

第四元素を添加した耐熱 Mg-Zn-Y 系 鑄造合金の組織と機械的性質

Microstructure and Mechanical Properties
of Heat-resistant Mg-Zn-Y Cast Alloys with Addition of Fourth Elements

家 永 裕 一*
Yuichi IENAGA

井 上 剣 志*
Kenshi INOUE

川 合 光 幹*
Mitsumoto KAWAI

要 旨

ABSTRACT

構造部材等の軽量化を狙い、高強度耐熱マグネシウム合金の鑄造材の研究をおこなった。長周期積層構造相 (long-period stacking ordered structure: LPSO 相) を持った $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ (at.%) 合金に第四元素を添加し組織制御することで高強度化を図った。結晶粒微細化に着目した Zr 添加では、冷却速度の効果も含め結晶粒径を $10\ \mu\text{m}$ 程度とすることで、 $200\ ^\circ\text{C}$ 以上の高温域で商用アルミニウム合金と同等以上の引張、疲労強度を得ることができた。 $250\ ^\circ\text{C}$ での引張強さはピストンにも使われる高強度アルミニウム合金 A4032-T6 材の約 2 倍となる $223\ \text{MPa}$ を達成した。また、LPSO 相の積層欠陥エネルギーの向上に着目し、第一原理計算で選定した Ag の添加により LPSO 相を強化した相を生成させることで、添加前後でその常温耐力を約 60% 向上させることができた。

Extruded Mg-Zn-Y alloys with long-period stacking ordered (LPSO) structures are known to display increased strength at high temperatures, and are therefore useful in achieving weight savings in automotive components. Seeking to realize these attractive properties in cast components, the project discussed in this paper focused on controlling the microstructure of $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ (at.%) cast alloy by the addition of a fourth element. First, the effects of refining the crystal grains through the addition of zirconium and modification of the cooling rate on microstructure and mechanical properties were investigated. With the addition of Zr and the achievement of a high rate of cooling, the resulting $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ cast alloy displayed fine equiaxed grains (approx. $10\ \mu\text{m}$ in diameter) and excellent tensile and fatigue properties, equivalent to or greater than those of commercial aluminum alloys at high temperatures above $200\ ^\circ\text{C}$. At $250\ ^\circ\text{C}$, this alloy exhibited a tensile strength of $223\ \text{MPa}$, approximately twice that of the A4032-T6 alloy used for automotive pistons. The project also focused on strengthening LPSO structures by means of stacking fault energy (SFE), and used a first principle calculation to select a further element for addition to the alloy. The addition of Ag increased yield strength by 60 percent.

1. 緒言

マグネシウム合金は実用金属材料中、最も軽量な材料であることから自動車の省燃費等、環境問題への貢献が期待されている。その中でも長周期積層構造 (LPSO) 相を有する Mg-Zn-Y 系合金は、押出加工を施し、組織の微細化等を行うことで、その強度特性が高温域も含め著しく向上することが知られている^{(1), (2)}。これらは押出加工後、鍛造や機械加工等による部品形状への加工が必要となるが、自動車等のエンジン部品においてはニアネット成形可能でより

低コスト化できる鑄造材での高強度化が望まれる。しかしながら、一般の鑄造用マグネシウム合金は耐熱アルミニウム合金に対し、低強度である。そこで本研究では耐熱アルミニウム合金を超える高強度な鑄造用耐熱マグネシウム合金の開発を目的として、凝固組織を制御することを狙い、結晶粒微細化元素の添加および冷却速度向上による組織の微細化、ならびに第四元素の添加による LPSO 強化相のさらなる強化により強度特性の向上を図った。それらの組織形態、機械的性質および物性に関して報告する。

*基礎技術研究センター

2. 本鑄造合金の開発手法

Mg-Zn-Y 系合金は押出等、塑性加工を施すことで耐熱アルミニウム合金を超える強度特性を得ることができる⁽²⁾。鑄造素材時の化合物強化に加え、押出時の加工硬化、配向、結晶粒微細化による強化がその要因である。一方、鑄造のみでは強化相である LPSO 相と他の化合物相が粗大化し、マグネシウム合金従来材レベルの強度しか得られていない。

そこで上記強化要因のうち、鑄造でも強化が見込まれる結晶粒微細化と化合物相形態に着目して実験を進めた。結晶粒微細化はマグネシウムの場合、鉄やアルミニウム等、他の金属に比べ、強度向上に対する寄与度が非常に高く、本研究では高融点で結晶核生成の起点として期待される Zr を添加することで結晶粒の微細化を図った。それに伴い粒界に晶出する LPSO 相と他の化合物相の微細化もできると考えられる。さらに冷却速度を高めることで結晶粒微細化を促進でき、構成元素の拡散で成長する化合物相の粗大化抑制もできると考え、その影響も確認した。

次に、本合金の主たる強化相である LPSO 相を強化する事により更なる強度向上を狙い、第一原理計算を用いた LPSO 相の強度設計をおこなった。材料モデリングの着目点は、LPSO 相の構造解析結果から積層欠陥とした。LPSO 相を強化相と考えた場合、この積層欠陥エネルギーを向上させる事により耐力の向上が期待される。これは、LPSO 相が母相である α -Mg と整合であるため、母相との積層欠陥エネルギー差が転位の移動障壁になるとの考え方に基づいている。そこで、同材料モデル内の元素を置換する事により、積層欠陥エネルギーが向上する (LPSO 相を強化する) 元素を密度汎関数法に基づく第一原理計算ソフト VASP (Vienna ab-initio simulation package) を用いて算出した。計算結果から、Ag が候補元素として有効と判断し、Ag を添加元素として実験をおこなった。

