

B 溶解法および粉末法による軽量合金の製作

近年、金属積層造形用の粉末が実用化されるなど5つ以上の元素を等モル比で構成され、高強度・高耐食性が得られるハイエントロピー合金(HEA: High Entropy Alloy)が注目されている^{1),2)}。本報告ではHEAの考え方を参考にしてMg-Li系多元合金などの合金を溶解法および焼結法で作製し、得られた合金の組織や特性について調査した結果を報告する。



技術本部 材料ソリューション事業部 材料評価技術部 くにい かずたか 國井 一孝
技術本部 材料ソリューション事業部 材料評価技術部 ほりい のぶゆき 堀井 順之



技術本部兼営業本部 (現: 合同会社Technology On Demand, 名古屋大学 未来社会創造機構) かとろ たかひと 加藤 隆彦
国立大学法人北海道大学 大学院工学院 材料科学専攻 ちゃん りふあ 張 麗華

B-1 Mg-Li系多元合金の作製

実用金属材料の中で最も低密度のマグネシウム(Mg)は、低い強度と加工性(変形能)の乏しさから、アルミニウム合金等のように広く利用されるには至っていない。

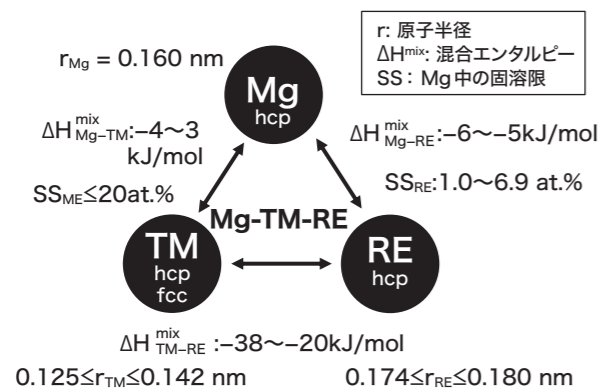
本報告のMg-Li系多元合金の開発では、このようなMgの弱点となる特性に鑑み、Mgより軽く、かつ、高強度化、高延性化を達成できる材料の開発を行っている。Mgの結晶構造は変形能の低いα相(hcp: hexagonal close-packed; 稠密六方格子)から構成されているが、Mgより軽いリチウム(Li)を添加することにより、Mg合金の軽量化を図ると共に、変形能の高い結晶構造のβ相(bcc: body-centered cubic; 体心立方格子)とすることができ。さらにMg合金の強度向上に寄与することで知られる長周期積層規則構造(Long Period Stacking Ordered structure; LPSO)を有するLPSO相を、β相と同時にMg-Li合金に導入できれば、Mgより軽く、かつ高強度・高延性の合金とすることができると考えられている。

Mg合金のLPSO相は、第1図に示すように、Mg原子と遷移金属元素(TM元素)および希土類元素(RE元素)から構成される。また、第2図に示すように、濃化相間にあるMg層の数による

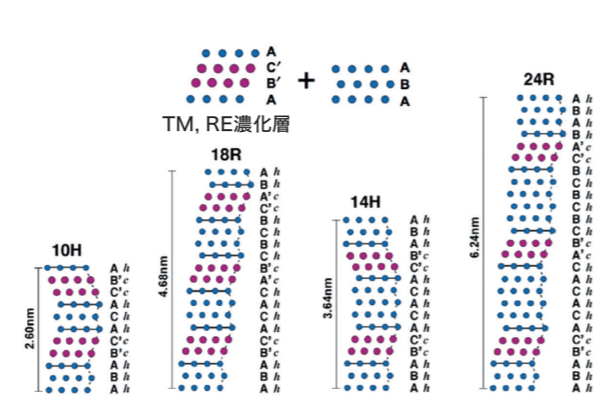
LPSO 構造の分類もされており、凝固時に晶出するType-1と、熱処理により形成するType-2に分類されている^{3),4)}。

工業的には、例えばMg合金の押し出し加工(または引き抜き加工)時の加工速度に依存した微妙な温度上昇によりLPSO相の導入可否が左右される⁵⁾という問題が報告されており、凝固組織のままLPSO相の導入が達成されることが量産の上で好ましい。

