

氏名	おがわ ゆきこ		
授与学位	小川 由希子		
学位授与年月日	博士 (工学)		
学位授与の根拠法規	平成 29 年 3 月 24 日		
研究科, 専攻の名称	学位規則第 4 条第 1 項		
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻		
指導教員	Mg-Sc 合金の相変態および機械的性質に関する研究		
論文審査委員	東北大学教授 小池 淳一		
	主査	東北大学教授 小池 淳一	東北大学教授 吉見 享祐
		東北大学教授 貝沼 亮介	東北大学准教授 須藤 祐司

論文内容要旨

科学技術の発展により、非常に便利になった現代において、生活の質の向上が求められている。この要求に対する一つの解決策として様々な機器の軽量化が挙げられる。例えば、輸送機器の軽量化は低燃費化につながり、環境問題の改善をもたらす。また、ポータブル電子機器の軽量化は、持ち運ぶ際の負担を減らすことになる。更に、少子高齢化が急速に進む中での福祉機器の軽量化は、福祉の現場での人手不足が懸念されている現状において大きな助けとなる。

Mg は実用金属上最も軽量であり、比強度が高い金属として長年次世代構造材料として期待されてきた。しかしながら、室温における加工性の悪さからその応用先は限られている。この加工性の悪さは、Mg の持つ六方稠密(hcp)構造の高い異方性に起因する。従って、我々は結晶構造を等方変形が可能である体心立方(bcc)構造へと変えることでこの問題点の克服を着想した。bcc 構造を利用した高延性化の例としては Mg-Li 合金が挙げられる。Mg-Li 合金はその軽量さゆえ、ノート PC の筐体にも採用された。長年、耐食性と強度が問題視されてきたが、近年高い耐食性を有する Mg-Li 系合金が開発され、その強度も向上されつつある。一方、Mg-Li 以外で Mg リッチの組成域において bcc 構造を取り得る Mg 合金は Mg-Sc のみであるが、両者は二元系状態図において大きな違いを有する。Mg-Li においては各相の安定性がほとんど温度依存せず一定であり、同一組成においては熱処理条件による組織制御が困難である。これに対し、Mg-Sc の各相の安定性は温度に依存することから、hcp (α) / bcc (β)相変態による組織制御が可能であると考えられる。 α/β 相変態を生じるものとしては Ti 合金が広く知られているが、Ti 合金は熱処理条件に応じて多様な組織が得られ、高強度かつ高延性化が可能である。更に、高温から焼き入れることにより得られる準安定 β 相はマルテンサイト変態を起こし、形状記憶特性を発現することでも有名である。以上より、Mg-Sc 合金においても α/β 相変態を用いることで高機能を有するマグネシウム合金が得られる可能性が大いにある。従って、本研究では、Mg-Sc 合金に注目し、bcc 相の導入によるマグネシウム合金の新たな可能性を探索した。以下に、本論文の詳細を各章毎にまとめて示す。

第1章は、上述の内容を含めた序論である。

Mg-Sc合金の二元系状態図は複数の報告がなされており、いずれもその形状が異なるなど不明瞭な点が多い。一方、正確な組織制御を行うためには、正確な状態図が必要となる。従って、本研究を遂行するにあたり、はじめに二元系状態図における $\alpha+\beta$ 二相域を決定した。第2章では、その調査方法および結果を報告した。拡散対法および合金法による調査の結果、 $\alpha+\beta$ 二相域は従来報告されているよりも低Sc濃度側に存在することが分かり、その傾向は高温側でより顕著であった。 β 相がより低いSc濃度でも得られることが示された。また、このことは、 β 相がこれまで想定されていたよりも低Sc濃度でも得られることを意味している。

