

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2007～2010

課題番号：19206075

研究課題名(和文) 長周期型マグネシウム合金に関する材料科学の深化と応用

研究課題名(英文) Studies on Magnesium Alloys with Long Period Stacking Ordered Phase

研究代表者

河村 能人 (KAWAMURA YOSHIHITO)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：30250814

研究成果の概要(和文)： 軽量高強度・高耐熱性を有する新奇マグネシウム合金の開発を目的として、 α -Mg母相と濃度変調を伴った長周期積層構造(LPSO)相からなる二相Mg合金展伸材に関する開発研究を行なった。LPSO相を有するMg合金は、LPSO相が双晶変形を起こさずに比較的高い応力下でキンク変形による塑性変形を起こすことから優れた機械的特性を発現することを明らかにするとともに、強化相であるLPSO相の形成条件および合金の強度発現条件をプロセスの面から明らかにした。

研究成果の概要(英文)： In order to develop novel lightweight high strength and highly heat-resistant magnesium alloys, we have performed fundamental and advanced research for long-period stacking ordered (LPSO) structure phase-containing Mg alloys. The LPSO phase-containing Mg alloy exhibits excellent mechanical properties such as high strength and reasonable ductility because LPSO phase suppresses a twin deformation. Furthermore, kink deformation occurs in the LPSO phase during plastic deformation. In this study, we have clarified the alloy strengthening by introduction of kink deformation band, and exhibited the criteria of alloy elements for formation of LPSO phase.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	18,200,000	5,460,000	23,660,000
2008年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2009年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2010年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
総計	37,400,000	11,220,000	48,620,000

研究代表者の専門分野：金属工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：マグネシウム、展伸材、長周期積層構造、押出加工、機械的特性、鋳造、凝固、組織制御

1. 研究開始当初の背景

2001年に急速凝固粉末冶金法によって降伏強度610MPa、伸び5%という優れたMg-Zn-Y合金が開発されたが、この合金が第二相として熱的に安定な濃度変調を伴った新奇な長周期積層(LPSO)構造相を有することが明らかになり、このユニークな金属組織と優れた機械的特性の関連が代表研究者の研究により指摘された。このLPSO相は、急速凝固法

のみならず、一般的な鋳造法によっても形成されることもまた明らかになり、 α /LPSO二相Mg合金(LPSO型Mg合金)の展伸材としての開発が進められてきた。LPSO型Mg合金は、塑性加工を施すことで極めて高い降伏強度と比較的大きな延性を発現するが、その特性発現メカニズムの詳細は明らかではなかった。また、Mg合金におけるLPSO相の形成条件も明確にはされていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、LPSO 型 Mg 合金の基礎研究を、(1)構造解析、(2)形成メカニズム解明、(3)特性解明、(4)高性能合金の創製、の面から推進し、LPSO 型 Mg 合金の体系化を試みることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 構造解析

Mg 合金における LPSO 相には、多形が多数存在することが明らかになっているため、透過電子顕微鏡による構造解析を行なった。

(2) 形成メカニズム解明

Mg-(Zn, Ni, Co, Cu)-希土類元素の三元系合金を鋳造法により実際に作製し、組織観察を系統的に行うことで、LPSO 相を形成するための添加元素のクライテリアを精査した。

(3) 特性解明

LPSO 型 Mg 合金は鋳造した状態では平凡な機械的性質しか示さないが、高温で塑性加工を施すことで機械的性質が著しく向上する。この強度発現メカニズムを塑性加工の条件が展伸材組織および特性に及ぼす影響を調査することで、明らかにした。

(4) 高性能合金の創製

機械的特性、クリープ特性、耐食性に優れた展伸材の開発を行った。

4. 研究成果

(1) 構造解析

Mg-(Ni, Co, Cu)-RE 合金を対象に LPSO 構造を透過電子顕微鏡で調査したところ、10H, 14H, 15R, 18R, 24R の多形が存在することが明らかになった。