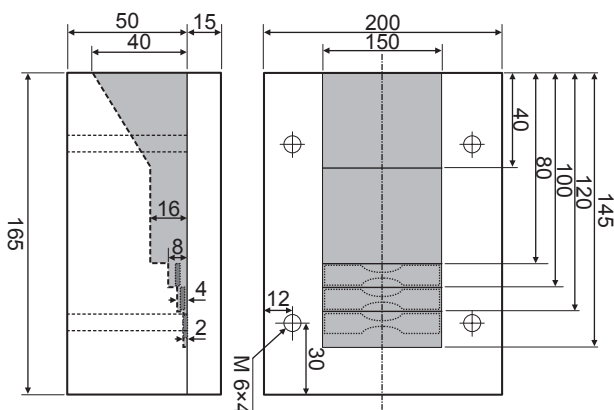


Fig. 1 Step-shaped copper mold and sampling points

Table 1 Chemical composition of Mg alloys used in this study (at. %)

Alloy	Zn	Y	Zr	Ag	Mg
Mg ₉₆ Zn ₂ Y ₂	2.11	2.06	—	—	Bal.
Mg _{95.8} Zn ₂ Y ₂ Zr _{0.2}	1.86	1.81	0.21	—	Bal.
Mg ₉₃ Zn ₂ Y ₂ Ag ₃	2.31	2.02	—	2.96	Bal.

3. 実験方法

本実験では供試材として Mg₉₆Zn₂Y₂ 合金、Mg_{95.8}Zn₂Y₂Zr_{0.2} 合金および Mg₉₃Zn₂Y₂Ag₃ 合金を用いた。Ar ガス雰囲気中で高周波溶解装置にて黒鉛ルツボを使い溶解し、JIS H 5203 金型試験片鑄型横断面に相似な平均幅 18 mm × 高さ 25 mm × 長さ 160 mm の銅製舟型に各合金を注湯した。化学組成分析結果を Table 1 に示す。また冷却速度の影響を調査するため、幅 50 mm で厚さを 2 mm, 4 mm, 8 mm と変えた Fig. 1 に示す階段状銅鑄型を用いて Mg_{95.8}Zn₂Y₂Zr_{0.2} 合金を溶製した。鑄造後の生成相は粉末 X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) で同定し、組織は走査電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM) 観察で確認した。さらに結晶粒径を評価するため、後方電子散乱回折 (Electron back scanning diffraction: EBSD) による解析を行った。

機械的性質は引張試験、引張圧縮疲労試験、クリープ試験、ロックウェル硬さ試験およびシャルピー衝撃試験にて評価した。引張試験片は、舟型材が平行部径 ϕ 6.35 mm、標点間距離 25.4 mm の ASTM E8 標準試験片形状、階段状型材は平行部の厚さ 2 mm、幅 4 mm、標点間距離 4 mm の微小試験片形状を用いた。引張試験は、歪速度 5×10^{-4} /s、試験温度 25 - 300 °C の条件で行い、疲労試験は、応力比 $R = -1$ 、正弦波 20 - 40 Hz、繰返し数最大 10^7 回および試験温度 200 °C の条件で上記微小試験片形状を用いて行った。クリープ試験は 200 °C × 90 MPa にて行い、硬さ試験は JIS Z 2245 に則し、ロックウェル B スケール、全試験力 980 N で行った。シャルピー衝撃試験は JIS Z 2242 に則し、V ノッチ形状で室温にて行った。熱伝導率は JIS R 1611 によるレーザーフラッシュ法、熱膨張係数は JIS R 1618 による熱機械分析法、ヤング率は JIS Z 2280 による超音波法、密度は JIS Z 8807 によるアルキメデス法で計測し、既存材料と比較した。

4. 実験結果と考察

4.1. 結晶粒微細化による強度向上

4.1.1. 組織に及ぼす Zr 添加の影響

Mg-Zn-RE (Rare Earth: 希土類) 合金組織に対する Zr 添加による微細化効果は良く知られているが⁽³⁾、Mg₉₆Zn₂Y₂ 合金組織に対する微細化効果を確認するため、Mg₉₆Zn₂Y₂ 合金および Mg_{95.8}Zn₂Y₂Zr_{0.2} 合金 (舟型) を溶製した。Fig.

2 に $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ 合金および $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金の XRD 図形を示す。両合金とも α -Mg 相, Mg_{12}ZnY (LPSO) 相および $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$ 相から構成されており, Zr 添加による構成相の変化はなかった。Fig. 3 に $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ 合金および $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金の反射電子像を示す。エネルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive X-ray spectrometry: EDS) 結果とこれまでの報告⁽⁴⁾から, 黒色部が α -Mg 相で, 灰色, 白色部はそれぞれ LPSO 相および $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$ 相であると考えられる。 $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ 合金は Fig. 3 (a) のように α -Mg 相が樹枝状となっているものが多く観察された。Fig. 3 (b) から分かるように, $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$ 相は, α -Mg 相の周りにネットワーク状に晶出した LPSO 相を分断するような, 粗大な形態を呈していた。一方, $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金は Fig. 3 (c) のように α -Mg 相がセル状化しており, Fig. 3 (d) からわかるように, $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$ 相は微細な形態に変化

