

## 1 緒 言

Mg 合金は比強度、比耐力が高く、振動吸収性、切削性などに優れ次世代を担う材料として期待されている。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<sup>1)</sup>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<sup>2)</sup>、圧力誘起相変態<sup>3)</sup>などこれまでの研究報告は極めて少ない。

本研究では、圧力 5.4 GPa 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、得られた固溶体について、固溶濃度変化に伴うビッカース硬度、弾性係数等の機械的性質の変化について測定した。さらに、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。

## 2 実験方法

2.1 高圧力溶体化処理 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、 $\phi 6 \times 6$  mm の円柱体に成形し出発材とした。高圧力溶体化処理は立方型高圧力発生装置 (DIA15) を用い圧力 5.4 GPa 一定で処理をした。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。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、材料特性の評価に供した。

2.2 材料特性の評価法 固溶の確認は粉末 X 線回折法により  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  等の析出相の有無より判断した。組織観察は走査電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡を用いた。密度測定は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を用いた。

2.3 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 ( $1 \times 10^{-2}$  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 実験結果および考察

3.1 高圧力状態図の決定 Fig. 1 に溶体化処理前の出発材料、処理圧力 5.4 GPa、温度 440°C における Mg-5, 10, 15, 20, 30

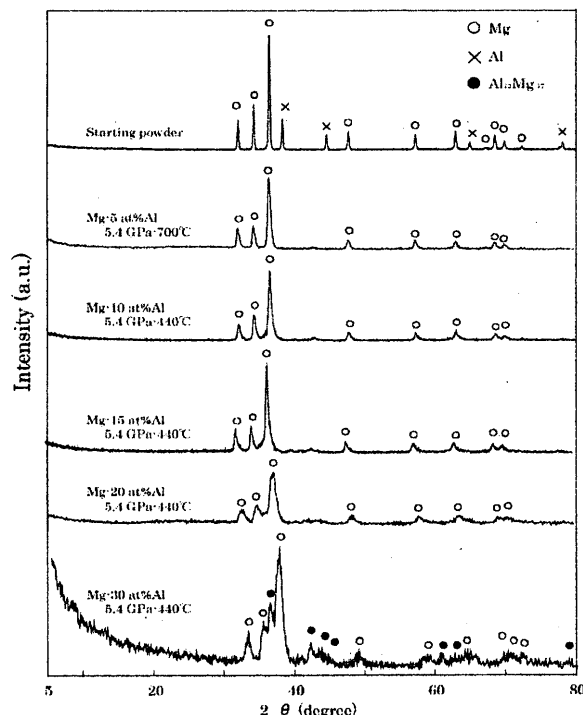


Fig. 1 Typical x-ray diffraction patterns for various Al concentrations treated at 5.4 GPa-440°C..

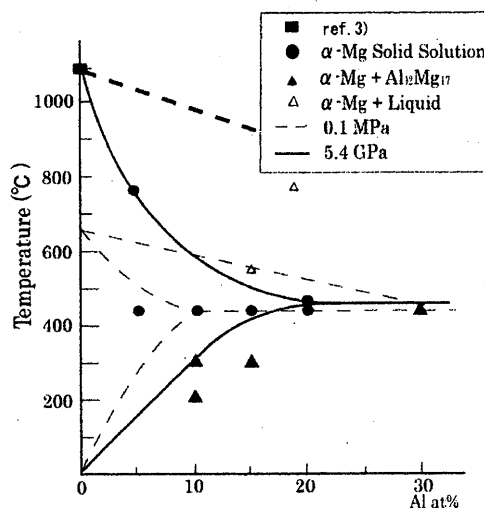


Fig. 2 High-pressure phase diagram of magnesium-rich Mg-Al alloy.

at%Al の XRD パターンを示す。5~15 at%Al の試料は、×で示す Al の回折ピークが消失し、hcp 構造の  $\alpha$ -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

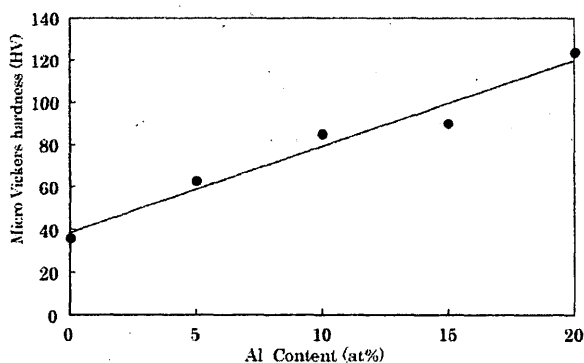


Fig. 3 Variation of micro vickers hardness with respect to Al content.

