

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04754

研究課題名（和文）希土類元素添加Mg合金における内部酸化抑制による高次不燃性付与技術の確立

研究課題名（英文）Prevention of internal oxidation for rare-earth element-containing Mg alloy

研究代表者

井上 晋一（Inoue, Shinichi）

熊本大学・先進マグネシウム国際研究センター・助教

研究者番号：30792585

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、希土類元素添加Mg合金に対して安全性を確保する不燃性のみならず溶湯の健全性をも保つ高次不燃性付与技術の確立を目指す。より具体的には、均質かつ緻密な保護酸化皮膜の形成によって希土類の内部酸化を抑制し、高い機械的性質を発現するMg合金成分設計の指針を確立した。具体的には、内部酸化発生メカニズムの解明、内部酸化抑制技術の開発および不燃性と機械的性質を両立した希土類元素添加合金を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、希土類元素添加マグネシウム合金で発生する内部酸化現象に着目し、マグネシウム合金に高次の不燃性を付与する合金設計指針を確立することができたことが学術的および社会的意義となる。内部酸化発生メカニズムの解明は、今後、新規の希土類元素添加マグネシウム合金を開発するにあたって、重要な基礎データとなる。また、高温でマグネシウム合金で発生する内部酸化を抑制することで、高温での酸化皮膜の健全性を向上させることができたことで、マグネシウム合金の発火温度の増加という安全性だけでなく、鋳造などのマグネシウム合金の製造工程での溶湯の汚染を抑制することができた。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to develop a technology to prevent the internal oxidation of rare-earth elements to Mg alloys. This technology achieves not only ensures the safety but also the integrity of the molten metal.

We add the fourth element to rare-earth element-containing Mg alloy in order to suppress the internal oxidation of rare earth elements and form a homogeneous and dense protective oxide film. Furthermore, high-strength nonflammable wrought Mg alloy was developed in this study.

研究分野：材料工学

キーワード：マグネシウム合金 不燃性 内部酸化 高温酸化 希土類

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

マグネシウム合金（Mg 合金）はその軽量性から輸送機器等の構造材料としての利用が古くから期待されているが、(1) 双晶変形発生による強度不足、(2) hcp 構造に由来する難加工性、(3) 化学的高活性による低耐食性と易燃性、といった克服すべき明確な課題が存在する。そのため、既存の商用 Mg 合金の特性を凌駕する新合金の開発が望まれている。このような状況の中、Zn と Y を極少量添加した新規 Mg-Zn-Y 急速凝固粉末冶金合金／ casting 合金が開発され、高い強度と大きな延性を有することから注目されている。これら Mg-Zn-希土類（RE）合金の優れた機械的性質の発現には、 α -Mg 母相中に晶出ないし析出する長周期積層（LPSO）構造相が大きな役割を果たしていることが明らかになりつつあり、LPSO 型 Mg 合金という新たな合金系が学界のみならず産業界でも国内外に広まっている。急速凝固粉末冶金法で作製された LPSO 型 Mg-Zn-Y 合金は、500 MPa を超える高強度と組織均質化による高耐食性を示すことから、航空機部材としての適用に期待が持たれている。折しも、米国連邦航空局（FAA）の民間航空機への Mg 合金使用規制の緩和を受けて、Mg 合金の易燃性の克服もまたクローズアップされており、Mg-Zn-Y 合金についてもその高温酸化メカニズムの解明が予備実験として行われてきた。これまでの研究結果から、希土類を添加した Mg 合金は、比較的緻密な希土類酸化皮膜が表面に形成されることから、商用 AZ 合金（Mg-Al 系合金）や AM 合金（Mg-Mn 系合金）等と比較して比較的高い発火点を示すことが明らかになっている。Mg の難燃化／不燃化は部材としての使用時の安全性を高める以外に、合金溶製時の酸化／燃焼を抑制することから、結果として温室効果ガスであるフラックスガス使用の低減といった新たな利点を生み出すことになる。Mg-Zn-Y 合金のフラックスガスフリー溶解 casting 工程においては燃焼が起こらないことまでは確認されたが、表面保護皮膜となる希土類酸化皮膜形成以外に、合金溶湯中において希土類の内部酸化が起こり、溶湯が汚染されるといった新たな問題が顕在化してきた。

