# 砂型鋳造した Mg-Gd 系合金の組織と機械的性質に及ぼす Nd 濃度の影響

Effect of Nd Content on Structures and Mechanical Properties of Mg-Gd Alloys Cast into Sand Molds

砂山 昇・高橋弘太・才川清二・駒井公一 Noboru SUNAYAMA, Kota TAKAHASHI, Seiji SAIKAWA and Kouichi KOMAI

〔スマートプロセス学会誌, Vol. 9, No. 2 (2020) 別刷〕



## 砂型鋳造した Mg-Gd 系合金の組織と機械的性質に及ぼす Nd 濃度の影響

## Effect of Nd Content on Structures and Mechanical Properties of Mg-Gd Alloys Cast into Sand Molds

砂山 昇<sup>\*</sup>・高橋弘太<sup>\*\*</sup>・才川清二<sup>\*\*</sup>・駒井公一<sup>\*</sup> Noboru SUNAYAMA, Kota TAKAHASHI, Seiji SAIKAWA and Kouichi KOMAI

(Received November 15, 2019)

Mg-1.5%Gd-0.3%Zn-0.55%Zr alloy samples with and without neodymium (0.6%, mass fraction) were prepared by sand casting for the purpose of further improvements of various properties. Aged hardening behavior, solidification microstructures and mechanical properties of the alloys were investigated by using the analysis methods of OM, XRD, FE-SEM, hardness tests and mechanical property tests. The main research results are as follows. 1) Compared with the alloy without the addition of neodymium, the alloys with the addition of neodymium shows the more remarkable age-hardening response. As neodymium concentration was increased, the peak hardness increased and the time to reach the peak hardness shifted to a long time side. 2) The crystallization phase increased with increasing neodymium concentration, and undissolved crystallized phase remained after solution treatment at 3.0 Nd and 6.0 Nd alloys. Precipitation hardening phase is Mg<sub>3</sub>Gd phase in 0 Nd without the addition of neodymium, and Mg<sub>3</sub>Nd in 1.5 to 6.0 Nd alloys with the addition of neodymium. 3) As neodymium concentration was increased, the elongation decreased. In addition, the tensile strength showed the maximum tensile strength at 1.5 Nd alloy. From the surface fracture observation, the fracture mode changed from ductile to brittle as the solute concentration became higher. Cracks propagating to the crystallized matter were also observed with neodymium concentration between  $1.5 \sim 6.0$ Nd alloys, especially with 6.0Nd alloy.

Key Words: Sand Casting; Heat Resistant Magnesium Alloy; Mg-Nd-Gd; Structures; Mechanical Property

### 1. 緒言

マグネシウム合金は実用金属の中で低密度および優れた 比強度を有している。このため、自動車および航空機産 業において多用されている。室温ならびに高温での優れた 機械的性質や良好な耐クリープ性を示す希土類元素を添加 したマグネシウム合金はその中でも大きな注目を集めてい る<sup>1)</sup>。1980年代において、クリープ特性および熱安定性に 優れたイットリウム (Y) およびネオジム (Nd) を主体とし た希土類元素を含む WE54A 合金ならびに WE43A 合金が 航空機部品や重要保安部品向けに実用化されてきた。しか し、イットリウムを含む合金は鋳造が困難なために製造コ ストが高い。それゆえ Mg-Y-Nd 合金と同様の特性をもち、 イットリウムを含まない合金のような鋳物の取り扱いや製 造コストを有する代替合金が必要とされ<sup>2)</sup>、耐熱性に優れ たマグネシウム合金の研究開発が盛んに行われてきた。そ のような合金の一つに、ガドリニウム (Gd) のような重希 土類元素に加えて Nd を添加した Mg-Gd-Nd 系合金が挙げ られる。1990年代において、この合金系は9 mass%以下の 重希土類元素 (Gd)、7 mass% 以下の Nd を含むマグネシウ

