

# 延性金属粒子を分散させた 高度マグネシウム合金の機械的特性

三浦 誠司\*・渡辺 義見\*\*・三浦 博己\*\*\*

## 1. はじめに

省エネルギーへの要求や種々の携帯型機器の普及により、軽量な樹林材料・構造用材料が求められている<sup>1)</sup>。マグネシウム (以下, Mg) は比重1.74でアルミニウム (比重2.70, 以下, Al) と比しても軽量であり、軽量・高比強度、高いリサイクル性など、現在求められている構造用材料の重要な特性を多数併せ持つ優秀な材料である。Mg合金はAZ31, AZ91DやZK60Aなど、比較的少品種の合金が集中的に用いられている。これらの合金は主として金属同士の化合物の析出によって強化され、また結晶粒の微細化によって変形能の改善が追求されている。にもかかわらず、常温でのその低い加工性は圧延などの低コストな塑性加工による製造を困難にし、また衝突事故などの際に変形によって吸収できるエネルギーが少なく、強度を必要とする構造用部材に使う上での信頼性が不十分という考えを払拭できずにいる。そのため、強度のあまりいらない部材の軽量化や、携帯機器のようにその軽量性が大きな魅力となりうる分野では用いられているものの、その潜在能力は十分活用されているとは言い難い。これら問題点が解決されれば、例えば車椅子をはじめとする医療や介護の現場で用いられる機器・機材、レジャー用機材などにも活用が広がると考えられる。

Mg基複合材料は強度向上を狙いとしているため、加工が困難なSiCやカーボンなどの高剛性を有する強化材との組み合わせが研究対象となっており、塑性変形能改善はほとんど期待できない。さらに、廃材となった際のリサイクルに難点を抱えており、また母相 (マトリックス) との異相界面適合性に起因する強度・靱性の低下などにも問題がある。

一方、金属間化合物のような高強度材料の中には、延性・靱性を改善するために純金属や固溶体といった延性相を分散し、変形を担わせたり、亀裂の進展を抑制する考え方 (ductile phase toughening) がある。活動可能なすべり系が不十分なために粒界に応力が集中して破壊に至るMg合金に対し<sup>2, 3)</sup>、十分な塑性変形能を持つ高強度純金属粒子を粒界に導入すれば、分散粒子の塑性変形による応力集中緩和・延性化への寄与が期待できる。著者らは分散純金属としてチタン (以下, Ti) を選択し、そのMg合金への分散状況および形態の制御と変形能向上の可能性に

ついて検討を行ってきた<sup>4)</sup>。本研究はそれらの研究をさらに発展させ、Ti粒子を分散させたMg母合金の組成変化による延性改善、マトリックス粒径と強度との関係、Mg合金/Ti界面付近での変形・破壊の観察、遠心铸造を用いた新たな複合材料製造の可能性について明らかにすることを目的としている。

## 2. 実験方法

### 2-1. 分散純金属の選択

分散させる金属としては、比較的強度が低く、延性が高いこと、また、Mgやその添加元素と反応して脆性な化合物を作らないことが求められる。Mgとの間で化合物を作らず、比較的安価である物質を探索し、Tiと鉄が候補として見出された<sup>4)</sup>。図1に例としてMgとTiの二元系状態図を示す<sup>5)</sup>。これより、MgとTiではお互いほとんど固溶せず、融点や相変態にもほとんど影響を及ぼさないこと、さらに、化合物も作らないことがわかる。

Ti粒子はMg溶湯に添加する際には表面が酸化されているが、MgはTiよりさらに酸素との結合が強いため、Tiの清浄表面が得られてMg母相と強固に結合するものと期待されている<sup>6)</sup>。一方、AZ91Dの成分であるAlはTiと高融点の化合物を形成することが知られている。それらの可能性について理解するためにはMg-Ti-Alなどの各種三元系状

