

# 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

河村 能人\*

# 1. はじめに

マグネシウムは,実用金属の中で最も軽量であり,Si,Al, Feに次いで4番目に豊富な金属である<sup>1)</sup>.特に海水中にも 苦汁の主成分として 0.13wt%と多量に含まれており,日本 国内においても十分に自給できる唯一の金属といえる<sup>2)</sup>. また,人体中に含まれる金属元素としては,Ca,K,Naに次 いで4番目に多く,生体適合性が高く,リサイクル性にも 優れた金属である<sup>2)</sup>.これらのことから,マグネシウムは グリーンイノベーションを引き起こす 21世紀のキーマテ リアルと考えられており,世界各国が戦略材料に位置付け て研究開発を強力に進めている.マグネシウム合金は,電 子情報機器の筐体や自動車用品として少しずつ実用化され ているが,その機械的特性がアルミニウム合金に比べて優 位性が少ないために,思ったほど実用化が進んでいない.

最近,熊本大学において高強度・高耐熱性を有する新し いマグネシウム合金が開発され、マグネシウム分野にブレ ークスルーをもたらすものとして世界的に注目されている <sup>3)-11)</sup>.開発された合金は、α-Mg 相と濃度変調を伴った新 奇な長周期積層構造(以下 LPSO 構造という)相の二相合 金であり<sup>3),6)-9)</sup>、「*KUMADAI*マグネシウム合金」あるいは 「LPSO型マグネシウム合金」と呼ばれている<sup>8)-11)</sup>.また、 その優れた機械的特性は、LPSO 相が成形加工によってキ ンク変形することにより発現することが明らかになりつつ あり、このキンクバンド強化は、固溶強化、析出強化、加 工強化、結晶粒微細化強化、複合強化に次ぐ第6番目の新 しい材料強化法として期待されている<sup>7),8),15),16)</sup>.

ここでは、LPSO 型マグネシウム合金の特徴を紹介す るとともに、Mg-Zn-Y 系合金を例に、α-Mg 相/LPSO 相の二相合金、LPSO 単相合金、α-Mg 単相合金につい て、押出加工時の加工速度、加工率、温度が組織と機械 的性質に及ぼす影響を、平均流動速度、平均相当ひずみ、 最高到達温度の観点から調査した結果について報告する. また、昨年には、超々ジュラルミンを凌駕する機械的特 性を有する LPSO 型 Mg-Ni-Y 展伸合金を開発したので<sup>17)</sup>、 この合金についても報告する.

# 2. LPS0 型マグネシウム合金の特徴

## 2.1 合金成分

LPSO 構造は Mg-Zn-Y 合金で見出されたが,その後 Mg-TM-RE 系合金(TM:遷移金属, RE:希土類金属)の系 統的な調査によって, TM が Co, Ni, Cu, Zn で, RE が Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm である場合に, LPSO 相が形成されることがわかった<sup>8)-10)</sup>. また,最近では, Mg-Al-Gd 合金でも LPSO 相が形成することが明らかになっている<sup>18)</sup>.

LPSO 型マグネシウム合金は, LPSO 相の晶出の仕方に よって,タイプ I とタイプ II に分類される<sup>5),8)-10)</sup>.タイ プ I 合金は, 凝固時に LPSO 相が晶出するものであり, Mg-Zn-RE 系合金では RE が Y, Dy, Ho, Er, Tm の場合であ る.一方,タイプ II 合金は, LPSO 相が凝固時には晶出 せずに,高温での熱処理によって析出するものであり, Mg-Zn-RE 系合金では RE が Gd と Tb の場合である.

