

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：17401
研究種目：基盤研究(A)
研究期間：2011～2014
課題番号：23246122
研究課題名(和文) LPSO型マグネシウム合金のプロセス設計と合金設計

研究課題名(英文) Process and alloy design of LPSO type Mg alloy

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
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,700,000円

研究成果の概要(和文)：我が国で開発されたLPSO型Mg合金のプロセス設計や合金設計の指導原理を確立するとともに機械的特性の世界記録を更新することを目的として、(1)鑄造塑性加工プロセスと粉末冶金プロセス技術の開発および、(2)プロセスに適した合金成分の開発を機械的特性と組織の関係性を明らかにしつつ行なった。鑄造塑性加工プロセスにおいては、高強度を併せ持つ難燃性の高強度LPSO型Mg-Zn-Y-La-Al-Ca合金の開発することに成功し、粉末冶金プロセスにおいては、超高強度LPSO型Mg-Y-遷移元素合金チップ固化形成材を開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to establish the metallurgical principles for process and alloy design for the LPSO-typed Mg alloys that were developed in Japan and to renew the World Records of mechanical properties for Mg alloys, development of novel ingot metallurgy thermo-mechanical processing and novel powder metallurgy processing were preformed from viewpoints of metallography and mechanical engineering. In this study, some novel LPSO-typed alloys with high flame resistance and ultra-high strength were proposed using ingot metallurgy thermo-mechanical processing and powder metallurgy processing; for example, the extruded Mg-Zn-Y-La-Al-Ca multicomponent alloy with high flame resistance and the chip-consolidated Mg-Y-transition element alloy with ultra-high strength.

研究分野：金属工学

キーワード：マグネシウム 長周期積層構造 合金設計 塑性加工 組織制御

1. 研究開始当初の背景

我々は、これまでの常識を覆すような機械的特性を示すマグネシウム合金（以下 Mg 合金という）を開発し、世界的に注目されている (Y. Kawamura et al., Mater. Trans., 42 (2001)1172. など)。開発した合金は、熱的に安定な濃度変調を伴った新規な長周期積層構造（以下 LPSO 構造という）を有しており、既存の高強度 Mg 合金のみならず、高強度アルミニウム合金を凌駕する機械的特性を有している。特に、2010 年には、鋳造材の押出加工によって耐力 512 MPa、伸び 6.3 %を示す LPSO 型合金を開発し、Mg 合金展伸材として世界で初めて超々ジュラルミンを凌駕する耐力を達成した。押出比が 7.5 という緩やかな押出加工で優れた特性が得られたことは特筆に値する。また、LPSO 相の形成は当初 Mg-Zn-Y 系合金で発見されたが、LPSO 構造を持つ合金群を Mg-TM-RE 系合金 (TM は Zn の他に Cu, Ni, Co に限定、RE は Y の他に Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm に限定) で多数見出し、最近では Mg-Al-Gd 合金も見出している。また、LPSO 型マグネシウム合金は主に塑性加工によって優れた特性が発現するが、一般的な加工硬化ではなく、塑性加工による LPSO 相へのキンクバンド形成という新しい強化原理によって強化されることを明らかにしている。国内外では我々の研究成果の追試的な研究報告が徐々に増えてきている。特に、欧米、韓国、中国での LPSO 型 Mg 合金の研究が活発化してきているが、我々の研究は基礎と応用の両面で他の追従を許さないレベルである。

2. 研究の目的

我が国で開発された LPSO 型 Mg 合金のプロセス設計や合金設計の指導原理を確立するとともに機械的特性の世界記録を更新することを目的に (1) 鋳造塑性加工プロセス技術の開発、(2) 粉末冶金プロセス技術の開発、(3) ピレット方式射出成形や溶湯鍛造等の新しいプロセス技術の開発を実施する。これらを通して、LPSO 型 Mg 合金の体系化を図るとともに実用化を支援し、LPSO 型 Mg 合金に関する我が国の世界的な優位性の向上・強化を図る。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、(1) 鋳造塑性加工プロセス技術の開発、(2) 粉末冶金プロセス技術の開発、(3) 新プロセス技術の開発、(4) 機械的特性の世界記録のさらなる更新、という観点から研究を行う。各製造プロセス技術の開発では、(1) 新しい手法を取り入れたプロセス技術の開発と (2) プロセスに適した合金成分の開発の両面から、機械的特性を組織と関連させながらの研究開発を実施する。