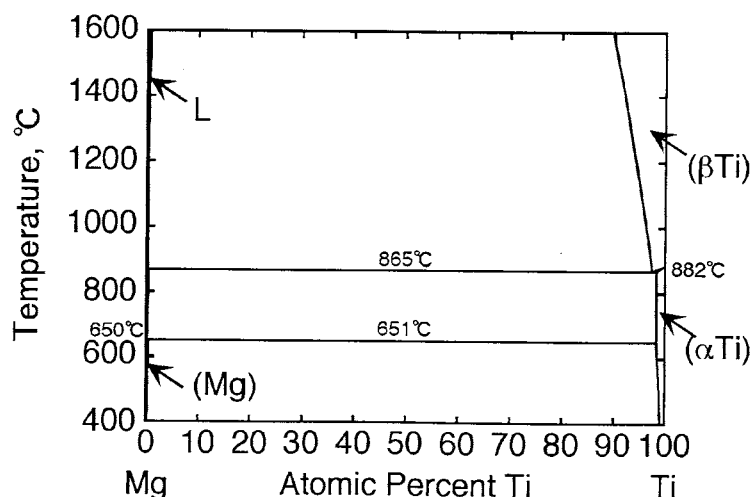


図1 Mg-Ti 二元系状態図<sup>5)</sup>。

態図が必要だが、現時点で知られている三元系状態図は非常に限られている。そこで、実験的にその適不適を調査した結果、Ti/Mg 合金異相界面の接合性が比較的良好であった亜鉛(Zn)添加 Mg 合金と純 Ti の界面周辺での変形の状況を調査すること、および分散形態制御の可能性を見出すための遠心鋳造法の適用可能性の調査を行うこととした。

## 2.2 Ti 粒子分散 Mg 合金の作製

マトリックスとしては、Zn 添加によって強化している ZK60A および、基本的な組成は同だがジルコニウム (Zr) が入っていない Mg-6wt%Zn 合金を採用した。ここで、Zr は微細化のために用いられる添加元素であり、この有無によって粒径が変わる。

添加する純 Ti は密度が Mg あるいは Al と比べて大きいため、無制限に添加することは Mg の利点である軽量性を損なう。そこで Al の密度を越えないことを一つの目安として、Ti 粒子添加量を 2 体積%とした。

ここでは入手が容易な純 Ti 粒子 (粒径 45 ミクロン) を用い、アルゴン雰囲気中での高周波溶解による純 Ti 分散材を作製した。引張試験材には高周波溶解試料を用い、その熱処理は ZK60A をマトリックスとした場合では  $500^{\circ}\text{C} \times 2\text{h} + 130^{\circ}\text{C} \times 48\text{h}$ 、Mg-6wt%Zn をマトリックスとする場合では  $400^{\circ}\text{C} \times 32\text{h} + 130^{\circ}\text{C} \times 48\text{h}$  とした。

Ti 粒子分散制御の可能性を探る為、遠心鋳造法を適用した傾斜機能材料 (FGM) の作製を試みた<sup>7)</sup>。高周波溶解装置での溶解には高純度炭素つぼを用い、攪拌しながら Mg 合金を溶製した後、所定量の Ti 粒子を投入・添加、冷却してインゴットとした。このインゴットの一部を用いて、遠心鋳造を行った。図 2 に遠心鋳造装置の概要を示す。上部の金型に試料を水平に設置し、不活性雰囲気として融点以上まで昇温した後回転を加えて遠心力を印加した。遠心力は重力の 30 倍とした。