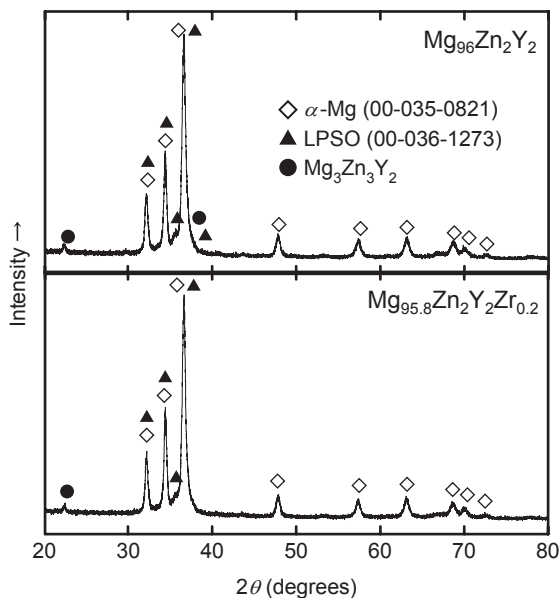


Fig. 2 XRD patterns of $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ and $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ alloys

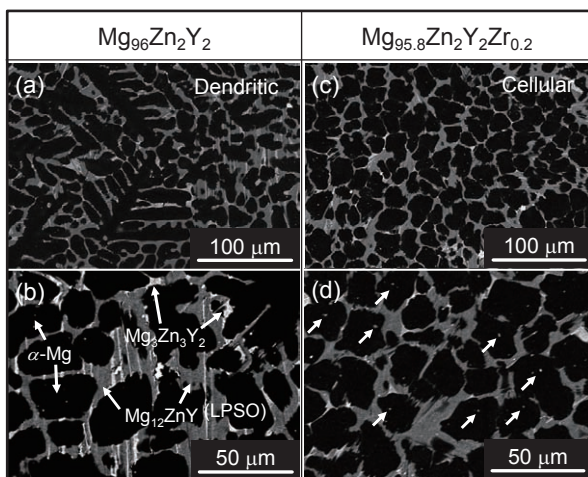


Fig. 3 BSE (Back scattered electron)-SEM images of $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ and $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ alloys

していた。しかしながら, Zr 添加による α -Mg 粒径の有意差までは確認できなかったため, EBSD 解析により結晶粒径を調査した。その結果を Fig. 4 に示す。これより, $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ 合金および $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金の結晶粒径はおよそ $200 \mu\text{m}$ および $20 \mu\text{m}$ であり, Zr 添加による微細化効果は非常に大きいことがわかった。また, Fig. 3 (d) 矢印で示すように α -Mg 粒内には微細粒が多数観察された。Fig. 5 (a) および (b) に, 観察された微細粒の透過電子顕微鏡 (Transmission electron microscope: TEM) 像および EDS 結果を示す。これらの結果から, その微細粒は約 $0.5 \mu\text{m}$ 角のブロック状の Zr-rich 粒であることがわかった。マグネシウム中における Zr の固溶限 $0.12 \text{ at. } \%$ ⁽⁵⁾ が添加量である $0.2 \text{ at. } \%$ に対し低いことから未固溶の Zr が存在し, それらが α -Mg 相の核生成の起点となることで $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金の組織微細化が起こったものと考えられる。

4.1.2. 組織に及ぼす冷却速度の影響

$\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金組織における冷却速度の影響を調査するため, 階段状鋳型を用いて $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金 (厚さ 2 mm , 4 mm , 8 mm) を溶製した。XRD の結果, すべての肉厚部位とも α -Mg 相, LPSO 相および $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$ 相から構成されており, 冷却速度の違いによる構成相の変化はなかった。 $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金 (厚さ 2 mm , 4 mm , 8

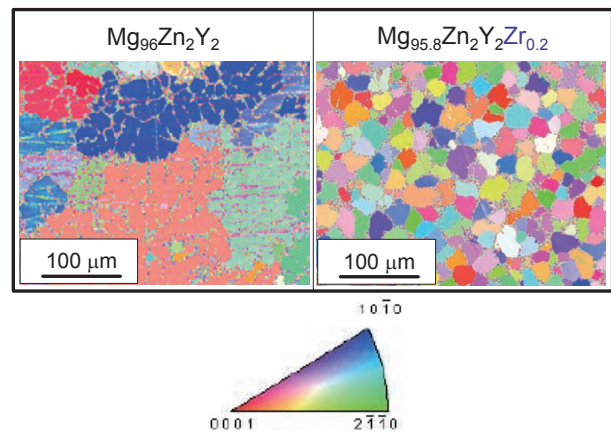


Fig. 4 Crystal orientation imaging maps of $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ and $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ alloys

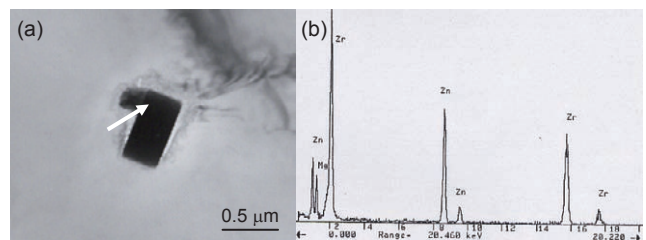


Fig. 5 (a) TEM image of Mg grains in $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ alloy (b) TEM-EDS analysis obtained from particle indicated by white arrow in Fig. 5 (a)

mm)の反射電子像を Fig. 6 に, EBSD 方位マップを Fig. 7 に示す. Fig. 6 より冷却速度が大きくなるほど組織は微細化する傾向にあることがわかる. また Fig. 7 より平均結晶粒径はそれぞれ $8\ \mu\text{m}$, $11\ \mu\text{m}$, $16\ \mu\text{m}$ であった. 一方, Zr 無添加の $2\ \text{mm}$ 厚さのものは $50 - 100\ \mu\text{m}$ 程度と粗大であった. したがって, $2 - 20\ \text{mm}$ 程度の肉厚範囲では, 結晶粒径が $200\ \mu\text{m}$ から $20\ \mu\text{m}$ に微細化した Zr 添加の影響の方が冷却速度の影響より大きいと考えられ, 肉厚範囲が $20\ \text{mm}$ 以内のものが多くエンジン部品等では Zr 添加による微細化がより効果的であるといえる.