第1図 Mg-TM元素-RE元素合金におけるLPSO層の形成元素の特徴⁶⁾



第2図 濃化相間にあるMg層の数によるLPSO構造の分類⁷⁾



本報告では、Mg-Li 鋳造合金にLPSO相を導入して、これまで実現されなかった、鋳造状態でβ相とLPSO相を同時に具備する材料の開発を目標とした。

上述したように、Mg-Li系多元合金の延性改善と強度向上を目指すためには、Mg中のLPSO相形成に必要な元素として、遷移金属元素(TM元素)や希土類元素(RE元素)を挙げる事ができる。このうち、Mg-Li合金へTM元素またRE元素を添加した約100g程度の溶解材料で、β相の導入とLPSO相の導入が同時に可能であることを予備実験により見出した。この基本組成を基に大型の鋳造材を製造し、①鋳造材へのβ相とLPSO相の同時導入の成否、ならびに②引張試験による延性および強度の改善効果を確認することとした。

大型鋳造材料の製造は真空誘導溶解炉をもちいて実施した。炉内を真空排気後、Arガス置換してArガスをフローしたまま溶解温度を制御した。鋼製ルツボ内にβ相が母相に含まれるように調整した組成(各元素の密度から算出される密度1.67g/cm³)の原料750gを充填して溶解した。溶解後、約770℃(熱電対評価)に達した段階で板状鋳型に鋳込んだ。鋳塊の概略寸法は厚さ20mm×幅146mm×高さ100mmである。

次に大型鋳造材の組織解析結果を写真1に示す。XRD測定およびSTEM-HAADF(走査型透過電子顕微鏡-高角環状暗視野法: High-angle annular dark-field)像ならびにEDS(エネルギー分散型X線分光法: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)分析から、α相(Mg-Li固溶体: α-Mgと略す)、β相(Li-Mg固溶体: β-Liと略す)およびLPSO相と考えられる相が観察された。また組織内にはMg₄TMRE金属間化合物相も形成されていた。このLPSO相と考えられる相の詳細構造を明らかにするため、原子レ

ベルのSTEM-HAADF像の観察を実施した。その結果を第3図に示す。Mg-Li-TM-RE鋳造合金には、24R型と18R型の二種類のLPSO相が同一粒内に存在しており、高強度であることが期待された。そこで鋳造材から採取した引張試験片をもちいて引張試験を実施した結果、引張強度は200MPaで伸び8%であり、純Mgに比較した強度は1.3倍、伸びは2倍を超えることがわかった。一方、破面の極近傍における試験片平行部の表面をSEM観察した結果(写真2)では、内在する金属間化合物(Mg₄TMRE)が、破壊の起点となっている可能性があることがわかった。

今後の取り組みとして、Mg₄TMRE化合物の形成を抑えることで、さらに強度を向上できる可能性がある。このため、今後は異なるTM元素やRE元素の添加、およびTM元素やRE元素の複合添加などによる高強度化が次の課題と考えられる。