引張試験材には高周波溶解試料を用い、その熱処理は

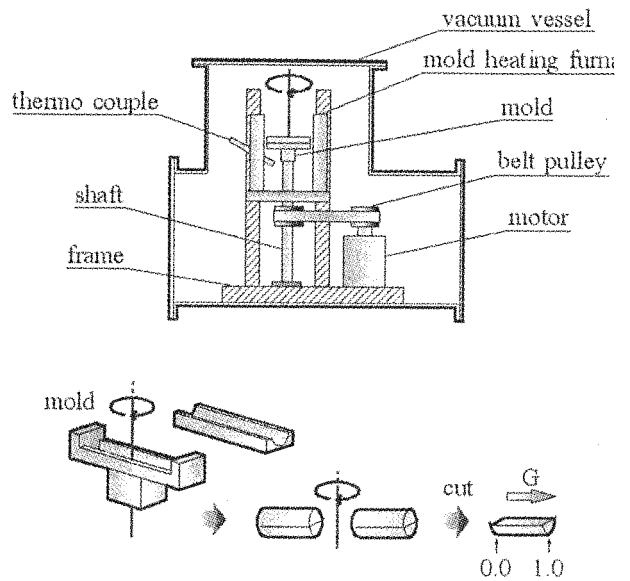


図 2 遠心鋳造装置

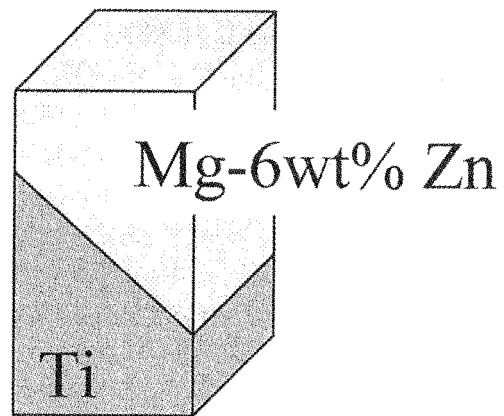


図 3 圧縮試験片

## Mg-6wt%Zn+Ti(45 $\mu\text{m}$ )

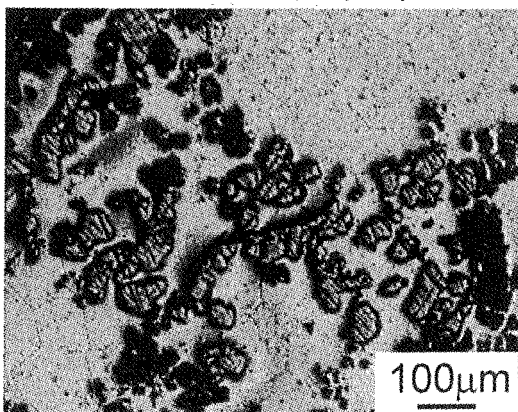


図 4 Ti 粒子の分散状態

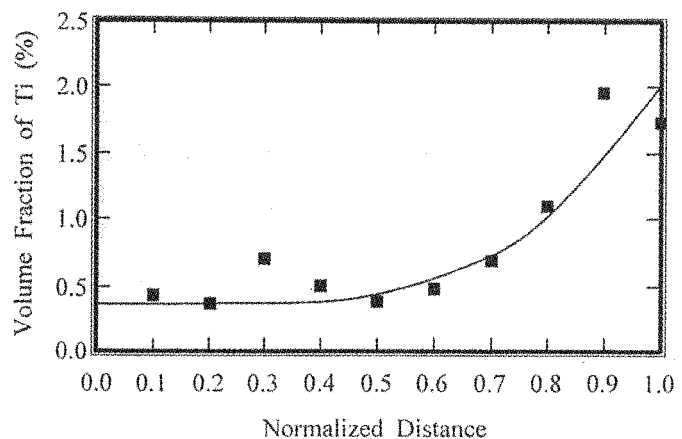


図 5 遠心鋳造材の Ti 体積率

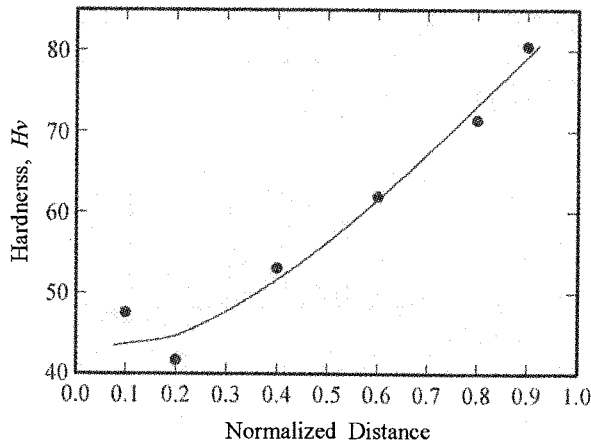


図6 遠心鑄造材の硬さ分布

ZK60A をマトリックスとした場合には  $500^{\circ}\text{C}\times 2\text{h}+130^{\circ}\text{C}\times 48\text{h}$ , Mg-6wt%Zn をマトリックスとする場合には  $400^{\circ}\text{C}\times 32\text{h}+130^{\circ}\text{C}\times 48\text{h}$  とした。