4.1.3. 機械的性質

Fig. 8 に $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金 (厚さ $2\ \text{mm}$, $4\ \text{mm}$, $8\ \text{mm}$) における引張強さの試験温度依存性を示す. 比較材として A4032-T6 アルミニウム合金の引張強さも示す. $200\ ^\circ\text{C}$ 以上で大きく強度低下している A4032-T6 に対し, $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金では急激な強度低下が認められなかった. また, 結晶粒が微細なものほど高強度を示し, 結晶粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の微細な組織を有する合金においては A4032-T6 の高温強度を超えており, $250\ ^\circ\text{C}$ では $223\ \text{MPa}$ と A4032-T6 の約 2 倍, $300\ ^\circ\text{C}$ では 3 倍近い引張強さを有していることは特筆すべきである. また, $250\ ^\circ\text{C}$ で

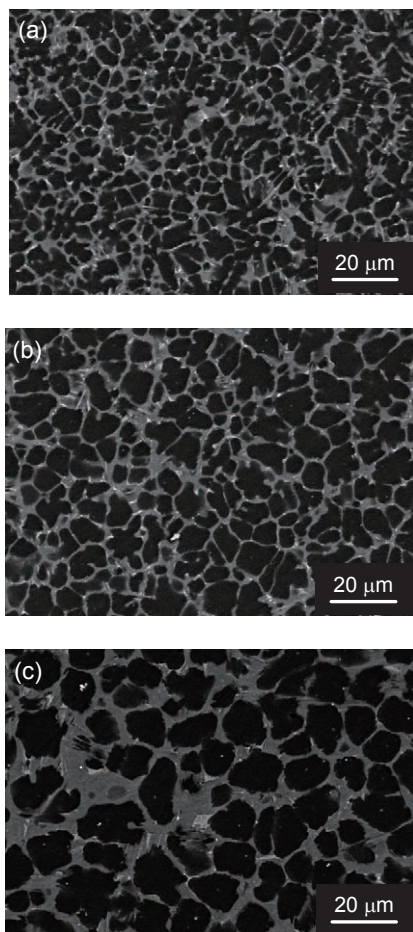


Fig. 6 BSE-SEM images of $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ alloy in thickness of (a) $t = 2\ \text{mm}$, (b) $t = 4\ \text{mm}$ and (c) $t = 8\ \text{mm}$

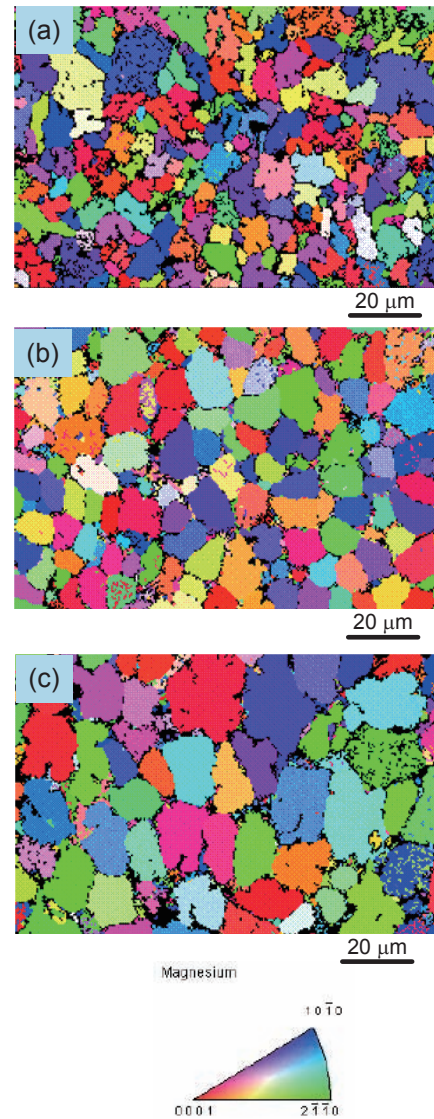


Fig. 7 Crystal orientation imaging maps of $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ alloy with (a) $t = 2\ \text{mm}$, (b) $t = 4\ \text{mm}$ and (c) $t = 8\ \text{mm}$

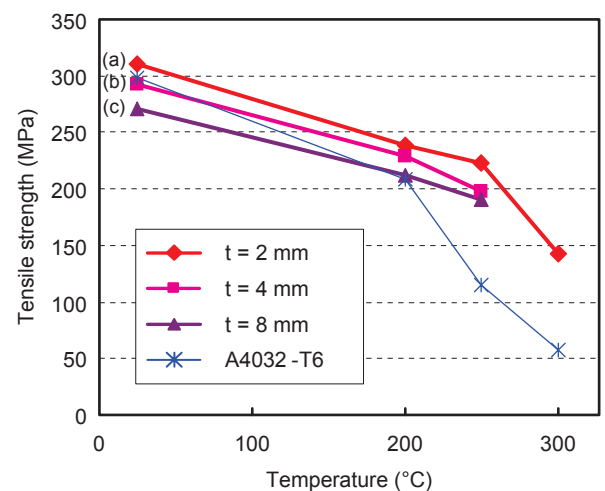


Fig. 8 Tensile properties of $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ alloy with (a) $t = 2\ \text{mm}$ (b) $t = 4\ \text{mm}$ and (c) $t = 8\ \text{mm}$ at $25\ ^\circ\text{C}$, $200\ ^\circ\text{C}$, $250\ ^\circ\text{C}$ and $300\ ^\circ\text{C}$