2. 研究の目的

ここで、本研究課題の核心をなす学術的「問い」が生まれてくる。Mg 合金の不燃性とは何か？ 安全性を確保するための部材ないし溶湯の不燃性とは別に、溶湯の健全性を確保するより高次の不燃性を定義することで新たな合金開発、すなわちフラックスガスフリー casting に適合した合金成分設計に繋げることが可能であるのではと考えた。

3. 研究の方法

本研究では、LPSO 型 Mg-Zn-RE 合金を開発対象とする。これら合金系は希土類酸化物が表面保護皮膜として働く合金系であるが、内部酸化も同時に発生することにより溶湯健全性が確保できないという大きな問題を残している。そこで下記の 3 つの研究項目を実施することで、最終的には『合金溶湯の健全性を保つ不燃性』を発現する合金成分設計指針の確立を目指す。

(1) 内部酸化メカニズムの解明

LPSO 型 Mg-Zn-RE 合金を対象に希土類内部酸化挙動を調査する。希土類酸化物皮膜における酸素の内方拡散経路を調査することにより内部酸化メカニズムの解明に繋げる。

(2) 内部酸化抑制効果を持つ第四元素の探査

LPSO 型 Mg-Zn-RE 合金への第四元素添加による希土類の内部酸化抑制の可能性を探る。項目 1 にて得られた Mg-Zn-RE 三元系合金の内部酸化発生条件が第四元素添加によりどのように変化するかを系統的に調査するとともに、均質かつ緻密な保護酸化皮膜の形成による内部酸化抑制技術を確立する。

(3) 機械的特性と不燃性を両立する合金成分設計

LPSO 型 Mg-Zn-RE 合金の組織的特徴と機械的特性を担保しつつ、合金溶湯の健全性を保つ不燃性を発現する合金成分設計の指針を確立する。

4. 研究成果

(1) 内部酸化メカニズムの解明

希土類酸化物皮膜における酸素の内方拡散経路を調査することにより内部酸化メカニズムの解明を行うために、様々な希土類酸化皮膜の断面観察を実施した。Fig. 1に Mg-Zn-Y 合金、Mg-Zn-Y-Be 合金の酸化皮膜断面観察結果を示す。Mg-Zn-Y 合金では、比較的膜厚が大きな皮膜が形成し、合金内部に酸化物粒子が形成する内部酸化が観察された。一方で Mg-Zn-Y-Be 合金では、サブミクロンレベルの膜厚の薄膜が形成し、内部酸化は、観察されなかった。これは、Be 添加によって、 Y_2O_3 皮膜の酸素遮断能が向上したと考えられる。BeO は、 Y_2O_3 に固溶しないため、 Y_2O_3 皮膜の粒界に Be が偏析していると考えられる。この Be の粒界偏析が、酸素の内方拡散を抑制する効果を発揮したため、 Y_2O_3 皮膜の酸素の拡散は、粒界が主要な経路だと考えられる。また、他の希土類元素酸化物皮膜でも Be 添加による内部酸化の抑制が観察されたため、希土類元素酸化物皮膜においても酸素が粒界を拡散することで、皮膜の成長と内部酸化が発生すると考えられる。

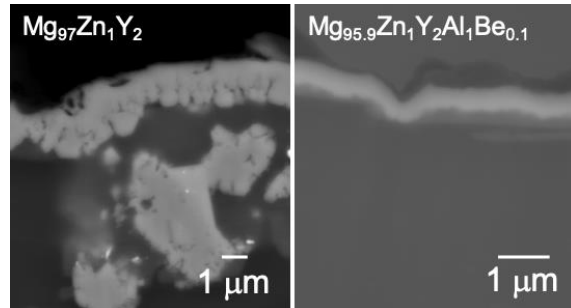


Fig. 1 SEM images of cross section of the oxide film of Mg₉₇Zn₁Y₂ and Mg_{95.9}Zn₁Y₂Al₁Be_{0.1} alloys.