### 2.3 塑性変形挙動

分散材の塑性変形挙動を主として引張強さ、および硬さ試験（ビッカース試験，荷重 1kg）によって評価した。引張試験片は二種類のマトリックスおよび Ti 添加・無添加でそれぞれ複数本を用意し，インストロン型試験装置を用いて常温・大気中で試験を行った。ひずみ速度は  $1\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$  である。

### 2.4 モデル材による Mg 合金/Ti 界面付近の変形組織観察

Mg 合金/Ti の異相界面の力学的特性をさらに詳しく把握するため，図 3 に示すような圧縮試験片を高周波溶解装置を用いて別途作製し，圧縮変形中にせん断応力によって形成される亀裂が界面に沿って伝播するかどうかを評価した。実験方法は圧縮試験とした以外は 2.3 と同じである。

## 3. 結果および考察

### 3.1 合金組織および分散形態

図 4 に，高周波溶解材中の Ti 粒子が比較的凝集している領域の光学顕微鏡観察結果を示す。Ti 粒子間の細かい隙間まで Mg 合金溶湯が入り込んでいることがわかる。これは Ti の Mg との良好な濡れ性による。熱処理後の詳細な顕微鏡観察より，Ti 粒子はマトリックス粒界に集まる傾向が認められた。この形成過程としては，

- (1) 凝固時に Ti 粒子が溶湯中に排出されて粒界に吐き出された
- (2) 熱処理時の粒界移動が Ti 粒子のピンニングによって止められた

の二つが考えられる。現時点では結論できないが，このような Ti 粒子の粒界への優先的な分布傾向は変形中の結晶粒

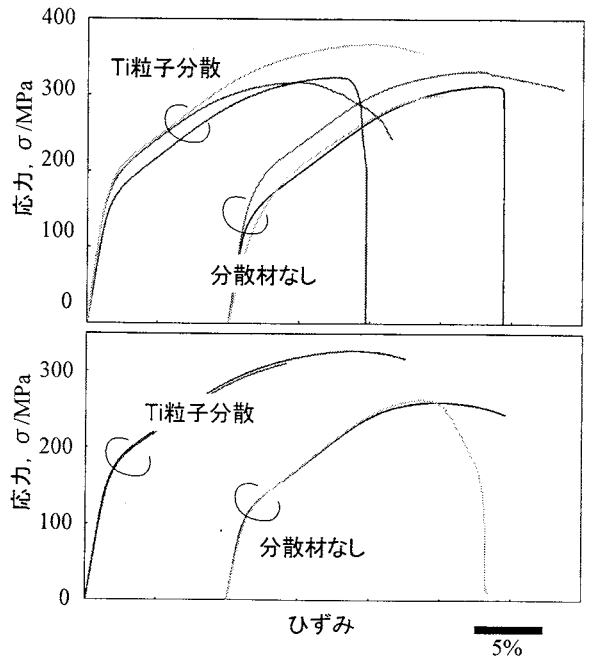


図7 高周波溶解材の引張試験結果（上：ZK60A，下：Mg-6wt%Zn）。バーは5%。

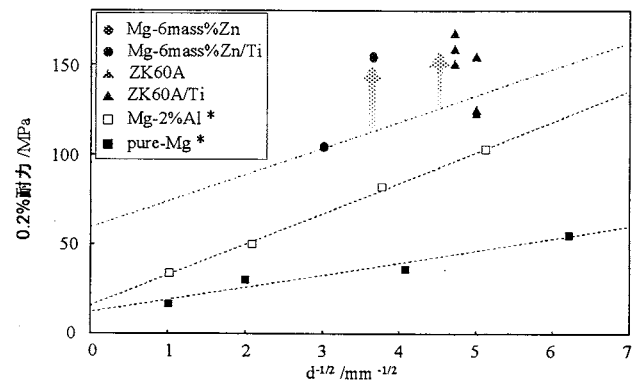
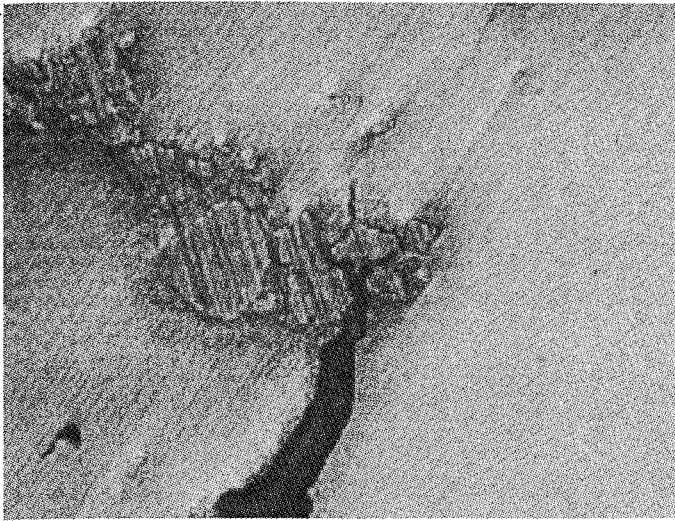