は 8 mm の肉厚部においても A4032-T6 材の約 1.5 倍の引張強さを示した。

ここで、結晶粒径と強度の関係を調査するために、Fig. 9 に結晶粒径と室温の 0.2% 耐力の関係を整理した結果を示す。Zr 無添加の $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ 合金の場合、樹枝状の組織を呈しており、結晶粒界以外に樹枝状晶境界部も強度へ寄与していると考えられるため、 $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金の 4 点で計算した。最小二乗法により図中に示されるホールペッチ式で直線上に整理できたことから、結晶粒微細化によって狙い通りに強度が向上しているといえる。Fig. 10 に 200 °C での疲労特性 (S-N 線図) を A4032-T6 アルミニウム合金と比較して示す。図中の矢印は未破断のものを示す。鋳造合金にもかかわらず、 $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金は 200 °C において A4032-T6 とほぼ同等の疲労強度 (10^7 cycle) を持つ。また、繰返し数が増えるほど強度が低下し続けるアルミニウム合金に対し、 10^7 cycle 以上での疲労強度は A4032-T6 より高く安定すると推察され、設計面での優

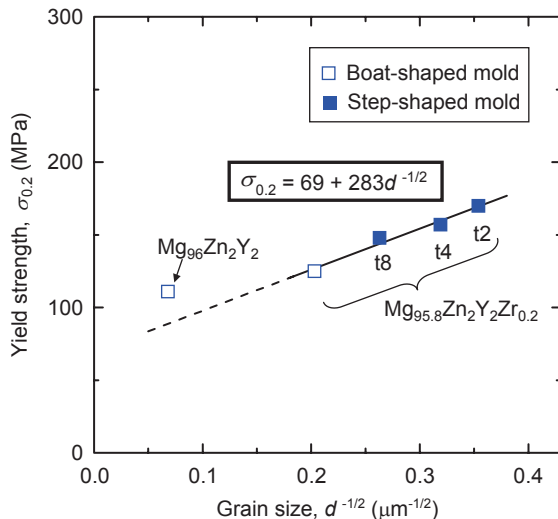


Fig. 9 Relationship between yield strength and grain size for Mg-Zn-Y alloys

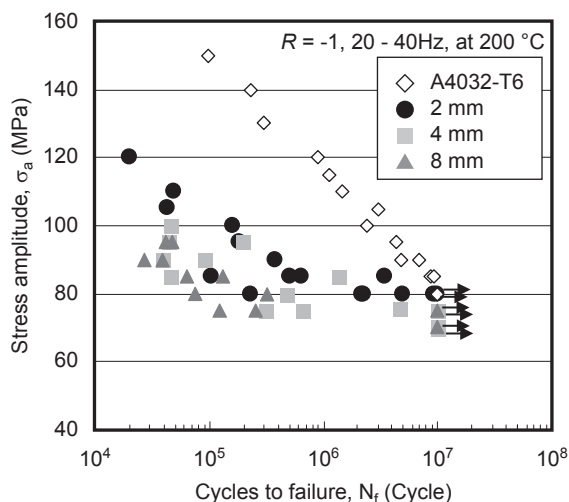


Fig. 10 S-N curves of $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ and A4032-T6 alloys

位性が得られる。Mg-Zn-Y 系合金では LPSO 相が疲労強度を高めているといわれている⁽⁶⁾が、本 $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金でも同様に LPSO 相の存在が疲労強度を向上させていると考えられる。Fig. 11 に 200 °C、90 MPa におけるクリープ特性を示す。ハイブリッドカーのオイルパンに適用された耐熱マグネシウム合金 ACM522⁽⁷⁾を大幅に超えるクリープ特性を有し、より耐熱性が要求されるトランスミッションケースに使われるアルミニウム合金 ADC12 と同等レベルのクリープひずみを示した。さらに高応力の 110 MPa では ADC12 を上回り約 2 倍の破断寿命、より高温の 300 °C、50 MPa では約 4 倍の破断寿命であった。粒界に晶出した化合物相が粒界すべりを抑制することおよび積層欠陥により母相が強化されていることで、これら高温のクリープ特性が向上するといわれている⁽⁸⁾。以上のように、 $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金は 200 °C 以上の高温度域において、耐熱性の高いアルミニウム合金と同等以上の良好な強度特性を示した。

次に本合金の良好な高温強度の要因を調査するため、熱間寸法安定性試験 (230 °C 保持) および硬度劣化試験 (250 °C 保持) を行った。熱間寸法安定性試験での 100 h 後の寸法変動は、A4032-T6 の 33×10^{-3} % に対し、 $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金は 4×10^{-3} % と非常に小さな値であった。Fig. 12 に 250 °C、100 h 保持した際の時間と硬度の変化を示す。

A4032-T6 は 100 h で HRB60 から 10 まで急激に硬度低下する一方、 $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金はほとんど硬度低下がなかった。A4032-T6 では化合物相の粗大化による急激な硬度低下が起こったものと推察される。Fig. 13 に $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金および A4032-T6 の試験前後のミクロ組織を示す。実際に A4032-T6 は化合物相の粗大化が確認された。一方、 $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金は試験前後において組織変化が認められなかった。このように、 $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金は A4032-T6 等時効硬化型のアルミ