(2) 内部酸化抑制効果を持つ第四元素の探査

希土類元素の内部酸化を抑制する効果を有する第四元素を探査するために、LPSO 型 Mg-Zn-Y 合金に第四元素を添加し、酸化皮膜断面観察を行った。Fig. 2に Mg-Zn-Y-Ca 合金、Mg-Zn-Y-Be 合金、Mg-Zn-Y-Yb 合金の酸化皮膜断面観察結果を示す。いずれの合金においても、 Y_2O_3 薄膜が形成し、内部酸化が抑制された。Ca および Yb を添加した合金では、最外層に第四元素の酸化皮膜が新たに形成した複層の保護的な酸化皮膜が形成した。一方で、Mg-Zn-Y-Be 合金では、 Y_2O_3 のみで構成された酸化皮膜が形成された。これは前述したように Be が粒界に偏析することで、酸素の内方拡散を抑制したと考えられる。このように、最外層に保護的な酸化皮膜を新たに形成する元素か、希土類元素の酸化物の粒界に偏析する元素が希土類元素の内部拡散を抑制する効果を有すると考えられる。

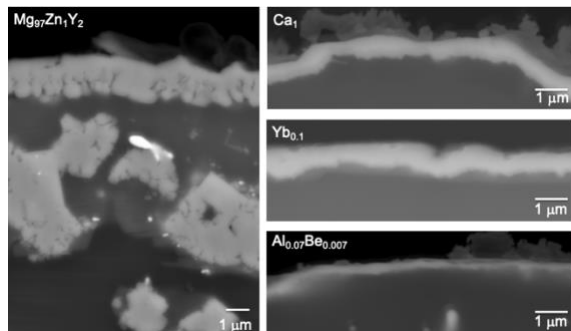


Fig. 2 SEM images of cross section of the oxide film of Mg₉₇Zn₁Y₂, Mg₉₆Zn₁Y₂Ca₁, Mg_{96.9}Zn₁Y₂Yb_{0.1}, and Mg_{96.983}Zn₁Y₂Al_{0.01}Be_{0.007} alloys.

(3) 機械的特性と不燃性を両立する合金成分設計

内部酸化を抑制する元素は、酸化皮膜の健全性を向上させ、希土類元素添加合金の発火温度を向上させた。機械的性質を損ねずに不燃性を向上させる合金組成設計を行うことが Mg 合金の適用範囲拡大につながる。そのため、多量の元素を添加することは、機械的性質に悪影響を及ぼすことが考えられるため、微量添加で発火温度を上げることができる添加元素の機械的性質を調査した。Fig. 3に Mg_{96.7}Zn₁Y₂Al_{0.3}、Mg_{96.67}Zn₁Y₂Al_{0.3}Be_{0.03}、Mg_{96.6}Zn₁Y₂Al_{0.3}Yb_{0.1}、Mg₉₆Zn₁Y₂Ca₁ 合金押出材の応力引張曲線を示す。Mg₉₆Zn₁Y₂Ca₁ 合金押出材は、多量の Ca を添加したため、降伏強度が低下した。一方で、Mg_{96.67}Zn₁Y₂Al_{0.3}Be_{0.03}、Mg_{96.6}Zn₁Y₂Al_{0.3}Yb_{0.1} 合金押出材は、

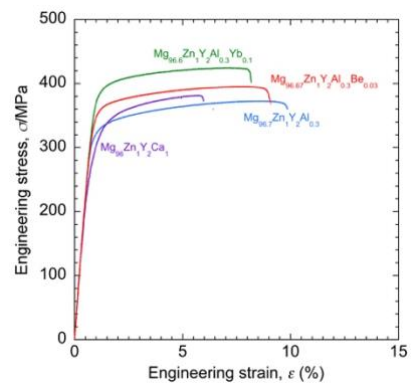


Fig. 3 Stress-strain curves of extruded Mg_{96.7}Zn₁Y₂Al_{0.3}, Mg₉₆Zn₁Y₂Ca₁, Mg_{96.6}Zn₁Y₂Al_{0.3}Yb_{0.1}, and Mg_{96.67}Zn₁Y₂Al_{0.3}Be_{0.03} alloys.