ムリッチ側での Mg-3~9 mass%Gd-1~7 mass%Nd 合金 (組 成はすべて mass%、以下同様)の検討がなされた<sup>3)</sup>。また、 2000年代において、それよりもさらにマグネシウムリッチ 側での Mg-3%Nd-1%Gd 合金 (Mg-2.8%Nd-1.4%Gd-0.4%Zn-0.6%Zr が EV31A として知られ、AMS4429 に規格化されて いる)は欧州において機械的性質ならびに耐食性に加え鋳 造性も良好であるため、砂型鋳造用合金として民間、軍事 用の航空機産業やモータースポーツ産業向けに実用されて いる。しかし、この Mg-Gd-Nd 系合金の報告は、実用組成 (Mg-3%Nd-1%Gd) での報告がほとんどであり<sup>4)-7)</sup>、主溶質 である Nd (0-2%、4% 以上) と Gd (0-2%)の低濃度側にお ける影響については、十分な検討がなされていない。EV31 は実用合金として工業的に利用されていることから実用組 成以外にも Nd 含有量が 0-2% および 4% 以上の組成におい ても学術的な価値を持ち、工業用に実用化されることが期 待できる。

そこで、本研究では諸特性のさらなる向上を目的として砂 型鋳造において Mg-Gd -Nd 系合金の実用組成をベースに主 溶質である Nd 含有量を 0~6.0% まで変量させた場合の凝固 組織と機械的性質に及ぼす溶質濃度の影響を調査した<sup>8)</sup>。

\*谷田合金株式会社(〒920-0209石川県金沢市東蚊爪町ラ28番2)

\*\*富山大学大学院理工学研究部(〒930-8555 富山県富山市五福 3190)

TANIDA LTD. (28-2, Higashikagatsume-machi Kanazawa-shi, Ishikawa-ken 920-0209, Japan)

Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama (3190 Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555, Japan)

## 2. 実験方法

純マグネシウム (99.9%)、純ガドリニウム (99%)、純亜 鉛 (99.99%)、Mg-12.6%Nd 母合金、Mg-32%Zr 母合金を用 い、700℃の電気炉内で溶解した。るつぼは鉄製のものを用 いた。その際、防燃のため、炉内に  $CO_2+2\%SF_6$ の混合ガ スを吹き付けながら溶解し、溶湯温度を 800℃まで昇温さ せた後、溶湯表面のドロスを取り除き、撹拌鎮静し 780℃ にて砂型に鋳込んだ。Mg-1.5%Gd-0.3%Zn-0.55%Zr 合金に Nd が 0%、1.5%、3.0% および 6.0% 添加された合金を目標 組成とし調製した (以下、それぞれ 0 Nd、1.5 Nd、3.0 Nd および 6.0 Nd 合金と略す)。Table 1 に溶製した合金の化 学組成を示す。

各合金ともほぼ目標通り添加することができた。砂型は 引張試験片(平行部の直径14 mm、標点間距離50 mm お よび全長200 mm の丸棒形状)が同時に2本鋳造できる木 型を用い、珪砂とアルカリフェノール樹脂を混錬して作製 した。Fig. 1に鋳造した鋳物の外観写真を示す。各合金の 溶融点および凝固点を測定するため、鋳物の注湯口側に近 い押湯部の中央に設置した熱電対により冷却曲線を取得し た。鋳放し状態の引張試験片に520℃で16hの溶体化処理 を防燃ガス雰囲気下で施し、直ちに強制空冷を行った。そ の後、205℃の時効処理を施した。時効処理後の硬さ測定は マイクロビッカース硬度計を用いて、圧下荷重0.98Nおよ び圧下時間20sの条件で実施した。引張試験は、インスト ロン型引張試験機を用い、クロスヘッド変位速度2.0 mm/min の条件にて、室温で行った。組織観察用試料は鏡面まで仕

Table 1	Chemical	composition	of Mg-Nd-	Gd system	alloys.
---------	----------	-------------	-----------	-----------	---------

Alloys	code	Alloying elements(mass%)					
		Nd	Gd	Zn	Zr	Mg	
	Mg-0Nd-1.5Gd-0.3Zn-0.55Zr	0Nd	0	1.48	0.307	0.453	Bal.
	Mg-1.5Nd-1.5Gd-0.3Zn-0.55Zr	1.5Nd	1.71	1.51	0.286	0.529	Bal.
	Mg-3.0Nd-1.5Gd-0.3Zn-0.55Zr	3.0Nd	3.32	1.57	0.329	0.569	Bal.
	Mg-6.0Nd-1.5Gd-0.3Zn-0.55Zr	6.0Nd	5.98	1.68	0.316	0.608	Bal.