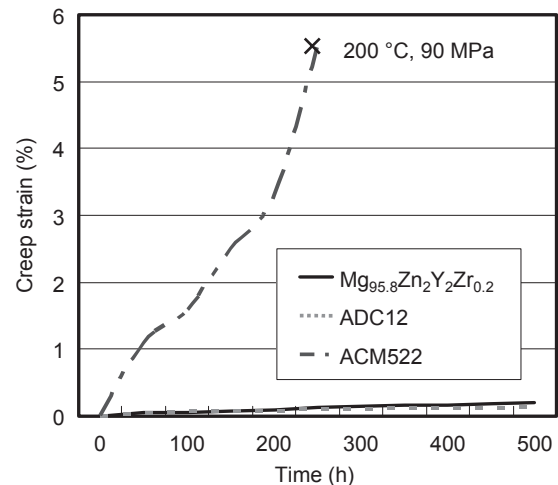


Fig. 11 Creep properties of $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ ($t = 8$ mm), ADC12 and ACM522 alloys

ニウム合金に比べ高温の組織安定性が高いため、良好な高温特性が得られたものと考えられる。

シャルピー衝撃試験結果について、 $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金は casting alloy にも関わらず、鍛造材 A4032-T6 の $2.0 \times 10^4 \text{ J/m}^2$ に対し、 $3.6 \times 10^4 \text{ J/m}^2$ と同等以上の特性を示した。この結果は V ノッチ形状であるが、平滑試験片においても同様に良好な特性を示した。次に延性を確認するため、十分な標点間距離が確保できる舟型へ $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ 合金および $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金を鋳造した。その常温引張特性を Table 2 に示す。Zr を添加し、組織を微細化したことで強度向上に加えて伸びも向上している。一般に Zr で微細化した時効硬化型の耐熱マグネシウム合金 (EZ33A, QE22A, EQ21A, ZE41A, WE54A 等) の伸びは、微細化しているにも関わらず 4 % 前後である⁽⁹⁾。一方、 $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金では 10 % を超えており、本合金が良好な延性を持つことがわかる。参考までに試験条件は

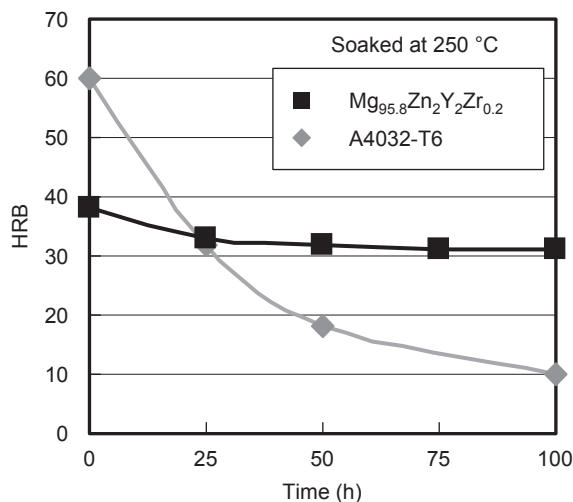


Fig. 12 Relationship between hardness and soak time for $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ ($t = 8 \text{ mm}$) and A4032-T6 alloys

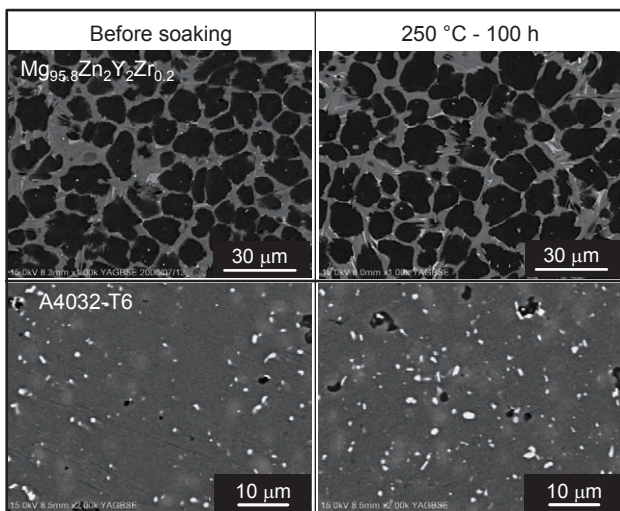


Fig. 13 BSE-SEM images of $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ and A4032-T6 alloys before and after soaking

Table 2 Mechanical properties of $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ and $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ alloys

Alloy	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)
$\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$	216	116	4.3
$\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$	249	125	10.5

必ずしもそろっていないが、Fig. 14 に本合金と各種軽合金における常温での伸びと 250 °C での引張強さの相関を示す。 $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金は高温強度だけでなく常温での延性も非常に高い、強度 - 延性バランスの良い材料であるといえる。

4.1.4. 物性

$\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金の諸特性を Table 3 に示す。比較材として、商用アルミニウム合金 (A4032, AC8A)、商用マグネシウム合金 (AZ91, WE54) の結果も示す。自動車部品の高熱部材 (例えばピストン) 適用を考えた場合に冷却性能の面で課題となる熱伝導率は、商用マグネシウム合金と比較して大きく改善されており、むしろ商用アルミニウム合金の熱伝導率に近く、良好な特性が得られた。

熱膨張係数およびヤング率は商用マグネシウム合金と同等レベルであり、商用アルミニウム合金より低い特性であるが、比重は商用マグネシウム合金同様に小さく、アルミニウム合金の 70 % 程度であり自動車等のエンジン部品の軽量化が期待できる。