第3図 Mg-Li-TM-RE合金のTEM観察

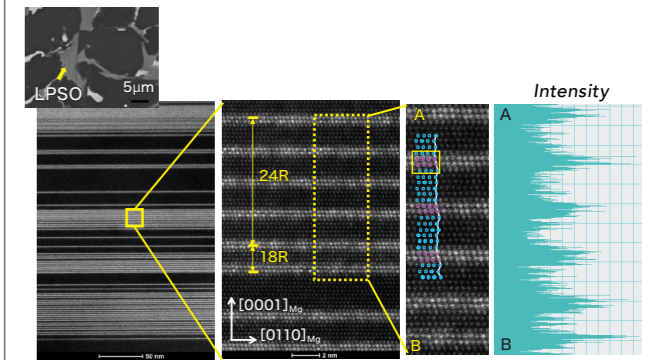


写真1 Mg-Li-TM-RE合金の組織

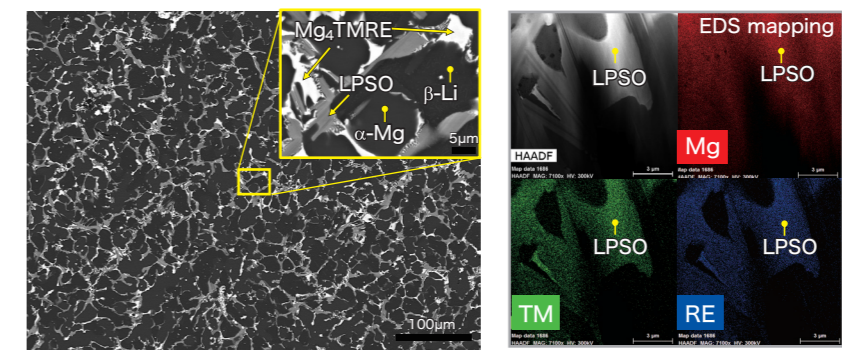
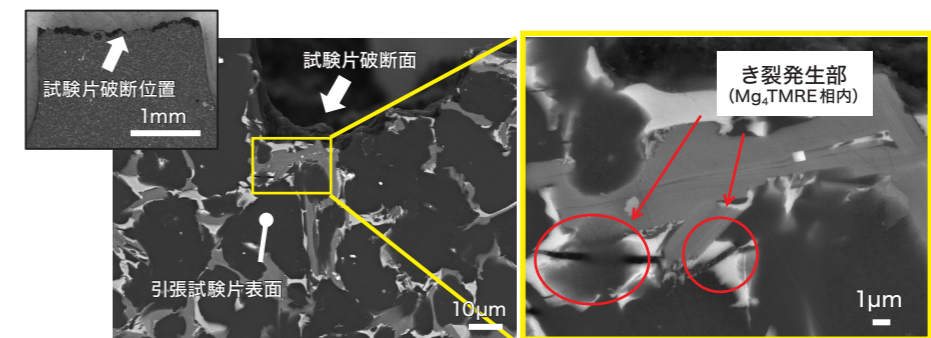


写真2 引張試験片の破断面



B-2 焼結法によるHEAの作製

作製合金の組成設計方針として軽元素であるTi, Al, Mgを基本構成元素としたTiAlMg合金をベースとし、Mgと固溶限を持つX, Y元素(X, Y元素：権利関係確認中のため非開示)を添加したMgAlTiXY合金(密度4.48g/cm³, 計算値)を一つ目のHEA作製の候補材料とした。また、軽量のHEAとして知られているAl₂₀Li₂₀Mg₁₀Sc₂₀Ti₃₀合金(密度2.67g/cm³)に対して、TiをZ(Z元素：権利関係確認中のため非開示)に置換して組成の等量化および軽量化を図ったLiAlMgZSc合金(密度2.05g/cm³, 各元素の密度からの計算値)を二つ目のHEA作製候補材料とした。いずれの合金の混合エントロピーΔSも1.61R(R: 気体定数)であり、HEAの条件ΔS≥1.5Rを満たしている。これら2種類の合金の作製方法として粉末冶金法を用いることとした。

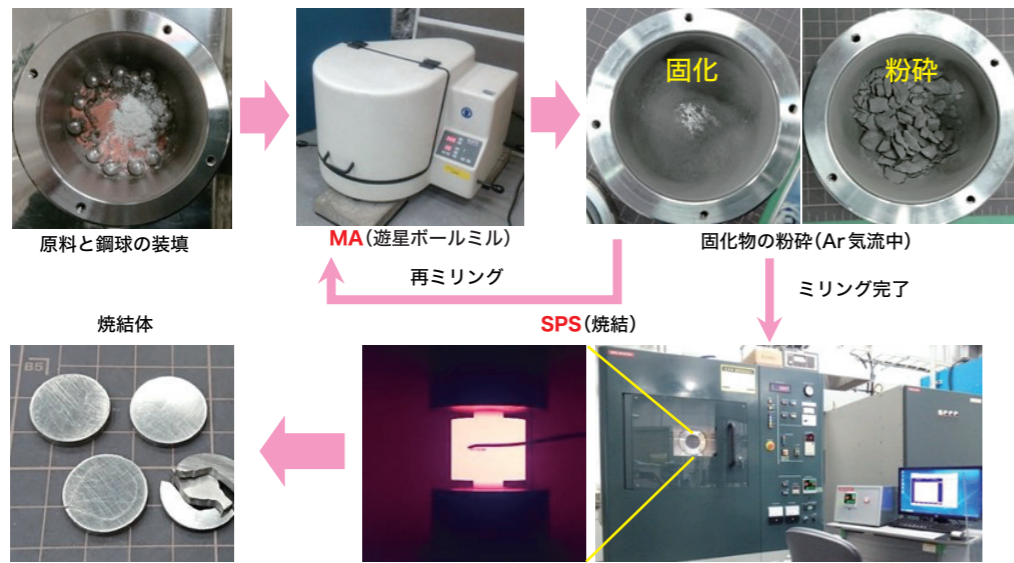
粉末冶金法では、メカニカルアロイング(MA)に遊星ボールミルを使用し、焼結には放電プラズマ焼結SPS(Spark Plasma Sintering)装置(パルス通電加圧焼結装置とも呼ぶ)をもちいた。