第3章では、Mg-Sc合金の β 相における時効硬化について述べた。Mg-Sc合金に低温時効処理を施すと β 相にのみ微細な針状あるいはプレート状の α 相が析出し、その硬度は大きく向上した。この際、母相である β 相と析出した α 相はバーガースの関係を有していた。時効処理による針状あるいはプレート状の α 相の形成メカニズムは、その活性化エネルギーおよび組織観察の結果から、拡散過程とマルテンサイト変態の両者を含むベイナイト変態的な生成様式によるものであり、その拡散過程は界面拡散であると結論付けた。また、析出 α 相が β 相に占める分率と時効時間の関係から、本研究で得られた時効析出挙動をAustin-Rickettの式に基づいて速度論的に解析した。その結果、析出 α 相は一定の速度で核生成し、ある程度サイズの大きいものが優先的に成長していく過程が時効析出挙動の律則過程であることが分かった。

既報の状態図には、480℃以下で規則bcc(B2)構造を有し、Scを30~50at.%程度含む化合物であるMgSc相が安定相として存在すると記されているが、本研究において長時間時効処理を施してもB2-MgSc相の析出は確認されなかった。その一方で、焼入れままの状態では不規則構造を有していた β 相は時効処理により規則化し、その規則度は時効時間の増加に伴って高くなることが示された。従って、 β 相はbcc/B2の規則-不規則変態を生じることが示唆された。

第4章では、Mg-Sc合金における α 相の集合組織に注目し、その圧延集合組織や α/β 相変態の利用による集合組織制御法について報告した。Mgは底面すべりが主体であるため、冷間圧延後は強い底面集合組織を形成する。しかしながら、この強い底面集合組織は変形異方性を生むことから、加工性に悪影響を与える。そこで、Mg合金においては加工性向上のための解決策として集合組織の弱化が試みられてきた。その一方、Mg-Sc合金における α 相は、冷間圧延ままの状態でも弱集合組織を有することが明らかとなった。この理由としては、Scの固溶によりhcp構造の c/a が低下し、Mgでは生じにくい非底面すべりの活動が活性化したことが考えられる。更に、 $\alpha+\beta$ 二相試料における α 相は α 単相で圧延を行った場合よりも弱い集合組織を示した。

また、 $\alpha+\beta$ 二相組織を有するMg-Sc合金を α 単相域で熱処理すると、初期 α 相に比べて単相化後の α の集合組織は弱化した。 α 相分率の異なる試料で同様の実験を行ったところ、この集合組織弱化は、初期 α 分率にほとんど依存しないことが分かった。更に、 β 単相から α 単相への変態を経ることで得られる α 相は完全なランダム配向となることを見出した。この要因を探るため、 β 単相から α 単相へ変態し

た直後の組織観察を行った。その結果、 α 相はバーガースの関係に従って析出し、その際バリエーションは存在しないことが示された。従って、相変態の利用による集合組織変化の要因は β 相から α 相への変態に際してバリエーションが生じないことにあることが分かった。

Mg-Sc合金の圧延性を調査したところ、 α 単相、 $\alpha+\beta$ 二相、 β 単相いずれも30%以上の高い加工性を示した。加えて、ランダム配向を有する α 単相は弱集合組織である α 単相に比べて良好な加工性を有し、その値は40%と β 単相と比しても遜色ない値であった。

第5章では、 α 、 β 各相に対するScの固溶強化能を示すとともに、第4章までの結果を踏まえて作製した様々な組織を有するMg-Sc合金の機械的特性を報告した。まず、両相共にSc固溶量の増加に伴ってその硬度は上昇し、Scを添加することで固溶強化が生じることが明確に示された。また、熱処理温度を変えることで α 分率の異なる試料を作製しその引張特性を調査した結果、 α 単相、 $\alpha+\beta$ 二相、 β 単相全てにおいてMgの2倍以上にあたる250 MPaを超える強度を示した。これは、Scの固溶強化によるところが大きいと考えられる。更に、二相組織化に伴って結晶粒径微細化が生じるため、 $\alpha+\beta$ 二相において最も高い強度が得られた。加えて、 β 、 α 単相はともに高い延性を示したため、 $\alpha+\beta$ 二相試料も高い延性を有し、 $\alpha+\beta$ 二相試料において最も強度および延性のバランスの取れた機械的特性を実現できた。この結果は同等の結晶粒径を持つ従来Mg合金と比べても優れたものであった。