4.2. LPSO 相強化による強度向上

これまでの実験で $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ 合金は非常に高い高温特性を持つことがわかったが、Fig. 9 に示すように常温の 0.2 % 耐力は必ずしも高い値ではない。そこで、計算で選定した Ag を添加する事により更なる強化を図った。Fig. 15

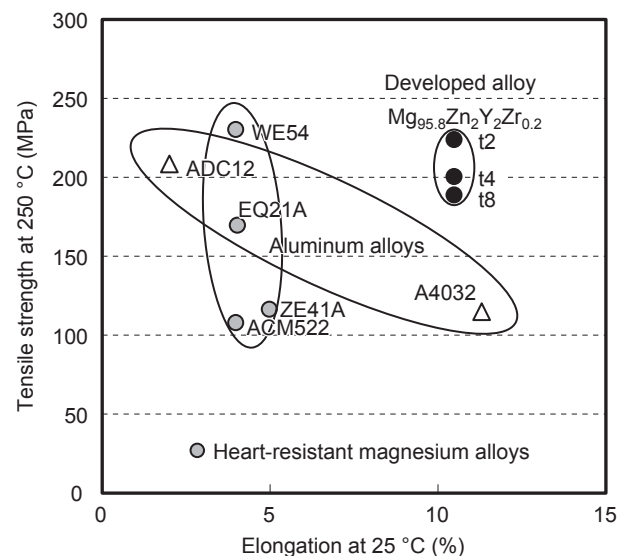


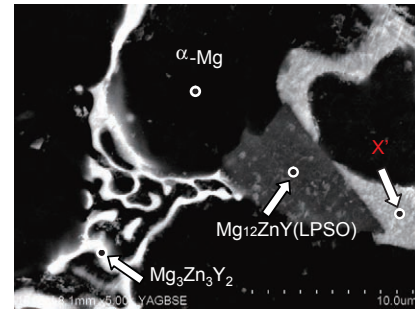
Fig. 14 Relationship between tensile strength at 250 °C and elongation at 25 °C

Table 3 Characteristics of $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ alloy compared to commercial aluminum and magnesium alloys

Alloy	Thermal conductivity (W/m·°C) at 200 °C (25 °C)	Thermal expansion coefficient (1/°C) at 25 - 300 °C	Young's modulus (GPa)	Density (kg/m ³)
$\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$	102 (92.5)	26.6×10^{-6}	45.8	1890
A4032-T6	141	21.5×10^{-6}	73	2690
AC8A-T6	128	21.4×10^{-6}	78	2720
AZ91D-T6	(51)	27.2×10^{-6}	45	1830
WE54-T6	(52)	24.6×10^{-6}	44	1850

に $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Ag}_3$ 合金と $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ 合金の XRD 図形を示す。 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Ag}_3$ 合金では $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ 合金の 3 種の相に加え、★印で示す新たな相が生成されている可能性があることがわかる。Fig. 16 に $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Ag}_3$ 合金の反射電子像と各相の EDS 分析結果を示す。XRD の結果と同様、母相の α -Mg 相, LPSO 相, $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$ 相および未知な X' 相の 4 相から構成されている。EDS 分析の結果、母相にも Ag は固溶しているが、X' 相には Mg への固溶限である約 4 at. % を大きく超える Ag を含むことがわかった。すなわち、単に Ag が固溶しているのではなく新規な相が生成した可能性がある。さらにこの相の HAADF(High angle annular dark field)-STEM 観察をおこなった。Fig. 17 に LPSO 相と X' 相の TEM 像を比較した。HAADF-STEM は原子番号の差をコントラストをつけて表すもので、原子番号が大きなものほど白く写る。ベースとなる LPSO 相は周期的に 2 原子層が白く、ここに Mg より原子番号の大きな Zn もしくは Y 原子が濃化していることを示す⁽¹⁰⁾。一方、Ag 添加合金の方は濃化していた 2 原子層以外も白く写った部分があり、EDS 分析結果と合わせ、Mg が Ag に置換されているものと推測される。すなわち、狙っていた原子モデルのように Ag に置換した LPSO 相が形成されたと考えられる。

次に $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Ag}_3$ 合金の耐力の向上を確認するため、舟型の試片より加工し、引張試験を行った。Fig. 18 に結晶粒径と室温の 0.2% 耐力の関係これまでのデータと比較



	Mg	Zn	Y	Ag
α -Mg	96.90	1.00	0.80	1.29
X'	75.99	3.56	4.91	15.54
LPSO	87.21	4.75	5.39	2.65
$\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$	51.79	25.57	18.14	4.49

Fig. 16 BSE-SEM image and point EDS analysis of $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Ag}_3$ alloy (at. %)

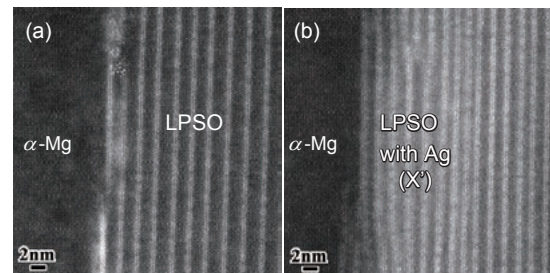


Fig. 17 HAADF-STEM images of (a) $\text{Mg}_{95.8}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{0.2}$ alloy and (b) $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Ag}_3$ alloy