(2) 形成メカニズム解明

Mg-(Ni, Co, Cu)-RE 合金ならびに Mg-X-(Y, Gd)合金を対象に、LPSO 相が形成される合金系を探索したところ、Mg-(Ni, Co, Cu)-RE 系では、RE が Y, Gd, Tb, Dy, Ho などの時に LPSO 相が形成されることがわ

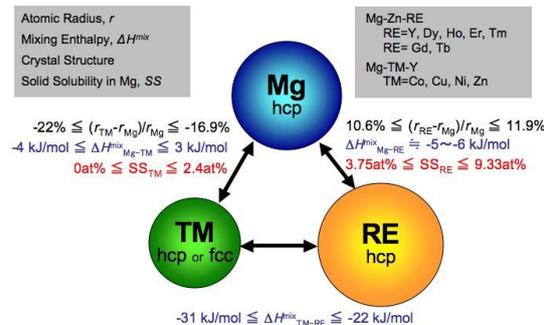


図1 LPSO 相を形成する添加元素のクライテリア。

かり、Mg-X-(Y, Gd)合金系では、TM が特に Cu, Ni の時に長周期積層構造相が形成されやすいことがわかった。さらに、新しく Mg-Al-Gd 合金において 18R 型の LPSO 相が形成されることがわかった。これら LPSO 相を形成する添加元素の条件をクライテリアとしてまとめた。

(3) 特性解明

塑性加工プロセスの観点から、長周期積層構造相の体積分率が押出加工材の機械的特性(室温)と組織の押出速度依存性に及ぼす影響を調査し、長周期積層構造相の体積分率の増加に伴って押出加工材の強度が増加すること、長周期積層構造相の体積分率が 40%以上では室温強度が押出速度に依存しなくなることを明らかにした。

また、強化メカニズムの解明の観点から、キンク変形帯について調査したところ、長周期積層構造相を有するマグネシウム合金に塑性加工を施すと、変形双晶の発生は顕著に起こらず、キンク変形帯の導入が起こり、合金強度が上昇することがわかった。さらに、疲労試験の結果、長周期積層構造相を有するマグネシウム合金は、疲労限を示し、その応力値が既存マグネシウム合金

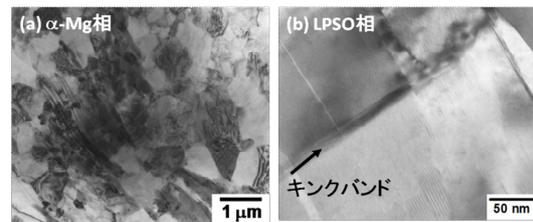


図2 Mg-Zn-Y 合金押出材の組織. α 相領域は動的再結晶により微細化され、一方の LPSO 相領域では、キンク変形帯が導入され、合金が著しく強化される。

より高いことが明らかとなった。

(4) 高性能合金の創製

LPSO 型 Mg-Zn-Y 系合金に機能元素を添加することで、更なる特性の向上を目指した。Mg-Zn-Y 合金に、Al を微量添加することにより耐食性が大きく向上すること、La を微量添加することにより高温クリープ特性が大きく向上することがわかった。更に Al と La の同時添加による共同効果および干渉の有無を調査したところ、Al と La もしくは、Al と Ce の同時添加は、耐食性を著しく向上させることがわかった。

超高強度 LPSO 型 Mg-TM-Y 合金押出材の開発を目的に、Mg-Ni-Y 系合金に対して合金成分の最適化と押出加工条件の最適化を試みた。その結果、降伏強度が 512 MPa で、伸びが 6% と優れた機械的性質を示す LPSO