図8 0.2%耐力と粒径  $d$  の関係。\* F. E. Hauser et al. : Trans. AIME, 206 (1956), 501.

間のひずみの緩和にとって有利であると考えられる。

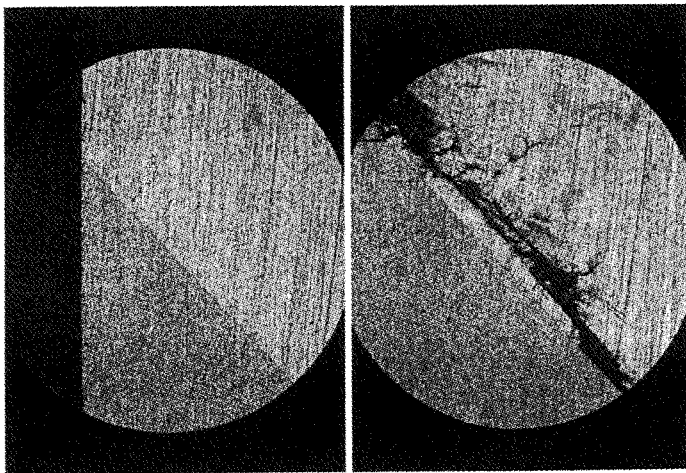
Ti 粒子の分散状況をの制御の可能性について検討する為，鑄造時に遠心力を加える，いわゆる遠心鑄造法を適用した。遠心鑄造材の場所ごとの Ti 体積率を組成分析によって調べた結果を図 5 に示す。図中で遠心力は Normalized Distance が 0.0 から 1.0 の方向に加わっている。外側にいく程 Ti の量が増えており，遠心力によって溶湯中を密度の大きい Ti 粒子が外周方向に移動していくことが確認された。これにより，本合金系において傾斜機能材料の作製と分散状態の制御が可能であることが示された。作製した遠心鑄造材においても，高周波溶材と同様に良好な濡れが確認された。

図 6 はその時の硬さ変化をまとめたものである。外周部に近づくほど硬さが上昇しており，図 5 に示した体積率の変化とよく一致している。このことから，Ti 粒子の体積率増加によって硬さが上昇することが理解できる。



30  $\mu$  m

図 9 引張試験後の Mg-6wt%Zn 合金/Ti の光学顕微鏡観察結果。亀裂進展が Ti 粒子によって抑制されている。



1mm

図 10 圧縮試験前後の Mg-6wt%Zn 合金/Ti 界面付近の光学顕微鏡観察結果 (左: 変形前、右: 変形後)。いずれも右上部が Mg6wt%Zn 合金、左下部が Ti。

### 3.2 機械的性質

図 7 に高周波溶解材の引張試験結果を示す。ZK60A をマトリックスとした試料では試験片毎の応力-ひずみ曲線のばらつきが認められるものの、最大引張強度 UTS に対して Ti 添加の効果が認められる。また、マトリックスが Mg-6wt%Zn の試料では試験片毎の応力-ひずみ曲線のばらつきは少なく、変形強度、延性ともに改善効果が認められ、機械的性質が向上している。一方、Ti の添加によってマトリックス粒径に若干の影響が認められた。特に、Mg-6wt%Zn 材における Ti 添加による粒径の微細化は機械的性質を大き