4. 研究成果

(1) 鋳造塑性加工プロセス技術の開発とプロセスに適した合金成分の開発

Mg-Zn-Y-RE 系合金をモデル合金に、第五元素添加が組織、腐食特性および機械的性質（室温強度、高温強度、クリープ特性）に及ぼす影響を調査し、Al の少量添加による腐食特性が良くなることを明らかにした。特に、La と Al を同時に少量添加して機械的性質の低下なしに Mg-Zn-Y 系合金よりも約 4.5 倍の優れた腐食特性を有するマグネシウム合金を開発した。

Mg-Zn-Y-RE 系合金をモデル合金に、Ca 添加が組織、発火温度および機械的性質に及ぼす影響を調査し、Al と Ca を同時に少量添加して機械的性質の低下なしに発火温度が 936 度、高強度を併せ持つ難燃性の高強度マグネシウム合金 (LPSO 型 Mg-Zn-Y-La-Al-Ca 合金) を開発することに成功した。

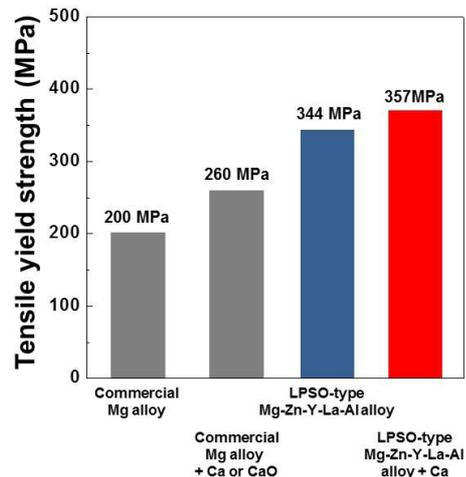


図1 市販 Mg 合金と LPSO 型難燃性高強度 Mg 合金の機械的特性。

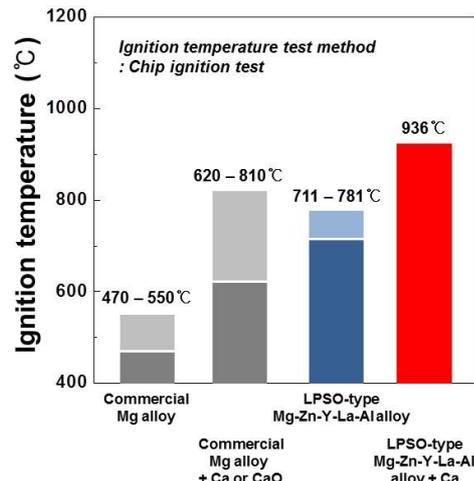


図2 市販 Mg 合金と発火温度と LPSO 型難燃性高強度 Mg 合金の発火温度特性。

(2) 粉末冶金プロセス技術の開発とプロセスに適した合金成分の開発

Mg97.25Zn075Y2 合金を用いて、押出固化成形条件が組織形成に及ぼす影響を調査した。EBSD による組織解析の結果、急速凝固薄帯固

化成形材は、動的再結晶粒と加工粒に bimodal 化されていることが明らかになり、材料流動速度の上昇により再結晶粒領域の体積分率が増大し、延性が大きく改善することがわかった。切削チップ固化成形プロセスにおいては、Mg-Ni-Y 合金固化成形材中の残留歪みを Williamson-Hall プロットによって見積ること、LPSO 相が母相に比べ極めて高い歪みを蓄えていることが明らかになった。