第5図に作製の手順を、焼結の昇温パターンを第6図に示す。焼結の保持温度はMgAlTiXY合金では700°C 3分間および750°Cでは3, 30, および300分間とし、LiAlMgZSc合金では650°C、700°Cおよび750°Cで3分間とした。

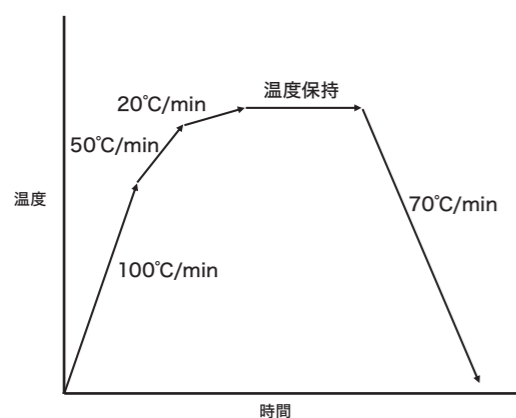
焼結後の化学組成をICP分析により確認し、両合金の混合エントロピーΔSが、焼結後もHEAの定義を満足していることを確認した(第1表および第2表)。

第3表に焼結条件と密度およびビッカース硬さの結果を示す。また第4図に作製合金の密度と硬さの測定結果を示す。MgAlTiXY合金ではビッカース硬さは616~759Hvであった。作製合金LiAlMgZSc合金ではばらつきが大きくビッカース硬さは306~607Hvであった。作製合金LiAlMgZSc合金の焼結材②-1(焼結条件650°C×3min)および焼結材②-2(焼結条件700°C×3min)の重量と寸法から算出した密度は各々2.22g/cm³および2.49g/cm³であり、既存のHEA(Al₂₀Li₂₀Mg₁₀Sc₂₀Ti₃₀合金(密度2.67g/cm³))より密度が小さいHEAを作製できた。

第5図 MAおよびSPSによる合金試作の手順



第6図 焼結温度パターンの例



第1表 MgAlTiXY合金の組成(700°C×3min SPS) [at%]

	Mg	Al	Ti	X	Y	ΔS
配合	20	20	20	20	20	1.61R
焼結後	17.8	22.9	19.6	21.1	18.6	1.61R

第2表 LiAlMgZSc合金の組成(750°C×3min SPS) [at%]

	Li	Al	Mg	Z	Sc	ΔS
配合	20	20	20	20	20	1.61R
焼結後	11.3	17.9	26.4	23.4	21.0	1.57R

第3表 SPS焼結の条件と密度およびビッカース硬さ

合金系	符号	保持条件	密度 (g/cm ³)	ビッカース硬さ (Hv)
MgAlTiXY	①-1	700°C×3min	4.75	759
	①-2	750°C×3min	4.86	676
	①-3	750°C×30min	5.18	616
	①-4	750°C×300min	4.83	715
LiAlMgZSc	②-1	650°C×3min	2.22	306
	②-2	700°C×3min	2.49	607
	②-3	750°C×3min	2.72	562

第7図に作製合金LiAlMgZSc合金の組成の解析結果を示す。試料を表面研磨後、大気中暴露し24h経過した試料表面をXPS(X線光電子分光法)により、Liを含む組成変化を深さ方向に測定した。分析領域の大きさは100μmΦである。その結果、表面酸化の影響の少ない100nm以上の深部における組成分析値から、ΔSは1.58Rであり、HEAの定義を満足していた。