型 Mg-Ni-Y 合金押出材を開発することに成功した。

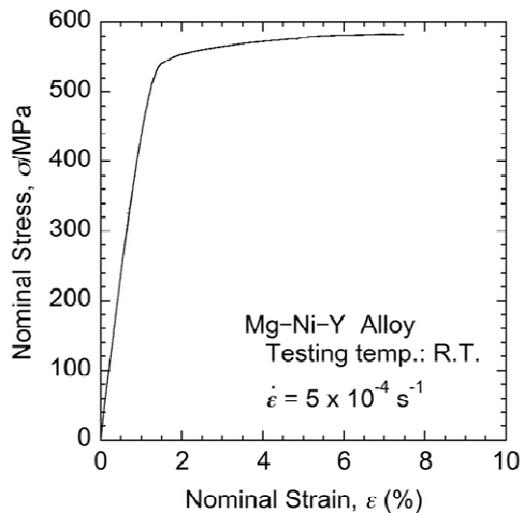


図3 高強度 LPSO 型 Mg-Ni-Y 合金の応力-ひずみ曲線

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 51 件)

1. M. Yamasaki, K. Hashimoto, K. Hagihara, Y. Kawamura, Effect of Multimodal Microstructure Evolution on Mechanical Properties of Mg-Zn-Y Extruded Alloy, *Acta Materialia*, 査読有, Vol. 59, Issue. 9, pp. 3646-3658, 2011
2. M. Yamasaki, S. Izumi, Y. Kawamura, H. Habazaki, Corrosion and Passivation Behavior of Mg-Zn-Y-Al Alloys Prepared by Cooling Rate-controlled Solidification, *Applied Surface Science*, 査読有, doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.046, 2011.
3. 河村能人, 新規な塑性加工強化メカニズムによる超高強度マグネシウム合金の開発, *FORM TECH REVIEW* 2010, 査読無, Vol. 20, No. 1, pp. 56-61, 2010
4. 森川龍哉, 広谷潤, 三谷祐貴, 東田賢二, 山崎倫昭, 河村能人, 長周期積層構造相を含むマグネシウム合金押出材における組織と不均一変形挙動熱処理, 熱処理, 査読無, Vol. 50, No. 3, pp. 200-204, 2010
5. 河村能人, 大河内均, 関川貴洋, 関義和, 急速凝固法による長周期積層構造型ナノ結晶マグネシウム合金, *金属*, 査読無, Vol. 80, No. 8, pp. 623-630, 2010
6. 河村能人, 長周期積層構造相を強化相にした高強度・高耐熱マグネシウム合金, *金属*, 査読無, Vol. 80, No. 7, pp. 581-588, 2010
7. 河村能人, *KUMADAI* マグネシウム合金の研究開発動向, *アルトピア*, 査読無, No. 2, pp. 15-24, 2010
8. T. Itoi, T. Inazawa, Y. Kuroda, M. Yamasaki, Y. Kawamura, M. Hirohashi, Tensile property and cold formability of a Mg96Zn2Y2 alloy sheet with a long-period ordered phase, *Materials Letters*, 査読有, Vol. 64, pp. 2277-2280, 2010
9. K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H. Y. Yasuda, Y. Umakoshi, Plastic deformation behavior of Mg₈₉Zn₄Y₇ extruded alloy composed of long-period stacking ordered phase, *Intermetallics*, 査読有, Vol. 18, pp. 1079-1085, 2010
10. T. Itoi, T. Suzuki, Y. Kawamura, M. Hirohashi, Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Zn-Y Rolled Sheet with a Mg₁₂ZnY Phase, *Materials Transactions*, 査読有, Vol. 51, No. 9, pp. 1536-1542, 2010
11. K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H. Y. Yasuda and Y. Umakoshi, Effect of Long-period Stacking Ordered Phase on Mechanical Properties of Mg₉₇Zn₁Y₂ Extruded Alloy, *Acta Materialia*, 査読有, Vol. 58, No. 19, pp. 6282-6293, 2010
12. M. Hirano, M. Yamasaki, K. Hagihara, K. Higashida, Y. Kawamura, Effect of Extrusion Parameters on Mechanical Properties of Mg₉₇Zn₁Y₂ Alloys at Room and Elevated Temperatures, *Materials Transactions*, 査読有, Vol. 51, No. 9, pp. 1640-1647, 2010.
13. K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H. Y. Yasuda and Y. Umakoshi, Plastic Deformation Behavior of Mg₈₉Zn₄Y₇ Extruded Alloy Composed of Long-period Stacking Ordered Phase, *Intermetallics*, 査読有, Vol. 18, pp. 1079-1085, 2010.
14. K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H. Y. Yasuda and Y. Umakoshi, Plastic Deformation Behavior of Mg₉₇Zn₁Y₂ Extruded Alloys,

- Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 査読有, Vol. 20, pp. 1259-1268, 2010.
15. M. Noda, T. Mayama and Y. Kawamura, Evolution of Mechanical Properties and Microstructure in Extruded $Mg_{96}Zn_2Y_2$ Alloys by Annealing, Materials Transactions, 査読有, Vol. 50, pp. 2526-2531, 2009.
 16. S. Fudetani, T. Itoi, T. Kubo, Y. Kawamura and M. Hirohashi, Microstructure and Mechanical Properties of $Mg_{96}Zn_2Y_2$ Alloy Prepared by Extrusion of Machined Chips, Materials Transactions, 査読有, Vol. 50, pp. 349-353, 2009.
 17. 糸井貴巨, 鈴木武, 河村能人, 広橋光治, $Mg_{12}ZnY$ 相を有するMg-Zn-Y圧延板の組織と機械的特性, 軽金属, 査読有, Vol. 59, No. 8, pp. 444-449, 2009
 18. M. Yamasaki, Y. Kawamura, Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity of Mg-Zn-Rare Earth Element Alloys with Long Period Stacking Ordered Phase, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 60, pp. 264-267, 2009.
 19. R. Matsumoto, M. Yamasaki, M. Otsu, Y. Kawamura, Forgeability and Flow Stress of Mg-Zn-Y Alloys with Long Period Stacking Ordered Structure at Elevated Temperatures, Materials Transactions, 査読有, Vol. 50, No. 4, pp. 841-846, 2009.
 20. S. Izumi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Relation between Corrosion Behavior and Microstructure of Mg-Zn-Y Alloys Prepared by Rapid Solidification at Various Cooling Rates, Corrosion Science, 査読有, Vol. 51, pp. 395-402, 2009.
 21. S. Izumi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Influence of Cooling Rate on Corrosion Resistance of Rapidly Solidified Mg-Zn-Y Alloys with a Long Period Stacking Ordered Phase, ECS Transactions, 査読有, Vol. 16, Issue 32, pp. 65-72, 2009.
 22. S. Fudetani, T. Itoi, T. Kubo, Y. Kawamura, M. Hirohashi, Microstructures and Mechanical Properties of $Mg_{96}Zn_2Y_2$ Alloys Prepared by Extrusion of Machined Chips, Material Transactions, 査読有, Vol. 50, No. 2, pp. 349-353, 2008
 23. 河村能人, 高強度耐熱マグネシウム合金, 工業材料, 査読無, Vol. 56, No. 1, pp. 44-45, 2008.
 24. Ono, E. Abe, T. Itoi, M. Hirohashi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Microstructure Evolutions of Rapidly-Solidified and Conventionally-Cast $Mg_{97}Zn_1Y_2$ Alloys, Materials Transactions, 査読有, Vol. 49, No. 5, pp. 990-994, 2008.
 25. M. Nishijima, K. Hiraga, M. Yamasaki, Y. Kawamura, The Structure of Guinier-Preston Zones in an Mg-2 at%Gd-1 at%Zn Alloy Studied by Transmission Electron Microscopy, Materials Transactions, 査読有, Vol. 49, No. 1, pp. 227-229, 2008.
 26. T. Morikawa, K. Kaneko, K. Higashida, D. Kinoshita, M. Takenaka, Y. Kawamura, The Fine-Grained Structure in Magnesium Alloy Containing Long-Period Stacking Order Phase, Materials Transactions, 査読有, Vol. 49, No. 6, pp. 1294-1297, 2008.
 27. 山口 毅, 斉藤 研, 河村 能人, $Mg_{96}Zn_2Y_2$ 合金インゴットおよびチップの押出における強化メカニズム, 軽金属, 査読有, Vol. 57, No. 12, pp. 571-577, 2007.
 28. 大河内 均, 河村能人, 平博仁, 高性能急速凝固粉末冶金マグネシウム合金の開発, 素形材, 査読無, 11月号, pp. 10-15, 2007.
 29. M. Yamasaki, M. Sasaki, M. Nishijima, K. Hiraga, Y. Kawamura, Formation of 14H Long Period Stacking Ordered Structure and Profuse Stacking Faults in Mg-Zn-Gd Alloys during Isothermal Aging at High Temperature, Acta Materialia, 査読有, Vol. 55, pp. 6798-6805, 2007.
 30. Y. Kawamura, M. Yamasaki, Formation and Mechanical Properties of $Mg_{97}Zn_1RE_2$ Alloys with Long Period Stacking Ordered Structure, Materials Transactions, 査読有, Vol. 48, No. 11, pp. 2986-2992, 2007.
- [学会発表] (計 20 件)
1. Y. Kawamura, LPSO Mg-Tm-Re wrought alloys with ultra high yield strength of 500 MPa level, The 5th Pan-Yellow Sea Rim International Symposium on Magnesium Alloys, November 16-18,