Fig. 1 Appearance of castings.

上げて 1% 硝酸エタノールでエッジングした。光学顕微鏡 (OM) による組織観察、X 線回折 (XRD) による化合物の 確認、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による引張試 験後の破面および断面観察を行った。

#### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 組織

**Fig. 2**に0Nd、1.5Nd、3.0Nd ならびに 6.0Nd 合金の 鋳 放し材の低倍ミクロ組織を示す。Nd 含有量が増加するに 伴って化合物相の晶出量が増加している。また初晶 α-Mg 相の結晶粒が溶質濃度の増加に伴い微細化した。

**Fig. 3** に 0 Nd、1.5 Nd、3.0 Nd ならびに 6.0 Nd 合金の鋳 放し材、溶体化処理材およびピーク時効処理材の高倍ミ



Fig. 2 Microstructures of as-cast conditions by low magnification (a) 0Nd, (b) 1.5Nd, (c) 3.0Nd and (d) 6.0Nd, respectively.



Fig. 3 Microstructures of as-cast and as-quenched peak-aged conditions by highmagnification (a) 0Nd, (b) 1.5Nd, (c) 3.0Nd and (d) 6.0Nd, respectively.

クロ組織を示す。鋳放し材では、いずれの合金も白色の α-Mg 相が観察される。0 Nd 合金では、主に α-Mg 相で構 成されていた。一方、Nd を添加した 1.5 Nd、3.0 Nd およ び 6.0 Nd 合金では、α-Mg 相の他に灰色のラメラ状の金属 間化合物(Fig. 3中に白色の矢印で示す)が粒界で晶出し ていることが観察された。溶体化処理材では、0 Nd およ び 1.5 Nd 合金は主に α-Mg 単相で構成されていた。1.5 Nd 合金では、鋳放し材で観察された共晶化合物は溶体化処理 により α-Mg 母相中に拡散固溶して消失し、ほぼ α 単相組 織となった。一方、3.0 Nd および 6.0 Nd 合金では、溶体 化処理後でも粒界に未固溶の金属間化合物(Fig. 3中に白 色の矢印で示す)が一部で残存し、その形状がラメラ状か ら塊状に変化している。また溶体化処理材およびピーク時 効処理材には、粒界近傍に存在していた針状および糸状の 相が消失し、粒内および粒界近傍に黒色の針状あるいは粒 状の微細な析出物 (Fig. 3 中に黒色の矢印で示す) が出現 した。

組織観察結果および以後に示す XRD の結果より鋳放し 状態では Nd が添加された組成において粒界に存在するラ メラ状の相化合物(白色矢印)は非平衡凝固による未固溶 の晶出相であり、Mg<sub>12</sub>Nd 相、Mg<sub>3</sub>Nd 相、Mg<sub>3</sub>Gd 相である と考えられ、溶体化処理後で塊状に変化していることから 一部は母相へ固溶したと推察される。また鋳放し状態で観 察された粒界近傍に存在する針状または糸状の化合物(黒 色矢印)は鋳放し熱によって希土類元素を含む相が析出 したものであり、Mg<sub>12</sub>Nd 相、Mg<sub>3</sub>Nd 相および/もしくは Mg<sub>3</sub>Gd 相であるが、組織観察の結果では明確な区別はつか ない。それらの析出相は、溶体化処理後に一旦母相中に固 溶し、その後の焼き入れ処理において、α-Mg 相の粒内に再 析出したと思われる。

#### 3.2 時効特性

Ndの含有量が時効硬化に与える影響を調査するために 時効硬化曲線を取得した。Fig. 4 に 0 Nd、1.5 Nd、3.0 Nd ならびに 6.0 Nd 合金の 205℃における時効硬化曲線を示 す。0 Nd、1.5 Nd、3.0 Nd ならびに 6.0 Nd 合金の最大硬さ は、それぞれ48HV、70HV、81HV および88HVの値を示 し、Nd の含有量が増加するに伴い、硬さが増大した。こ れは Mg-Gd 系合金への Nd 添加によって、時効硬化に寄与 する析出物の量が多くなるためと考えられる。また Nd 含 有量の増加に伴って最大硬さに到達するまでの時間は長時 間側へと移行した。これは、溶質濃度が増加すると溶体化 処理後の焼き入れによって過飽和にされる固溶量が増える ためにその後の時効処理における析出量が増えることに加 え、本系合金では同じ析出過程となるために生成する析出 物が同じで、かつ時効処理温度が同じであるため、析出物 が生成する拡散速度は同じことから、溶質濃度が増加する ほど析出量が多くなり、ピークまでの到達時間が長時間側 へ移行し、かつピーク高さが高くなったと考えられる。