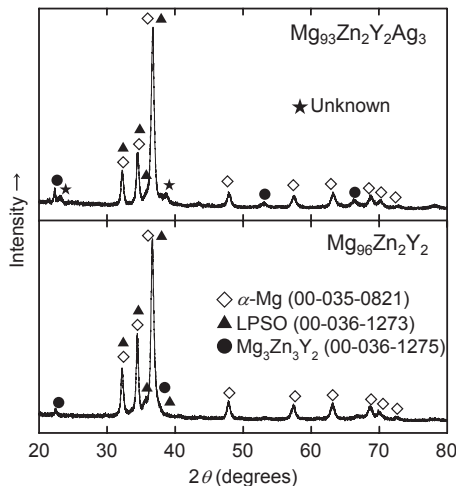


Fig. 15 XRD patterns of $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{Ag}_3$ and $\text{Mg}_{96}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ alloys

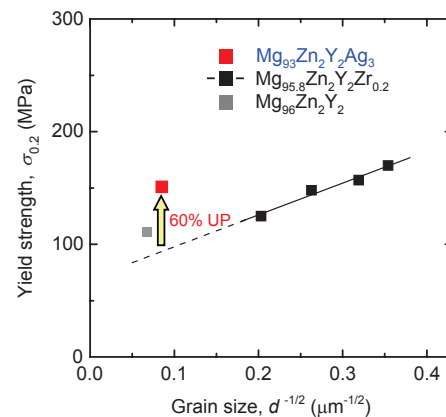


Fig. 18 Relationship between yield strength and grain size of Mg-Zn-Y-X alloys

整理した結果を示す。Zr 添加や冷却速度による結晶粒微細化での強度向上を示すホールペッチ式とは明らかに一線を画す強度であり、同一粒度換算で約 60% の向上が確認された。これは、Ag を含んだ LPSO 相による強度向上であると考えることができる。このように $Mg_{93}Zn_2Y_2Ag_3$ 合金は、設計通り Ag を含んだ LPSO 相を形成し、耐力の向上に大きく貢献した。

5. まとめ

高強度な鋳造用耐熱マグネシウム合金による構造部材等の軽量化を狙い、凝固組織を制御した Mg-Zn-Y 系合金の組織と諸特性について調査した結果、以下のことが判明した。

- (1) Zr 添加により $Mg_{96}Zn_2Y_2$ 合金中の α -Mg 相がデンドライト状からセル状に変化し、鋳造組織が微細化されることがわかった。さらに鋳造時の冷却速度を上げることにより組織がより微細化される傾向にあった。
- (2) 250 °C で 223 MPa と A4032-T6 材の約 2 倍、300 °C では 3 倍近い引張強さを持つ等、200 °C 以上の高温でも非常に高い熱的安定性を保ち、鋳造のままで耐熱アルミニウム合金同等以上の引張、疲労、クリープ特性を示した。物性面に関しては、比重はアルミニウム合金の 70% と低比重であった。また、部品化の課題の一つである熱伝導度は商用マグネシウム合金を大きく上回り、商用アルミニウム合金に近い特性を得ることができた。
- (3) 第一原理計算で選定した Ag の添加では LPSO 相を強化した狙いの組織とすることで、常温耐力を 60% 向上させることができた。

以上のように、耐熱部品の軽量化を考える際、本合金系は有望な鋳造合金として期待できる。

参考文献

- (1) Yoshimoto, S., Yamasaki, M. and Kawamura, Y.: Microstructure and Mechanical Properties of Extruded Mg-Zn-Y Alloys with 14H Long Period Ordered Structure, Mater. Trans., Vol.47, p.959-965 (2006)
- (2) 家永裕一, 井上剣志, 河村能人: 大型押出 Mg-Zn-Y 系合金の機械的性質, 軽金属学会第 110 回春期大会講演概要, p.145-146(2006)
- (3) Emley, E. F.: Principles of magnesium technology, Oxford, Pergamon press, p.126-156(1966)
- (4) 山口毅, 斎藤研, 河村能人: $Mg_{96}Zn_2Y_2$ 合金チップ連続押出固化成形体の機械的性質, 軽金属, 第 57 巻, p.286-292(2007)

- (5) Okamoto, H.: Phase diagrams of dilute binary alloys, ASM International, p.170(2002)
- (6) 安藤新二, 戸田和昭, 津志田雅之, 北原弘基, 頓田英機, 河村能人: 長周期構造型 Mg-Zn-Y 系合金の疲労破壊特性, 日本金属学会誌, 第 71 巻, p.699-703(2007)
- (7) 小池精一, 鷲頭和裕, 田中重一, 馬場剛志, 木皮和男: 耐熱マグネシウム合金を適用した軽量オイルパンの開発, HONDA R&D Technical Review, Vol.12, No.1, p.167-174
- (8) Shibata, A., Suzuki, M. and Maruyama, K.: Effects of Eutectic Compounds Formed along Grain Boundaries in Thixomolded Alloy $Mg_{96}Zn_2Y_2$ on Creep Deformation, Mater. Trans., Vol.50, p.1426-1432 (2009)
- (9) Busk, R.S., 軽金属協会訳: マグネシウム製品設計, (社)軽金属協会, p.146(1988)
- (10) 阿部英司: 次世代の高強度・高耐熱性マグネシウム合金の特殊微細構造 -HAADF による解析, 高性能 Mg 合金創成加工研究会 第 10 回定期講演会概要集, p.61-62(2006)

なお、本論文前半部は、軽金属第 60 巻 第 6 号 (2010) に掲載された論文を加筆修正したものである。

■ 著 者 ■



家永 裕 一



井上 剣 志



川合 光 幹