- 2010, MOTO International Convention Center, Taipei, Taiwan,
2. Y. Kawamura, Effect of Fraction of LPSO Phase on Mechanical Properties in Extruded Mg-Zn-Y Alloys, The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, August 2-6, 2010, Cairns Convention Centre, Cairns, Australia
 3. Y. Kawamura, LPSO Mg-TM-RE Alloys Developed in Kumamoto University -KUMADAI Magnesium Alloys, The 4th Pan-Yellow Sea Rim International Symposium on Magnesium Alloys, November 12-13, 2009, Kumamoto University, Kumamoto, Japan,
 4. Y. Kawamura, T. Kawasaki, M. Yamasaki, K. Hagihara, K. Higashida, Effect of Extrusion on Mechanical Properties of Mg-Zn-Y Alloys, The 3rd Asian Symposium on Magnesium Alloys, September 21-23, 2009, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, China
 5. 河村能人, 川崎辰朗, 山崎倫昭, 眞山剛, 萩原幸司, 東田賢二, LPSO 型 Mg₉₇Zn₁Y₂ 合金における降伏強さへの複合化モデルの適用, 第 145 回日本金属学会秋季大会, 2009 年 9 月 15-17 日, 京都大学
 6. Y. Kawamura, HIGH-STENGTH MG-TM-RE ALLOYS WITH LONG PERIOD STACKING ORDERED STRUCTURE, THERMEC' 2009, August 25-29, 2009, MARITIM Hotel Berlin, Germany
 7. 河村能人, 川崎辰朗, 山崎倫昭, 萩原幸司, 眞山剛, 東田賢二, LPSO 型マグネシウム合金における機械的強度への複合化モデルの適用, 日本機械学会 M&M2009 材料力学カンファレンス, 2009 年 7 月 24 日-26 日, 札幌コンベンションセンター
 8. Y. Kawamura, T. Kawasaki, M. Yamasaki, K. Hagihara, K. Higashida, Effect of Extrusion on Mechanical Properties of Mg-Zn-Y Alloys, The 5th KU- KITECH Symposium On Bulk Metallic Glasses and Advanced Materials, July 15-17, 2009, Ramada Songdo Hotel, Incheon, Korea,
 9. Y. Kawamura, Formation and Mechanical Properties of LPSO Mg-TM-RE Alloys, 4th International Symposium on Designing Processing and Properties of Advanced Engineering Materials, ISAEM-2008,

November 18-21, 2008, Noyori Conference Hall in Nagoya University, Nagoya, Japan

10. Y. Kawamura, High Strength Mg-TM-RE Alloys with Long Period Stacking Ordered Structure, The 3rd Pan-Yellow Sea Rim International Symposium on Magnesium Alloys, December 15-16, 2008, South China University of Technology, Guangzhou, China