微量添加であるため、機械的性質を保持しつつ、発火温度 1280 K の機械的特性と不燃性を両立した LPSO 型マグネシウム合金を開発することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Inoue Shin-ichi, Yamasaki Michiaki, Kawamura Yoshihito	4. 巻 149
2. 論文標題 Oxidation behavior and incombustibility of molten Mg-Zn-Y alloys with Ca and Be addition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Corrosion Science	6. 最初と最後の頁 133 ~ 143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.corsci.2018.12.037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Drozdhenko Daria, Yamasaki Michiaki, Mathis Kristian, Dobron Patrik, Lukac Pavel, Kizu Naoya, Inoue Shin-ichi, Kawamura Yoshihito	4. 巻 181
2. 論文標題 Optimization of mechanical properties of dilute Mg-Zn-Y alloys prepared by rapid solidification	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials & Design	6. 最初と最後の頁 107984 ~ 107984
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matdes.2019.107984	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Suzawa Kazuha, Inoue Shin-ichi, Nishimoto Soya, Fuchigami Seigo, Yamasaki Michiaki, Kawamura Yoshihito, Yoshida Katsuhito, Kawabe Nozomu	4. 巻 764
2. 論文標題 High-strain-rate superplasticity and tensile behavior of fine-grained Mg97Zn1Y2 alloys fabricated by chip/ribbon-consolidation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 138179 ~ 138179
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2019.138179	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Inoue Shin-ichi, Yamasaki Michiaki, Kawamura Yoshihito	4. 巻 149
2. 論文標題 Oxidation behavior and incombustibility of molten Mg-Zn-Y alloys with Ca and Be addition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Corrosion Science	6. 最初と最後の頁 133 ~ 143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.corsci.2018.12.037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Inoue Shin-ichi, Yamasaki Michiaki, Kawamura Yoshihito	4. 巻 -
2. 論文標題 Effect of Y on reducing flammability of molten Mg-Zn-Y alloy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 proceedings of the 11th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications	6. 最初と最後の頁 36-40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 MORI KEISUKE, MAKABE CHOBIN, INOUE SHIN-ICHI, ANDO SHINJI	4. 巻 27
2. 論文標題 EFFECT OF VARIATION IN GRAIN SIZES AND TWINNING DEFORMATION ON CRACK GROWTH BEHAVIOR IN MAGNESIUM ALLOY AZ31	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Surface Review and Letters	6. 最初と最後の頁 1950192 ~ 1950192
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S0218625X19501920	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Inoue Shin-ichi, Yamasaki Michiaki, Kawamura Yoshihito	4. 巻 174
2. 論文標題 Classification of high-temperature oxidation behavior of Mg-1 at% X binary alloys and application of proposed taxonomy to nonflammable multicomponent Mg alloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Corrosion Science	6. 最初と最後の頁 108858 ~ 108858
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.corsci.2020.108858	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Inoue Shin-ichi, Yamasaki Michiaki, Ohata Mitsuru, Kakiuchi Shigeki, Kawamura Yoshihito, Terasaki Hidenori	4. 巻 799
2. 論文標題 Texture evolution and fracture behavior of friction-stir-welded non-flammable Mg?Al?Ca alloy extrusions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 140090 ~ 140090
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2020.140090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計23件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 井上晋一, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 活性元素添加によるMg-Zn-Y系合金の内部酸化抑制
3. 学会等名 日本金属学会第164回春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上晋一
2. 発表標題 高発火点マグネシウム合金の開発と難燃性発現メカニズムの解明
3. 学会等名 第27回マグネシウム技術研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上晋一, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 高発火点LPSO型Mg合金の開発と難燃性発現メカニズムの解明
3. 学会等名 高性能Mg創成加工研究会第74回定期講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上晋一, Daria Drozdenko, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 Be微量添加による高強度LPSO型Mg-Zn-Y系合金押出材の延性改善