#### 2.2 組織と構造

LPSO 型マグネシウム合金はα-Mg 相と LPSO 相の二 相合金であり、図1に示すように、LPSO 相がα-Mg 相 のセル界面にラメラ状に晶出している<sup>4),5)</sup>.特徴的なこ とは、LPSO 相が金属材料では全く新しい原子配列構造 を有していることである<sup>6)</sup>. これまでに 10H, 14H, 18R,



図1 LPSO 型マグネシウム合金の断面の SEM 写真



図2 18R型 LPSO 相の HAADF-STEM 写真

<sup>\*</sup>熊本大学大学院自然科学研究科 教授

24Rの4種類のLPSO構造が見出されており、TMとRE が濃化した2原子層が5周期(10H)、7周期(14H)、6 周期(18R)、8周期(24R)毎に最密面に存在する<sup>8)-10)</sup>. このように、濃度変調と構造変調が同期していることか ら、シンクロ型LPSO構造と呼ばれている.一例として、 Mg97Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金中に存在する18R型LPSO相の HAADF-STEM像を図2に示す<sup>6)</sup>.明るいコントラストで 現れている2原子層が6周期毎に存在しているが、ここ にZnとYが濃化している.このLPSO相は $\alpha$ -Mg相と 整合性が高く、強化相として適している.

## 2.3 機械的特性

(1) 塑性加工による機械的特性の向上

LPSO 型マグネシウム合金は α-Mg 相と LPSO 相の二 相合金であり、鋳造した状態では平凡な機械的特性しか 示さないが、塑性加工することによって機械的特性が著 しく向上する<sup>4),7)</sup>. 図3に示すように、小さい加工率で 降伏強さが大幅に向上し、押出比で 5~10(相当歪で 1.0 ~2.3)程度の加工率で充分な機械的強度が得られる<sup>8)</sup>. この加工率は、4以上の相当ひずみ(押出比で 55以上) を加える巨大ひずみ加工のみならず、一般的な展伸材を 作製する際の加工率よりも小さい.また,LPSO 相の体 積分率が増加するほど機械的強度は向上して伸びは減少 する傾向を示すが、LPSO 相の体積分率が 60%程度まで なら引張伸びで 5%以上の延性を得ることができる.一 般に、マグネシウム合金の圧縮降伏強さは、双晶変形に よって引張降伏強さより30%程度低くなることが知られ ている.しかしながら、LPSO 型マグネシウム合金の構 成相である LPSO 相のみならず微細化した α-Mg 相も双 晶変形が生じにくいので, 圧縮降伏強さが引張降伏強さ よりも大きくなる<sup>8)</sup>.図4に示すように,塑性加工によ る機械的強度の向上は, α-Mg相の動的再結晶による結 晶粒微細化と、後述する LPSO 相へのキンクバンドの形 成が影響していると考えられる<sup>7),8)</sup>.



**図3** LPSO型 Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金の引張降伏強さの 相当ひずみ依存性



図 4 LPSO 型 Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金押出材の TEM 写真 (a) 再結晶α-Mg 相, (b) キンク変形 LPSO 相

#### (2) 新規な強化メカニズム

LPSO 相自身は $\alpha$ -Mg 相に比べてヤング率,硬さ,a 軸 圧縮強度が高く,底面の CRSS も大きい<sup>15)</sup>. α-Mg 相で は変形双晶が容易に起こるが、LPSO 相では変形双晶が 生じずにキンクバンドを形成して塑性変形(キンク変形) する<sup>15)</sup>. そして, LPSO 相の機械的性質は, 図5 に示す ように、加工歪に比例して著しく向上する<sup>8)</sup>.これは、 加工ひずみの増加に伴ってキンクバンドの形成が促進さ れるからである.キンクバンドとは異方性の強い層状物 質にみられる挫屈形態であり, 岩石の褶曲においてもし ばしば観察される、特にシンクロ型 LPSO 構造では、そ の原子配列に起因して非底面すべりや双晶変形が抑制さ れるため、キンク変形は重要な塑性変形機構となる. さ らに,一旦形成されたキンクバンドは HCP 金属など層状 物質に特有の底面すべりに対する大きな抵抗となるため, 機械的性質の劇的な向上がもたらされると考えられてい る<sup>8)</sup>. このようなキンクバンドによる強化は, 固溶強化, 析出強化,加工強化,結晶粒微細化強化,複合強化に次 ぐ第6番目の新しい材料強化法であり、構造材料に新た な展開をもたらすものとして期待される.