さらにTEM試料作製からSTEM観察まで大気非開放環境で実施したSTEM-HAADF像の観察結果を写真3に示す。このHEAを構成する組織は、約500nmサイズ以下の微細結晶から成る多相のHEAであった。XRD測定結果からは、ScAl₃, Sc₂Al₂, Mg₂Zが同定されている。このように本報告では、軽元素からなるHEAとして密度2.22~2.49g/cm³程度で、硬度の高い多相HEAを創生できた。

B-3 まとめ

3.1 Mg-Li系多元合金に関する製作については

- (1)Mg-Li-TM-RE 鋳造合金(密度1.67 g/cm³)を作製し、α相、β相の他、24R型および18R型の二種類のLPSO相を含む合金を作製できた。
- (2)鋳造合金の引張強度は200MPa、伸びは8%であり、純Mgに比較した強度は1.3倍、伸びは2倍であった。

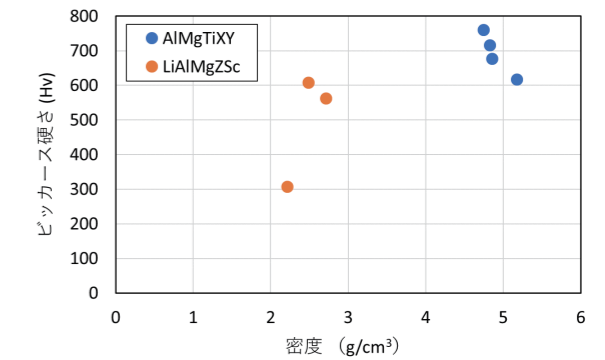
3.2 焼結法により作製したHEAについては

- (1)低密度のHEAを粉末冶金法により作製した。密度はMgAlTiXY合金では4.75~5.18g/cm³、LiAlMgZSc2.22~2.49g/cm³であった。
- (2)作製したHEAのビッカース硬さはMgAlTiXY合金では616~759Hv、LiAlMgZSc合金では306~607Hvであった。

本件は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものである。また北海道大学 三浦誠司 教授および池田賢一 准教授には、有益な助言をいただいた。深く御礼申し上げます。

参考文献 *1) B. S. Murty et al.; High-Entropy Alloys, (2014).
*2) M. C. Gao et al.; High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications, (2016).
*3) M.Matsuda et al. Materials Science and Engineering A, 393, 269(2005)

第4図 試作した合金の硬度と密度



第7図 LiAlMgZSc合金の表面の組成

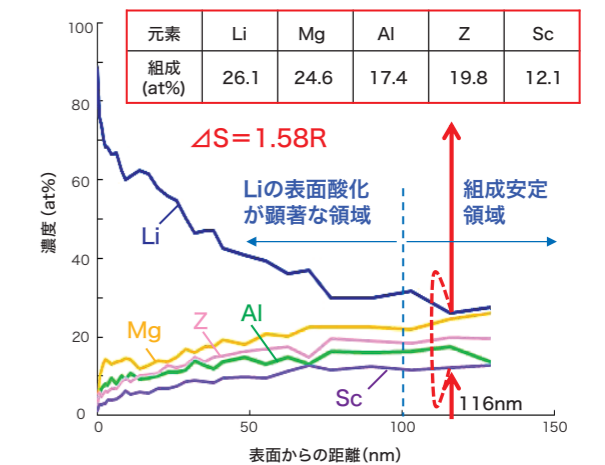
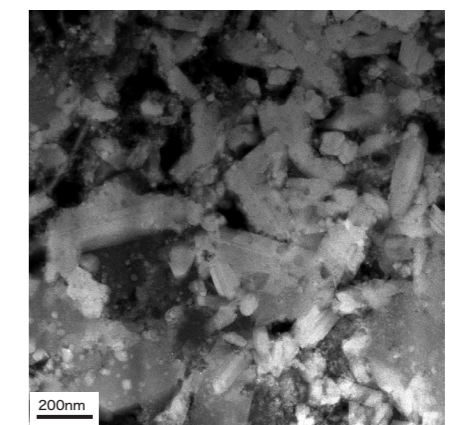


写真3 LiAlMgZSc合金の組織



*4) M.Yamasaki et al. Acta Materialia, 55, 6798 (2007)
*5) 河村能人, 第9回天田財団助成研究成果発表会 2011年
*6) 河村能人 までりあ, 54, 44(2015)
*7) E.Abe, et al. Philosophical Magazine Letters, 91 690(2011)