3. 学会等名 日本金属学会第165回秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上晋一, Daria Drozdenko, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 Be添加によるMg-Zn-Y系合金押出材の延性向上
3. 学会等名 軽金属学会第135回秋季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Inoue, M. Yamasaki, Y. Kawamura
2. 発表標題 Improvement of incombustibility in LPSO-type Mg alloys
3. 学会等名 International Seminar on Advanced Structural Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Inoue, M. Yamasaki, Y. Kawamura
2. 発表標題 Development of incombustible Mg-Zn-Y alloys
3. 学会等名 Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大元涼介, 井上晋一, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 高強度Mg-Zn-Gd合金の難燃性向上
3. 学会等名 平成30年度合同学術講演会 (日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部・北九州市共催)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井上晋一, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 溶融Mg-X合金の酸化皮膜形成と難燃化
3. 学会等名 日本金属学会第162回春期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井上晋一, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 LPSO型Mg-Zn-RE系合金の難燃性
3. 学会等名 軽金属学会第134回春季講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井上晋一, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 マグネシウム合金の発火特性と不燃・難燃化
3. 学会等名 高性能Mg創成加工研究会第70回定期講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井上晋一, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 Mg-Zn-Y系合金の高温酸化挙動に及ぼす第四添加元素の影響
3. 学会等名 日本金属学会第163回秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井上晋一, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 LPSO型Mg-Zn-RE系合金の高温酸化挙動と難燃性向上
3. 学会等名 軽金属学会第135回秋季講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井上晋一, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 活性元素添加によるMg-Zn-Y系合金の内部酸化抑制
3. 学会等名 日本金属学会第164回春期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Inoue, M. Yamasaki, Y. Kawamura
2. 発表標題 Effect of Y on reducing flammability of molten Mg-Zn-Y alloy
3. 学会等名 The 11th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Inoue, M. Yamasaki, Y. Kawamura
2. 発表標題 Oxidation behavior and incombustibility of Mg-Zn-Y alloys
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Mille-feuille Structure (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井上晋一, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 Mg-X合金の発火温度と酸化皮膜の分類
3. 学会等名 日本金属学会第166回春期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上晋一, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 不燃化したLPS0型Mg-Zn-Y系合金の機械的性質
3. 学会等名 軽金属学会第136回春季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上晋一, 扇和貴, 山崎倫昭, 河村能人, 高藤誠, 伊原博隆
2. 発表標題 C36型Mg-Al-Ca系鋳造押出材の熱伝導特性と機械的性質
3. 学会等名 軽金属学会第136回春季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上晋一, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 不燃化したYb添加Mg-Zn-Y系合金の機械的性質
3. 学会等名 日本金属学会第167回秋期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上晋一, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 Mg-X合金の発火温度と酸化皮膜の分類
3. 学会等名 軽金属学会第137回秋季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山形勇人, 井上晋一, 河村能人
2. 発表標題 ミルフィーユ構造を有するMg合金の創製と機械的性質
3. 学会等名 日本金属学会第168回春期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井上晋一, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 Be添加がMg-Zn-Gd系合金の発火温度と高温酸化挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 日本金属学会第168回春期講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 河村能人、千野靖正	4. 発行年 2020年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 338
3. 書名 マグネシウム合金の最先端技術と応用展開	

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 難燃性マグネシウム合金及びその製造方法	発明者 井上晋一	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-225441	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 難燃性マグネシウム合金及びその製造方法	発明者 井上晋一	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2018-035155	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 マグネシウム合金及びその製造方法	発明者 河村能人, 井上晋一	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-019807	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------