急速凝固薄帯固化成形プロセスの工程簡略化を目指して、加熱脱ガス処理条件の変化が素材の特性にどのような影響を与えるかを Mg-Zn-Y-Al 合金を用いて調査した。真空加熱脱ガス処理についての実験では、降伏強度は加熱の有無にかかわらず 500 MPa を超える高い値を示したが、延性と耐食性は加熱脱ガス試料の方が良い特性を示した。押出ピレット内雰囲気ガスの影響の調査では、降伏強度はガス種に影響を受けず高い値を示すが、耐食性はガスの種類に大きく影響を受けることがわかった。

(3) 新プロセス技術の開発とプロセスに適した合金成分の開発

鋳造時の冷却速度や微細化剤の添加が機械的性質に及ぼす影響 Mg-Zn-Y 系合金に微細化剤である Zr 金属の添加は、鋳造組織の結晶粒微細化のみならず長周期積層構造相のネットワーク化によるセル組織形成を引き起こすこと Zr 金属の添加量が従来の 1/10 添加 (0.01at.%) だけで押出加工材の高強度化に十分な添加量であることを明らかにした。冷却速度が速いほどデンドライト二次アーム間隔が減少して、LPSO 相の高分散化及び相再結晶領域の増加が起こることを明らかにした。

(4) 機械的特性の世界記録

切削チップ固化成形技術の高度化として、Mg-Ni-Y 合金チップ固化成形材(長周期積層構造相の体積分率48%)の0.2%耐力は573MPa、塑性伸びは3.0%であった。チップング工程は、長周期積層構造相へのキック変形帯導入のみならず、長周期積層構造相の効果的な分散を促進させることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計72件)

1. K. Shiraiishi, T. Mayama, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Influence of Long Period Stacking Ordered Phase on Non-uniform Deformation in Cast Mg-Zn-Y Alloys, 査読有, Vol. 816, pp. 481-485, 2015.
2. 河村能人, LPSO 型マグネシウム合金の特徴と今後の展望, 日本金属学会会報 までりあ 2号, 査読有, Vol. 54, pp. 44-49, 2015.
3. M. Yamasaki, M. Matsushita, K. Hagihara, H. Izuno, E. Abe, Y. Kawamura, Highly ordered 10H-type long-period stacking order phase in a Mg-Zn-Y ternary alloy, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 78-79, pp.13-16, 2014. DOI:10.1016/j.scriptamat.2014.01.013
4. H. Okuda, T. Horiuchi, T. Maruyama, M. Yamasaki, Y. Kawamura, K. Hagihara, S. Kohara, Development of microstructures of long-period stacking ordered structures in Mg85Y9Zn6 alloys annealed at 673 K examined by small-angle x-ray scattering, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 査読有, Vol. 45, pp. 147-151, 2014. DOI:10.1007/s11661-013-1766-z
5. H. Okuda, T. Horiuchi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, S. Kohara, In situ measurements on stability of long period stacking ordered structures in Mg85Y9Zn6 alloys during heating examined by multicolor synchrotron radiation small-angle scattering, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 75, pp. 66-69, 2014. DOI:10.1016/j.scriptamat.2013.11.021
6. H. Okuda, T. Horiuchi, S. Hifumi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, S. Kimura, Microstructural evolution of long-period stacking ordered structures in Mg97Y2Zn1 alloys examined by in-situ small-angle X-ray scattering, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 査読有, Vol. 45, pp. 4780-4785, 2014. DOI: 10.1007/s11661-014-2410-2
7. J. Wang, A. Saufan, R.H. Lin, H.Y. Bor, S. Lee, Y. Kawamura, Mechanical properties and strengthening behavior of Mg-Zn-MM alloy, Materials Chemistry and Physics, 査読有, Vol. 148, pp. 28-31, 2014.
8. K. Hagihara, M. Yamasaki, M. Honnami, H. Izuno, M. Tane, T. Nakano, Y. Kawamura, Crystallographic nature of deformation bands shown in Zn and Mg-based long-period stacking ordered (LPSO) phase, Philosophical Magazine,