(3) 製造プロセスと機械的特性

LPSO 型マグネシウム合金の機械的特性は合金成分と 加工方法・加工条件に依存するが,製造方法にも依存する. 図6に示すように,鋳造材を塑性加工する方法よりも切削 チップを固化成形する方が高い強度が得られ,最も優れた 特性は急速凝固粉末を固化成形する方法(急速凝固粉末冶



図6 種々の方法で作製した LPSO 型 Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金の室温における比降伏強さの比較





金法)によって得られる<sup>3),8),9)</sup>. これらの LPSO 型マグネ シウム合金の比降伏強さは,既存のマグネシウム合金はも とより,高強度アルミニウム合金よりも高い.また,図7 に示すように,高温の比降伏強さは,既存の耐熱マグネシ ウム合金や耐熱アルミニウム合金よりも高い.

# 7. 押出加工条件が組織と機械的性質に 及ぼす影響

## 3.1 α-Mg 相と LPSO 相の二相合金

図8にα-Mg相とLPSO相からなるMg-Zn-Y二相合金の機械的性質に及ぼす各押出条件の影響を示す. 平均流動速度が増加するにつれて,降伏強さが低下する.また, 平均相当ひずみの増加に伴って,平均相当ひずみ2.3 まで維持するが,その後,降伏強さは低下する傾向にある. さらに,平均流動速度が増加するにつれて加工中の最大 到達温度が上昇し,合金の降伏強さが低下する.以上の



**図 8** Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>二相合金押出材の機械的性質に及ぼす 押出条件の影響



**図 9** Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>二相合金押出材の組織 (a) 低い到達温度, (b) 高い到達温度

ように, Mg-Zn-Y 二相合金押出材の降伏強さは平均流動 速度および到達温度に大きく依存する.

平均相当ひずみ一定の条件で、 $\alpha$ -Mg相とLPSO相からなる Mg-Zn-Y 二相合金の組織に及ぼす押出加工時の 到達温度の影響を調査した結果、到達温度の低い条件で 押出加工を施した試料の組織は、 $\alpha$ -Mg相未再結晶領域 とランダム配向した非常に微細な $\alpha$ -Mg相再結晶領域お よび黒いコントラストで示されるLPSO相の三領域が存 在することがわかった(図9(a)).さらに、微細な $\alpha$ -Mg 再結晶粒はLPSO相近傍にのみ観察され、 $\alpha$ -Mg 未再結 晶領域内には多量の小角粒界が存在していることがわかった.一方で、到達温度の高い条件で押出加工を施した 試料の組織は、LPSO相が層を成し押出方向に伸長して おり、 $\alpha$ -Mgマトリックス相は全面再結晶組織であるこ とがわかった(図9(b)).

以上のことから,高強度展伸材の作製のためには,平 均流動速度及び到達温度を低く抑えることで結晶粒の粗 大化を抑制するとともに, α-Mg 相が動的再結晶できる ように充分な加工ひずみを加える必要があることがわか った.

#### 3.2 LPS0 単相合金

図10にLPSO単相合金の機械的性質に及ぼす押出条件の影響を示す.平均流動速度の増加および押出加工時の 到達温度の上昇に伴い,降伏強さは単調に減少するもの



図 10 LPSO 単相合金押出材の機械的性質に及ぼす 押出条件の影響



図 11 LPSO 単相合金押出材の組織 (a) 低い到達温度, (b) 高い到達温度

の,降伏強さの低下率はα-Mg 相と LPSO 相からなる Mg-Zn-Y 二相合金と比較して非常に小さい. さらに, LPSO 単相合金では,平均相当ひずみの増加に伴い降伏 強さが単調に増加する傾向がある.

平均相当ひずみ一定の条件で,LPSO 単相合金の組織 に及ぼす押出加工時の到達温度の影響を調査した結果, 到達温度の低い条件で押出加工を施した試料の組織(図 11 (a))及び到達温度の高い条件で押出加工を施した試料 の組織(図 11 (b))ともに,光学顕微鏡観察では大きな 違いは観察されず,再結晶しないことがわかった.XRD による極点図でも,Max Peak Intensity は同程度であり差 異は確認されなかった.

以上のことから, LPSO 相は再結晶せずにキンク変形 して加工時にひずみを加えることでより強化されるとと もに,熱的に非常に安定であり,温度上昇に伴う組織変 化が小さいことがわかった.