〔図書〕 (計 2 件)

1. 河村能人, 他, 共立出版, 金属材料の加工と組織, 2010 年, pp.154-156
2. 河村能人, 他, (株) 技術情報協会, 金属 (化合物) 粉の選び方・使い方, 2009 年, pp.96-106

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 30 件)

1. 名称: マグネシウム合金の製造方法
発明者: 河村能人
権利者: 熊本大学
種類: 特許
番号: 特願 2011-081570
出願年月日: H23 年 4 月 1 日
国内外の別: 国内
2. 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
権利者: 熊本大学
種類: 特許
番号: 特願 2011-081571
出願年月日: H23 年 4 月 1 日
国内外の別: 国内
3. 名称: マグネシウム合金材
発明者: 河村能人
権利者: 熊本大学
種類: PCT 特許
番号: PCT/JP2011/058305
出願年月日: H23 年 3 月 31 日
国内外の別: 国外
4. 名称: 鑄造装置、鑄造方法及びマグネシウム合金ビレットの製造方法
発明者: 河村能人
権利者: 熊本大学
種類: 特許
番号: 特願 2011-064845
出願年月日: H23 年 3 月 23 日
国内外の別: 国内
5. 名称: マグネシウム合金材の製造方法及びマグネシウム合金材
発明者: 河村能人
権利者: 熊本大学
種類: 特許
番号: 特願 2010-084525

- 出願年月日：H22年3月31日
国内外の別：国内
6. 名称：マグネシウム合金材
発明者：河村能人
権利者：熊本大学
種類：特許
番号：特願 2010-084516
出願年月日：H22年3月31日
国内外の別：国内
7. 名称：マグネシウム合金
発明者：河村能人
権利者：熊本大学
種類：PCT 特許
番号：PCT/JP2010/053266
出願年月日：H22年3月1日
国内外の別：国外
8. 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
権利者：熊本大学
種類：PCT 特許
番号：PCT/JP2009/66370
出願年月日：H21年9月18日
国内外の別：国外
9. 名称：高強度マグネシウム合金
発明者：河村能人
権利者：熊本大学
種類：特許
番号：特願 2009-211511
出願年月日：H21年9月14日
国内外の別：国内
10. 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
権利者：熊本大学
種類：PCT 特許
番号：PCT/JP2009/065701
出願年月日：H21年9月9日
国内外の別：国外

○取得状況（計7件）

1. 名称：マグネシウム合金材およびその製造方法
発明者：中田守、山田雄一、板倉浩二、岡田義夫、河村能人、山崎倫昭
権利者：株式会社神戸製鋼所、日産自動車株式会社、熊本大学
種類：外国特許(中国)
番号：ZL200710093276.9
取得年月日：H22年12月8日
国内外の別：国外
2. 名称：マグネシウム合金材およびその製造方法
発明者：中田守、山田雄一、板倉浩二、三部隆宏、岡田義夫、河村能人、山崎倫昭
権利者：株式会社神戸製鋼所、日産自動

- 車株式会社、熊本大学
種類：PCT 各国特許
番号：200780018155.6
取得年月日：H22年12月8日
国内外の別：国外
3. 名称：高強度高靱性マグネシウム合金及びその製造方法
発明者：河村能人、山崎倫昭
権利者：河村能人
種類：外国特許(中国)
番号：ZL200480034689.4
取得年月日：H22年7月7日
国内外の別：国外
4. 名称：高強度高靱性マグネシウム合金及びその製造方法
発明者：河村能人、山崎倫昭
権利者：河村能人
種類：外国特許(中国)
番号：ZL200480034690.7
取得年月日：H22年4月28日
国内外の別：国外
5. 名称：マグネシウム合金及びその製造方法
発明者：家永裕一、河村能人、小園英
権利者：熊本大学、本田技研工業株式会社、不二ライトメタル株式会社
種類：特許
番号：特願 2004-280878
取得年月日：H22年4月30日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~kanky>
o/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河村 能人 (KAWAMURA YOSHIHITO)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：30250814