Mg_3Gd のいずれか、もしくは複合したものと考えられる。また、未固溶の共晶相が脆弱であったため、伸びが低下したものと考えられる。

4. 結言

Mg-Gd-Nd系合金の実用組成(Mg-3%Nd-1%Gd)をベースに主溶質であるNd含有量を変量させたMg-0、1.5、3.0、6.0%Nd-1.5%Gd-0.3%Zn-0.55%Zr合金の凝固組織と機械的性質に及ぼす溶質濃度の影響を調査し、以下の知見を得た。

1) 時効硬化挙動においてNd濃度の増加に伴い、ピーク硬さは上昇し、ピーク硬さに到達するまでの時間が長時間

Fig. 7 SEM micrographs of the fracture surface for peak-aged conditions (a) 0Nd, (b) 1.5Nd, (c) 3.0Nd and (d) 6.0Nd, respectively.

Fig. 8 Longitudinal section at the fracture ends for peak-aged conditions (a) 0Nd, (b) 1.5Nd, (c) 3.0Nd and (d) 6.0Nd, respectively.

側に移行する。これは、溶質濃度が増加すると溶体化処理後の焼き入れによって過飽和にされる固溶量が増えるためにその後の時効処理における析出量が増えることに加え、本系合金では同じ析出過程となるために生成する析出物が同じで、かつ時効処理温度が同じであるため、析出物が生成する拡散速度は同じことから、溶質濃度が増加するほど析出量が多くなり、ピークまでの到達時間が長時間側へ移行し、かつピーク高さが高くなったと考えられる。

2) 組織においてNd濃度の増加に伴い共晶相が増加しており、3%および6%Ndを含む合金においては溶体化処理後も未固溶の晶出相が残存する。析出硬化に寄与していると考えられる相はNdを含まない0Nd合金においては Mg_3Gd 相、Ndが1.5%から6.0%まで含む合金において

は Mg_3Nd 相である。

- 3) 機械的性質において Nd 濃度の増加に伴い、0.2% 耐力は増加し、伸びは減少する。引張強さは Nd が 1.5% 含む 1.5 Nd 合金において最大値を示す。伸びの低下の原因は、粒界に残存した未固溶の脆弱な共晶相であると考えられる。1.5 Nd 合金は 0.2% 耐力および伸びのバランスが最適である。

参考文献

- 1) J. Zhang, Z. Kang and L. Zhou: "Microstructure evolution and mechanical properties of Mg-Gd-Nd-Zn-Zr alloy processed by equal channel angular pressing", *Materials Science and Engineering, A* **647** (2015), 184-190.
- 2) A. Kielbus and T. Rzychon: "Mechanical and creep properties of Mg-4Y-3RE and Mg-3Nd-1Gd magnesium alloy", *Procedia Engineering*, **10** (2011), 1835-1840.
- 3) 根岸祐司, 西村卓寛, 桐生雅夫, 鎌土重晴, 小島陽, 二宮隆二: "Mg-重希土類元素 (Gd, Dy)-Nd 系合金の Mg リッチ側の状態図, 時効特性および引張特性", *軽金属*, **45-2** (1995), 57-63.
- 4) R. Ferragut, F. Moia, F. Fiori, D. Lussana and G. Riontino: "Small-angle X-ray scattering study of the early stages of precipitation in a Mg-Nd-Gd (EV31) alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, **495** (2010), 408-411.
- 5) G. Riontino, D. Lussana, M. Massazza, G. Barucca, P. Mengucci and R. Ferragut: "Structure evolution of EV31 Mg alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, **463** (2008), 200-206.
- 6) A. S. Hamdy and D. P. Butt: "Corrosion mitigation of rare-earth metals containing magnesium EV31A-T6 alloy via chrome-free conversion coating treatment", *Electrochimica Acta*, **108** (2013), 852-859.
- 7) X. Yongdong, H. Shengsun, L. Song, C. Donglang and Z. Xiurong: "Influence of Heat Treatment on the Microstructure and Property of Mg-Nd-Gd-Zn-Zr Alloy", *Rare Metal Materials and Engineering*, **40-7** (2011), 1133-1137.
- 8) 高橋弘太, 砂山昇, 池野進, 才川清二, 駒井公一: "Mg-Nd-Gd 系合金の組織と機械的性質に及ぼす溶質濃度の影響", *軽金属学会第 133 回秋期大会講演概要*, **196** (2017), 68-69.
- 9) J.F. Nie, "Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys", *Metall and Mat Trans A*, **43-11** (2012), 3891-3939.
- 10) V. Angelini, I. Boromei, L. Ceschini and A. Morri, "Microstructure and mechanical properties of a rare earth rich magnesium casting alloy", *La Metallurgia Italiana*, **9** (2015), 37-42.

代表者メールアドレス

砂山 昇 sunayama@tanida.co.jp