Mg-Sc合金における α 相について、in-grain misorientation axis (IGMA)解析法を利用し変形時にどのすべり系が働いているかを調査した。その結果、底面すべりに加え、柱面すべりや二次錐面すべりが生じることが明らかとなった。非底面すべりの活性化は、 α 相がScの固溶に起因して、純Mgに比べ低い c/a を有していたためと考えられる。このIGMA解析の結果から、 α 相が良好な圧延性および延性を示した要因は、 c/a の低下による非底面すべりの活性化にあることが示された。加えて、 α 相が有していた弱集合組織あるいはランダム配向も加工性に良い影響を及ぼしたと考えられる。更に、 $\alpha+\beta$ 二相試料においても両相の界面で破壊が生じることなく良好な機械的特性を示した要因としては、両相の硬さが同等であったことに加え、変形能の高い β 相がそのすべりを調整することによって α 相のすべり変形との異方性を緩和し、 α 相においては局所的な大変形となる双晶変形が抑制されたことによるものであることを示唆した。

また、初期組織を β 単相として時効硬化させた試料に対し引張試験を行った場合にはほぼ弾性域で破断した。その一方、初期組織を $\alpha+\beta$ 二相とすることで、単相試料と同等まで硬度を上昇させてもある程度の延性を示しながらその強度は大きく向上することを見出した。この違いは、硬化した β 相は脆性である一方、初期組織に存在した高温で安定な α 相において変形が担保されたことによるものであると考えられる。

本研究において得られたMg-Sc合金と実用軽量合金を比較した結果、実用Al合金および実用Mg合金を比強度・延性の両面で上回り、高延性域では実用Ti合金よりも高い比強度をとることを示した。

第6章では、Mg-Sc合金の β 相におけるマルテンサイト変態と形状記憶特性について調査した結果を報告した。冷間圧延にて強加工を施すと、応力誘起変態が生じ、その誘起相はhcpおよびorthorhombic

構造をとることを示した。更に、Mg-20.5 at.% Sc 合金は約-115 °C 以下の低温下にて超弾性効果を発現することを発見した。その最大超弾性ひずみは 4.4% と優れた値であった。また、その超弾性特性は結晶粒径依存性に依存し、粒径が大きいほどその超弾性特性は良好であることが分かった。

Mg-20.5 at.% Sc 合金は熱的なマルテンサイト変態を示さない一方、Sc 量を 1 at.% 程度低下させた Mg-19.2 at.% Sc 合金は熱的なマルテンサイト変態を起こしたことから、マルテンサイト変態温度は非常に顕著な Sc 濃度依存性を有することを示した。熱的なマルテンサイト変態を生じることから、より低い Sc 組成を有する β 相においては形状記憶効果が生じることを確認した。以上、Mg-Sc 合金は形状記憶特性を発現し、これまで発見されてきた形状記憶合金の中で最軽量の形状記憶合金であることを見出すことができた。尚、現状超弾性効果を確認できているのは Mg-20.5 at.% Sc 合金のみであり、その発現域は -115 °C 以下とごく低温である。一方、Sc 量を減らした Mg-Sc 合金においてはより高温下で超弾性効果を示す可能性があり、他の形状記憶合金同様幅広い温度域での超弾性効果発現が期待できる。

第 7 章は総論とし、以上の結果をまとめるとともに今後の展望とそれに向けた課題を提示した。本論文では、Mg において bcc 構造を導入することでその相変態の利用を提案し、低延性という欠点を克服するだけでなく、二相組織化や時効析出による高強度化、 α 相のランダム配向化、更には形状記憶特性の発現に成功し、今までにない Mg 合金の新たな局面を見出すことができた。これにより、今後の Mg 合金の研究の発展にあたり、bcc 相の利用による高機能化という新たな指針を示すことができたと考えられている。これらの優位性から、宇宙材料やステント材料等幅広い分野への応用の可能性を広げることができた。一方で、現状では超弾性効果が生じる温度が低温であるなど実用に向けては更なる研究が望まれる。