く向上させる効果を持つ。

機械的性質の向上に対する粒径の影響と Ti 添加の影響と分離することを目的として、図 8 のように粒径  $d$  の関数として 0.2% 耐力をプロットした。参考のため純 Mg および Mg-2%Al 合金の強度の粒径依存性<sup>8)</sup> も併せて示す。純 Mg および Mg-2%Al 合金ではいわゆるホールペッチ則と呼ばれる粒径依存性が認められる。ZK60A および Mg-6wt%Zn という Mg-Zn 合金でも、純 Mg および Mg-2%Al 合金とほぼ同じ傾きを持った直線で表される粒径依存性があると推察される。Ti 添加材ではこの直線より高い強度を示しており、粒径の影響も若干あるが、主として Ti 添加の影響で機械的性質が向上したと結論できる。このことは、図 6 に示したように遠心鑄造材の硬さが Ti の分散量に比例する形で増加していることを説明するものである。一般に、金属材料の機械的性質の改善では強度と延性のどちらかを改善すると他方が劣化する傾向にあるが、図 7 から判る通り、Ti の分散は延性と強度の両方を改善する傾向にあることが判る。図 9 に示すように、破壊後の組織観察から、亀裂進展が Ti 粒子によって抑制されていることが認められた。この結果は粒子分散によって Mg 合金の信頼性向上が期待できることを示唆するものである。

### 3.3 界面付近の変形微視組織

図 10 に、圧縮試験前後の Mg 合金/Ti 異相界面付近の光学顕微鏡観察結果を示す。試験前は良好な密着を示しており、塑性変形後も図に示すように Mg 合金内部で亀裂が進展したものの、界面では剥離しない部位が頻繁に見出された。すなわち異相界面域せん断破壊が起っていることを示している。しかしながら、Ti は巨視的にはほとんど変形していない。これは純 Ti の強度が Mg 合金に比べて高いためであると考えられる。前出のとおり、Ti と Mg 合金間の良好な接合は亀裂進展を抑制する上で効果的であるが、Ti 粒子が Mg 粒界でのひずみを緩和して延性・韌性向上にさらに大きく寄与するためには、Mg 合金の強度そのものの向上が必要であると思われる。そのための Mg 合金設計が必要であると考えられる。

## 4. まとめと今後の課題

以上、未だ限定的ではあるものの、Mg 合金の強度と延性両方を同時に改善する手法として、純金属粒子分散は高いポテンシャルを有していることが明らかとなった。粒子以外の分散材の検討、より適したマトリックス合金の開発、

射出成形など他の成形手法との複合化などについて総合的に検討・研究する必要がある。

#### 謝辞

本研究の一部は天田財団平成12年度奨励研究助成によったこと、およびその知見に基づいて発展したものであることを記し、感謝いたします。また、本研究の遂行に当たり、北海道大学工学研究科修士課程岡田峰光君、中村元城君、矢野かおり君、信州大学工学系研究科修士課程佐藤隆芳君の惜しみない助力があったことを記して謝する。

#### 参考文献

- 1) F. H. Fores, D. Eliezer and E. Aghion, JOM, 50 [9] (1998), 30.
- 2) S. Lee, S. Hyuk Lee and D. H. Kim, Met. Mat. Trans. A, 29A (1998), 1221.
- 3) K. Ishikawa, Y. Kobayashi, T. Kaneko and T. Shibusawa, J. Japan Inst. Metals, 61, (1997), 1031.
- 4) S. Miura and T. Mohri : Proc. Fourth Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials and Processing (PRICM4), (The Japan Institute of Metals, 2001), p.1947.
- 5) H. Okamoto, "Phase Diagrams for Binary Alloys", ASM International (2000), Materials Park, OH, U. S. A.
- 6) 飛田守孝, アグネ「金属」68(1998), 232.
- 7) 佐藤隆芳, 渡辺義見, 三浦誠司, 三浦博己, 軽金属, 54 (2004), 522.
- 8) F. E. Hauser et al. : Trans. AIME, 206 (1956), 501.

---

\*北海道大学 大学院工学研究科 助教授

\*\*信州大学 繊維学部機能機械学科 助教授

\*\*\*電気通信大学 電気通信学部知能機械工学科 助教授