Fig. 4 Aging curves of Mg-0,1.5,3.0,6.0Nd-1.5Gd -0.55Zr alloys.

Table 2 Crystallized and precipitated phases identified by results of XRD (a) 0Nd, (b) 1.5Nd, (c) 3.0Nd and (d) 6.0Nd, respectively.

	as-cast	as-quenched	peak-aged	
(a)	α-Mg Mg3Gd	α-Mg Mg3Gd	α-Mg Mg3Gd	
(b)	α-Mg Mg12Nd Mg3Nd	α-Mg	α-Mg Mg3Nd	
(c)	α-Mg Mg12Nd Mg3Nd Mg3Gd	α-Mg Mg12Nd Mg3Nd Mg3Gd	α-Mg Mg12Nd Mg3Nd Mg3Gd	
(d)	α-Mg Mg12Nd Mg3Nd Mg3Gd Mg5Gd	α-Mg Mg12Nd Mg3Nd Mg3Gd	α-Mg Mg12Nd Mg3Nd Mg3Gd	

#### 3.3 晶出相ならびに析出相の同定

Table 2 に同定した晶出相ならびに析出相を示す。また、 Fig. 5 に各合金の鋳放し材、溶体化処理材およびピーク時 効材の X 線回折結果を示す。鋳放し材はいずれの合金も  $\alpha$ -Mg 相の他に化合物のピークが認められ、0 Nd 合金では Mg<sub>3</sub>Gd、1.5 Nd 合金では Mg<sub>12</sub>Nd および Mg<sub>3</sub>Nd、3.0 Nd 合 金では Mg<sub>12</sub>Nd、Mg<sub>3</sub>Nd および Mg<sub>3</sub>Gd であると確認された。 また、6.0 Nd 合金では 3.0 Nd 合金で確認された化合物に 加えて Mg<sub>5</sub>Gd (面心立方晶構造)が出現した。溶体化処理 材は、1.5 Nd 合金以外  $\alpha$ -Mg 相の他に化合物のピークが認 められた。0 Nd 合金では鋳放し材で認められた  $\alpha$ -Mg 相と Mg<sub>3</sub>Gd のピークが得られた。1.5 Nd 合金では $\alpha$ -Mg 相のピー



Fig. 5 X-ray diffractions of as-cast and as-quenching, peek-aged condictions (a) 0Nd, (b) 1.5Nd, (c) 3.0Nd and (d) 6.0Nd, respectively.

クしか認められず、鋳放し材で認められた  $Mg_{12}Nd$  および  $Mg_{3}Nd$  のピークは認められなかった。前述した溶体化処理 後のミクロ組織からも  $\alpha$  単相組織であることから、化合物 相は  $\alpha$ -Mg 母相中に拡散固溶したと考えられ、 $\alpha$ -Mg 相の固 溶限以下の組成であるといえる。3.0 Nd 合金では  $Mg_{12}Nd$ 、  $Mg_{3}Nd$  および  $Mg_{3}Gd$  のピークが認められた。6.0 Nd 合金 では  $Mg_{12}Nd$ 、  $Mg_{3}Nd$  および  $Mg_{3}Gd$  のピークは認められた が、鋳放し材で確認された  $Mg_{3}Gd$  のピークは認められな かった。

各合金のピーク時効材は、 $\alpha$ -Mg相のピークのほかに、0 Nd 合金では Mg<sub>3</sub>Gd のピークが認められた。0 Nd 合金は Nd を添加していないため、0 Nd 合金の主要な析出強化相 は Mg<sub>3</sub>Gd であると考えられる。1.5 Nd 合金では Mg<sub>3</sub>Nd の 回折ピークが確認された。3.0 Nd および 6.0 Nd 合金では Mg<sub>12</sub>Nd、Mg<sub>3</sub>Nd および Mg<sub>3</sub>Gd のピークが認められた。