論文審査結果の要旨

本論文は、マグネシウムスキャンジウム (Mg-Sc) 合金において、体心立方 (BCC) 構造を導入して組織制御を可能とすることで、高強度かつ高延性の合金を開発するとともに、BCC 構造からの相変態を利用して新しい機能性を発現することを目的として研究を行った。

まず Mg-Sc 二元系平衡状態図における $\alpha + \beta$ 二相領域の相境界線を決定し、精密な状態図を得ることで本研究を遂行するための基盤となる情報を得た。当該二相領域は既報より低 Sc 濃度側に存在しており、 β 相がより低い濃度で得られることを示した。以下に実施した研究の成果を示す。

<Mg-Sc 合金における β 相の時効効果とそのメカニズム>

初期組織が β 相である合金に低温時効処理を施すことで微細な α 相が析出し強度が向上することを見出した。また、Sc 濃度を低下することで短時間で高強度を得ることができた。一方、初期組織が $\alpha + \beta$ 二相の場合は、 α 相が変形を担うことができ高強度に加えて延性を改善することができた。活性化エネルギーおよび組織観察の結果から、時効析出 α 相の形成機構はベイナイト変態的な様式によるものであり、その律速過程を明らかにした。

<Mg-Sc 合金における圧延と α 相の集合組織>

一般に α 相を有する Mg 合金を圧延すると非常に強い底面集合組織が形成されるが、Mg-Sc 合金の場合は β 相から α 相へ変態する際の結晶方位関係 (バーガースの関係) を利用することで、完全なランダム配向をえることができた。このことは変態に際してバリエーション選択が生じないことを示しており、均一変形を助長し延性を向上するのに有効であった。

<Mg-Sc 合金における各相の機械的特性と変形機構>

熱処理温度を変化することで α 分が異なる試料を作製することができ、その引張強度を調査したところ、 α 単相、 $\alpha + \beta$ 二相、 β 単相の全ての場合において 250MPa 以上の値を得ることができた。この原因は Sc の固溶強化によると考えられる。さらに二相合金の場合は組織微細化が可能であり、より高い強度を示した。これらの結果は冷間圧延による変形でも同様であり、圧下率 30% 以上の変形が可能であった。その原因として、等方変形が可能ならば β 相が存在することに加えて、Sc を添加したことによって HCP 構造を有する α 相の c/a 比が減少し、非底面すべりが活性化されたからであると思われる。得られた強度・延性を Mg 以外の実用軽量合金 (Al 合金、Ti 合金) と比較したところ、比強度・延性の点で Al 合金を上回り、高延性域では Ti 合金より高い比強度を示した。

<Mg-Sc 合金における形状記憶特性発現>

Mg-Sc 合金を β 相から焼き入れによる冷却を行ったところ、マルテンサイト変態特有の双晶組織が形成されることが分かった。このことを利用して種々の温度で応力の負荷・除荷試験を実施したところ、 -115°C の低温において超弾性効果を発現し、形状記憶効果を見出すに至った。最大超弾性ひずみは 4.4% と優れた値を示した。また、粒径依存性を調査したところ、粒径の増加に伴って超弾性ひずみが増加した。よって、結晶粒の粗大化によって超弾性特性を向上できる可能性がある。また、第三元素の添加によって超弾性効果を室温近傍に上昇できる可能性もある。

上記のように、Mg-Sc 合金によって二相組織制御を可能にすることで、現状の実用軽量合金を上回る強度・延性を得ることができ、さらに超弾性効果が発現することを発見し、実用合金中最軽量の形状記憶合金を見出すに至った。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。