- 査読有, Vol. 112, pp. 132-157, 2014.
DOI: 10.1007/s11661-013-1766-z
9. Y. Jono, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Quantitative evaluation of creep strain distribution in an extruded Mg-Zn-Gd alloy of multimodal microstructure, *Acta Materialia*, 査読有, Vol. 82, pp. 198-211, 2014.
 10. 河村能人, 山崎倫昭, 眞山 剛, 次世代高強度マグネシウム(Mg)合金の特性発現因子 シンクロ型長周期積層(LPSO)構造, *日本機械学会誌*, 査読有 Vol. 117, pp. 46, 2014.
 11. 河村能人, 車体軽量化に貢献する金属系マテリアル, *MATERIALS TAGE*, 査読有, Vol. 14, pp. 15-18, 2014.
 12. 河村能人, 次世代の高強度・高耐熱性マグネシウム合金, 自動車の軽量化テクノロジー, 査読有, Vol. 1, pp. 41-51, 2014.
 13. 河村能人, マグネシウム新時代に向けた高性能化 ~ KUMADAI マグネシウム合金 ~ , 素形材 6月号, 査読有, Vol. 55, pp. 32-38, 2014.
 14. M. Yamasaki, K. Hagihara, S. Inoue, J. Hadorna, Y. Kawamura, Crystallographic classification of kink bands in an extruded Mg-Zn-Y alloy using intragranular misorientation axis analysis, *Acta Materialia*, 査読有, Vol.61, pp. 2065-2076, 2013.
DOI: 10.1016/j.actamat.2012.12.026
 15. Jonghyun Kim, Y. Kawamura, Influence of Rare Earth Elements on Microstructure and Mechanical Properties of Mg₉₇Zn₁Y₁RE₁ Alloys, *Materials Science and Engineering A*, 査読有, Vol. 573, pp.62-66, 2013
 16. M. Tane, Y. Nagai, H. Kimizuka, K. Hagihara, Y. Kawamura, Elastic properties of an Mg-Zn-Y alloy single crystal with a long-period stacking-ordered structure, *Acta Materialia*, 査読有, Vol. 61, pp.6338-6351,2013.
DOI:10.1016/j.actamat.2013.06.041
 17. J. Hadorn, M. Yamasaki, J. Kim, Y. Kawamura, Characterization of an Al-Y-Zn intermetallic particle phase in extruded Mg_{96-x}Al_xZn₂Y_{1.9}La_{0.1} alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 査読有, Vol.44, pp. 2839-2848, 2013.
 18. K. Kishida, H. Yokobayashi, H. Inui, M. Yamasaki, Y. Kawamura, The crystal structure of the LPSO phase of the 14H-type in the Mg-Al-Gd alloy system, *Intermetallics*, 査読有, Vol.31, pp. 55-64, 2012.
 19. T. Itoi, T. Inazawa, M. Yamasaki, Y. Kawamura, M. Hirohashi, Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloy sheet prepared by hot-rolling, *Materials Science and Engineering A*, 査読有, Vol.560, pp. 216-223, 2013.
 20. 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, pp. 3646-3658, 2011.
DOI: 10.1016/j.actamat.2011.02.038
 21. 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, Vol.257, pp. 8258-8267, 2011.
DOI:10.1016/j.apsusc.2011.01.046
 22. H. Yokobayashi, K. Kishida, H. Inui, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Enrichment of Gd and Al atoms in the quadruple close packed planes and their in-plane long-range ordering in the long period stacking-ordered phase in the Mg-Al-Gd system, *Acta Materialia*, 査読有, Vol.59, pp. 7287-7299, 2011.
DOI: 10.1016/j.actamat.2011.08.011
 23. E. Abe, A. Ono, T. Itoi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Polytypes of long-period stacking structures synchronized with chemical order in a dilute Mg-Zn-Y alloy, *Philosophical Magazine Letters*, 査読有, Vol.91, pp.690-696, 2011.
DOI: 10.1080/09500839.2011.609149
 24. 河村能人, 長周期積層構造型マグネシウム合金, *工業材料*, 査読有, Vol.59, pp.29-35, 2011.
 25. H. Akiyama, Y. Kawamura, The Effect of EMS on the Microstructure of LPSO Mg-Zn-Y Cast Alloy, *Materials Science Forum*, 査読有, Vol. 706-709, pp. 1117-1121, 2011. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.1117