Mg-Nd 二元合金の析出過程は以下のとおりである<sup>9-12</sup>。 S.S.S.S. (過飽和固溶体) → G.P.zone (Mg-Nd) → β" (Mg<sub>3</sub>Nd)  $hcp \rightarrow \beta'$  (Mg<sub>3</sub>Nd)  $fcc \rightarrow \beta$  (Mg<sub>12</sub>Nd) bct この合金系の主要 $な析出強化相が <math>\beta''$  相および  $\beta'$  相すなわち Mg<sub>3</sub>Nd であると 考えられる。XRD の結果において、Mg<sub>3</sub>Nd の回折ピーク が確認されていることから、本系合金の主要な析出強化相 は Mg<sub>3</sub>Nd であると考えられる。

### 3.4 引張試験結果

#### 3.4.1 引張特性

**Fig. 6**に 0 Nd、1.5 Nd、3.0 Nd ならびに 6.0 Nd 合金のピー ク時効材の常温引張試験結果を示す。引張強さは、1.5 Nd 合金で最大となり、溶質濃度の増加に伴い低下した。0.2% 耐力に着目すると、0 Nd 合金では約 70 MPa 程度の値を示 し、1.5 Nd 合金では約 140 MPa 程度まで増加し、その後溶 質濃度の増加に伴い、6.0 Nd 合金まで緩やかに増加してい る。伸びは 0 Nd 合金で 18% の値を示し、溶質濃度の増加 に伴って減少し、6.0 Nd 合金では 0.5% の値を示した。

引張試験の結果より Nd 濃度が増加することで固溶強化



Fig. 6 Tensile properties of peak-aged condictions (a) 0Nd, (b) 1.5Nd, (c) 3.0Nd and (d) 6.0Nd, respectively. \*ultimate tensile strength (UTS), yield strength (YS, offset=0.2%) and elongation to fracture (El).

ならびに析出強化によりマトリックスが強化されるために 0.2% 耐力が増加したと考えられる。一方 Nd 濃度が増加す ることで粒界に介在する脆性な晶出物が多くなり、以後に 示す破断面組織からも明らかなように破壊の伝播は粒界の 晶出物に沿って進行されるためにのびが低下したと考えら れる。その結果、Nd 濃度が 1.5% の場合に引張強さが最大 になった。すなわち 1.5 Nd 合金は 0.2% 耐力およびのびの バランスが最適であると考えられる。

3.4.2 引張試験後の破面観察

引張試験の結果が Fig. 6 に示すようになった原因を検討 するため、破面の観察を行った。Fig. 7 に 0 Nd、1.5 Nd、3.0 Nd ならびに 6.0 Nd 合金のピーク時効材の引張破面の SEM による 2 次電子像を示す。0 Nd 合金では延性的な破面の様 相を呈する。また、溶質濃度の増加に伴い、破壊形態は脆 性の様相を呈するようになる。Fig. 8 に OM を用いて観察 した破面近傍の縦断面のミクロ組織を示す。3.0 Nd、6.0 Nd 合金では破面および破面近傍に化合物相が観察された。亀 裂は主に粒界に存在する共晶相を破壊しつつ、粒界および セル境界に伝播していた。その共晶相は母相と金属間化合 物がラメラ状に晶出したものである。その金属間化合物は 組織観察結果および XRD の結果から Mg<sub>12</sub>Nd、Mg<sub>3</sub>Nd およ び Mg<sub>3</sub>Gd のいずれか、もしくは複合したものと考えられる。 また、未固溶の共晶相が脆弱であったため、伸びが低下し たものと考えられる。

## 4. 結言

Mg-Gd-Nd 系合金の実用組成 (Mg-3%Nd-1%Gd) をベースに主溶質である Nd 含有量を変量させた Mg-0、1.5、3.0、
6.0%Nd-1.5%Gd-0.3%Zn-0.55%Zr 合金の凝固組織と機械的性質に及ぼす溶質濃度の影響を調査し、以下の知見を得た。
1)時効硬化挙動において Nd 濃度の増加に伴い、ピーク硬さは上昇し、ピーク硬さに到達するまでの時間が長時間



Fig. 7 SEM micrographs of the fracture surface for peak-aged conditions (a) 0Nd, (b) 1.5Nd, (c) 3.0Nd and (d) 6.0Nd, respectively.