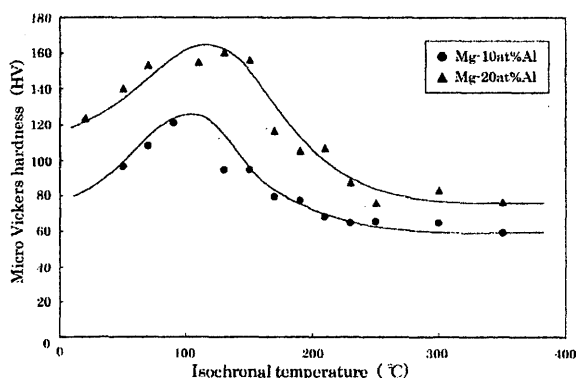


Fig. 4 Variation of Micro Vickers hardness in Mg-Al alloys during the ageing process.

な拡散反応条件下、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、 $Al_{12}Mg_{17}$  析出相に対応する回折角  $43^\circ \sim 45^\circ$  付近にバックグランドレベルより若干高いシグナルが観察された。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、組織観察を行いその結果から固溶体と判断した。30 at%Al では明らかに  $\alpha$ -Mg と  $Al_{12}Mg_{17}$  と同定される析出相との二相状態であった。以上の相の同定結果より決定された高圧力状態図を Fig. 2 に示す。最大固溶限が大気圧下での Mg-11.8at%Al から約 20 at%Al まで大きく拡大することが明確になった。また、共晶温度は大気圧下での  $437^\circ\text{C}$  から約  $500^\circ\text{C}$  に若干上昇することが分かった。

3.2 Al の固溶による機械的性質の変化 組織観察より得られた試料は空隙のない緻密な組織と判断された。密度は質量の大きな Al が Mg のマトリックスに固溶すること、負の格子歪みにより増加した。弾性係数は固溶濃度に対してほぼ一定値を示すが、硬度変化は顕著であった。Fig. 3 にマイクロビッカース硬度の固溶濃度依存性を示す。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、5.4GPa 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) の約 1.5 倍、Al 合金のジュラルミン A2017 (120 HV) と同等の硬度である。

3.3 等時回復過程における機械的性質の変化 時効回復過程で顕著な変化を示したマイクロビッカース硬度を Fig. 4 に示

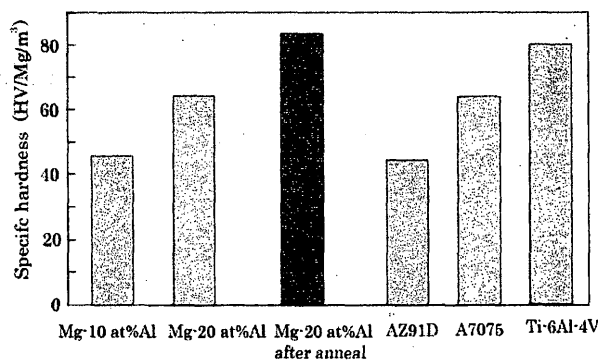


Fig. 5 Variation of Micro Vickers hardness in Mg-Al alloys during the ageing process.

す。アニール温度が約  $90^\circ\text{C}$  から上昇し、約  $120^\circ\text{C}$  で最大値を示した。その後次第に低下し、相分離による典型的な硬度変化を示した。また、顕著な時効析出は約  $230^\circ\text{C}$  で終了するものと判断された。顕著な時効硬化を示した Mg-20 at%Al では高圧力溶体化処理後の 120 Hv から最大 160 Hv まで増加した。この硬度は実用に供されている AZ91D (80 Hv)、A2017 (120 Hv) より優れ、超ジュラルミン A2024 (160 Hv) と同等であった。さらに、硬度を密度で除した値 (比硬度) について比較を行った。Fig. 5 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 はアニール前の約 1.5 倍と大きく増加した。この値は、実用 Mg 合金 AZ91D ( $44\text{Hv}/\text{Mg}/\text{m}^3$ ) の約 2 倍、実用 Al 合金 A2024 ( $60\text{Hv}/\text{Mg}/\text{m}^3$ ) の約 1.5 倍、超々ジュラルミン A7075 ( $65\text{Hv}/\text{Mg}/\text{m}^3$ ) の約 1.3 倍、Ti-6Al-4V ( $70\text{Hv}/\text{Mg}/\text{m}^3$ ) 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

- (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、共晶温度はわずかに上昇した。
- (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 120 Hv まで増加した。
- (3) 時効回復過程は  $40 \sim 230^\circ\text{C}$  で顕著であり、弾性係数はゆるやかに増加するが、硬度変化は約  $120^\circ\text{C}$  において顕著に増加し 160 Hv まで上昇した。この値は超々ジュラルミン、Ti-6Al-4V を凌ぐ強度特性で、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明らかとした。

#### 参考文献

- 1) A. J. McAlister, Binary alloy phase diagram, ed. Thaddeus S. Massalski, 130 (American Society for Metals, 1986).
- 2) G. C. Kennedy and R. C. Newton, Solid under Pressure, ed. W. Paul and D. M. Warshawer, 163 (McGraw-Hill, 1963).
- 3) E. A. Perez-Albuern, R. L. Clendenen, R. W. Lynch and H. G. Drickamer, Phys. Rev., **142**, 392 (1966).