1. Y. Kawamura, Materials Science and Technology on Synchronized LPSO Structure, LPSO 2014, October 5-8, 2014, Kumamoto, Japan
2. Y. Kawamura, High Strength Magnesium Alloys Strengthened by a Novel LPSO Structure Phase, ALMA Forum 2014, November 14, Tokyo, Japan
3. 河村能人, LPSO 型マグネシウム合金の特徴と基礎・応用研究, 第 58 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2014 年 10 月 27-28 日, 京都テルサ
4. Y. Kawamura, High Strength Magnesium Alloys Strengthened by Synchronized LPSO Phase, Magnesium Workshop Madrid 2013, May 23, 2013, Madrid, Spain
5. Y. Kawamura, Materials Science on Synchronized LPSO Structure, The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing, August 6, 2013, Hawaii, USA
6. Y. Kawamura, High Strength Magnesium Alloys Strengthened by Synchronized LPSO Phase, The 5th International Conference on Magnesium (ICM5), September 24, 2013, Qingdao, China
7. Y. Kawamura, Non-Flammable Magnesium Alloy with High Strength, TMS2013, March 3-7, 2013, San Antonio, USA
8. 河村能人, 切削チップ固化成形プロセスによる LPSO 型マグネシウム合金の高強度化, 日本金属学会 2012 年春期大会, 2012 年 3 月 28-30 日, 横浜国立大学(横浜市)

〔図書〕(計 8 件)

1. 河村能人, 他, (株)エヌ・ティ・エス, 燃費・電費向上のための自動車の軽量化技術, 2014 年, 10
2. 河村能人, 他, 株式会社シーエムシー出版, マグネシウム合金の先端的基盤技術とその応用展開(希土類金属添加合金), 2012 年 18

〔産業財産権〕

出願状況 (計 23 件)

1. 名称: 難燃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: PCT/JP2014/061108
出願年月日: 2014 年 04 月 14 日
国内外の別: 外国
2. 名称: マグネシウム合金ワイヤ及びその製造方法

- 発明者: 河村能人
権利者: 熊本大学
種類: 特許
番号: 特願 2014-114670
出願年月日: 2014 年 06 月 03 日
国内外の別: 国内
3. 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: PCT/2013/061700
出願年月日: 2013 年 04 月 16 日
国内外の別: 外国
4. 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 2013-0142689
出願年月日: 2013 年 04 月 12 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
発明者: 河村能人
権利者: 熊本大学
種類: 特許
番号: 特願 2012-034450
出願年月日: 2012 年 2 月 20 日
国内外の別: 国内

取得状況 (計 3 件)

1. 名称: 高耐食性を有する高強度マグネシウム合金
発明者: 河村能人
権利者: 河村能人
種類: 特許
番号: 特許 5618276
取得年月日: 2014 年 09 月 26 日
国内外の別: 国内
 2. 名称: マグネシウム合金材およびその製造方法
発明者: 河村能人
権利者: 河村能人
種類: 特許
番号: 特願 2006-314907
取得年月日: 2012 年 3 月 30 日
国内外の別: 国内
 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
権利者: 河村能人
種類: 特許
番号: 200780009525.X
取得年月日: 2011 年 5 月 25 日
国内外の別: 国内
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: 3 0 2 5 0 8 1 4

(2)研究分担者

金 鍾鉉 (KIM JONGHYUN)

熊本大学・先進マグネシウム国際研究センター・特任助教

研究者番号：20500268

眞山 剛 (MAYAMA TSUYOSHI)

熊本大学・大学院先導機構・准教授

研究者番号：40333629

山崎 倫昭 (YAMASAKI MICIAKI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：50343885