Fig. 8 Longitudinal section at the fracture ends for peak-aged conditions (a) 0Nd, (b) 1.5Nd, (c) 3.0Nd and (d) 6.0Nd, respectively.

側に移行する。これは、溶質濃度が増加すると溶体化処 理後の焼き入れによって過飽和にされる固溶量が増える ためにその後の時効処理における析出量が増えることに 加え、本系合金では同じ析出過程となるために生成する 析出物が同じで、かつ時効処理温度が同じであるため、 析出物が生成する拡散速度は同じことから、溶質濃度が 増加するほど析出量が多くなり、ピークまでの到達時間 が長時間側へ移行し、かつピーク高さが高くなったと考 えられる。

2)組織において Nd 濃度の増加に伴い共晶相が増加しており、3% および 6%Nd を含む合金においては溶体化処理後も未固溶の晶出相が残存する。析出硬化に寄与していると考えられる相は Nd を含まない 0Nd 合金においてはMg;Gd 相、Nd が 1.5% から 6.0% まで含む合金において

は Mg<sub>3</sub>Nd 相である。

3) 機械的性質において Nd 濃度の増加に伴い、0.2% 耐力は 増加し、伸びは減少する。引張強さは Nd が 1.5% 含む 1.5 Nd 合金において最大値を示す。伸びの低下の原因は、 粒界に残存した未固溶の脆弱な共晶相であると考えられ る。1.5 Nd 合金は 0.2% 耐力およびのびのバランスが最 適である。

#### 参考文献

- J. Zhang, Z. Kang and L. Zhou: "Microstructure evolution and mechanical properties of Mg-Gd-Nd-Zn-Zr alloy processed by equal channel angular pressing", Materials Science and Engineering, A 647 (2015), 184-190.
- A. Kielbus and T. Rzychon: "Mechanical and creep properties of Mg-4Y-3RE and Mg-3Nd-1Gd magnesium alloy", Procedia Engineering, 10 (2011), 1835-1840.
- 3) 根岸祐司,西村卓寛,桐生雅夫,鎌土重晴,小島陽,二宮隆二: "Mg-重希土類元素 (Gd, Dy)-Nd 系合金の Mg リッチ側の状態 図,時効特性および引張特性",軽金属,45-2 (1995),57-63.
- 4) R. Ferragut, F. Moia, F. Fiori, D. Lussana and G. Riontino: "Smallangle X-ray scattering study of the early stages of precipitation in a Mg-Nd-Gd (EV31) alloy", Journal of Alloys and Compounds, 495

(2010), 408-411.

- G. Riontino, D. Lussana, M. Massazza, G. Barucca, P. Mengucci and R. Ferragut: "Structure evolution of EV31 Mg alloy", Journal of Alloys and Compounds, 463 (2008), 200-206.
- 6) A. S. Hamdy and D. P. Butt: "Corrosion mitigation of rare-earth metals containing magnesium EV31A-T6 alloy via chrome-free conversion coating treatment", Electrochimica Acta, **108** (2013), 852-859.
- X. Yongdong, H. Shengsun1, L. Song, C. Donglang and Z. Xiurong: "Influence of Heat Treatment on the Microstructure and Property of Mg-Nd-Gd-Zn-Zr Alloy", Rare Metal Materials and Engineering, 40-7 (2011), 1133-1137.
- 高橋弘太,砂山昇,池野進,才川清二,駒井公一: "Mg-Nd-Gd 系合金の組織と機械的性質に及ぼす溶質濃度の影響",軽金属 学会第133 回秋期大会講演概要,196 (2017),68-69.
- 9) J.F. Nie, "Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys", Metall and Mat Trans A, **43**-11 (2012), 3891-3939.
- V. Angelini, I. Boromei, L. Ceschini and A. Morri, "Microstructure and mechanical properties of a rare earth rich magnesium casting alloy", La Metallurgia Italiana, 9 (2015), 37-42.

## 代表者メールアドレス

砂山 昇 sunayama@tanida.co.jp