#### 3.3 α-Mg 単相合金

図 12 にα-Mg 単相合金の機械的性質に及ぼす押出条件の影響を示す. α-Mg 相合金押出材の降伏強さは平均 流動速度の増加に伴って,単調に低下する. 平均相当ひ ずみ 2.3 (押出比 10) まで降伏強さは上昇するが,その 後,急激な強度低下に転じる. また,到達温度の上昇に 伴って単調に低下する.



図12 α-Mg 単相合金押出材の機械的性質に及ぼす 押出条件の影響



図13 α-Mg相合金押出材の組織 (a)低い到達温度, (b)高い到達温度

平均相当ひずみ一定の条件で, α-Mg 単相合金の組織 に及ぼす押出加工時の到達温度の影響を調査した結果, 到達温度の低い条件で押出加工を施した試料の組織は, せん断帯近傍からの微細粒帯や押出方向と平行に伸びる 微細粒帯が観察された. IPF マップより微細粒はランダ ムに配向し,未再結晶粒は底面 {001}近傍の面が試料表面 と平行に向いていた (図13 (a)).一方,到達温度の高い 条件で押出加工を施した試料の組織は,低到達温度材と 比較してα-Mg 相の結晶粒が粒成長し,全面が再結晶組 織を呈していた (図13 (b)).

# 4. 超高強度 LPS0 型 Mg-TM-Y 合金押出材

## 4.1 LPS0型 Mg<sub>96</sub>TM<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>合金の機械的性質

 $Mg_{96}Zn_2Y_2$ ,  $Mg_{96}Co_2Y_2$ ,  $Mg_{96}Ni_2Y_2$ ,  $Mg_{96}Cu_2Y_2$  合金 押出材の機械的性質を調査した結果,  $Mg_{96}Ni_2Y_2$  合金が もっとも優れた機械的性質を示すことがわかった<sup>17)</sup>. そ の降伏強さは 440 MPa で,伸びは 5%であった(図 14).  $Mg_{96}Co_2Y_2$  合金押出材の機械的性質が他の合金に比べて 低い理由として,LPSO 相の体積分率が小さかったため であると考えられる.以上のように,LPSO 型 Mg-TM-Y 合金では,TM が Ni の時に最も高い機械的特性が得られ ることがわかった.



#### 4.2 超高強度 LPS0 型 Mg-Ni-Y 合金

LPSO型 Mg<sub>96</sub>Zn<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>, Mg<sub>96</sub>Co<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>, Mg<sub>96</sub>Ni<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>, Mg<sub>96</sub>Cu<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> 合金押出材の中で, Mg<sub>96</sub>Ni<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> 合金押出材が最も優れた 機械的特性を有することがわかった.そこで, 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 15)<sup>17)</sup>.



図 15 高強度 LPSO 型 Mg-Ni-Y 合金の応力-ひずみ曲線

今回開発された合金によって,世界で初めて超々ジュ ラルミン並みの強度をマグネシウム合金で実現できたこ とは歴史的な快挙であるといえる<sup>17)</sup>.これは,超々ジュ ラルミンの3分の2の重さで,超々ジュラルミンの優れ た機械的特性が実現できることを意味しており,マグネ シウム合金の可能性が一気に広がったといえる.開発し た新合金は,溶解・鋳造・押出加工という金属材料では 極一般的な製造法で作製することができ,超々ジュラル ミンで不可欠な熱処理工程も不要であり,塑性加工に必 要な加工率も相当ひずみ量で 1~2 程度と弱い加工で十 分であり、生産性も高い.既に述べたように、LPSO 型 マグネシウム合金の機械的性質は合金組成や加工条件の みならず、製造方法にも依存する.鋳造材を塑性加工す る方法よりも切削チップを固化成形する方が高い強度が 得られ、最も優れた特性は急速凝固粉末を固化成形する 方法(急速凝固粉末冶金法)によって得られることから <sup>8)</sup>、これらの製造方法を LPSO 型 Mg-Ni-Y 合金に適用す れば、さらに高い強度が達成されるものと考えられる.

# 5. おわりに

海外の研究開発動向を見てみると,欧州,北米,オー ストラリア,中国,韓国等は、マグネシウムを戦略材料 に位置づけて、公的資金を注ぎ込んで研究開発を精力的 に進めている.特に北米では、2004年に Magnesium Vision 2020を策定しており、マグネシウムの自動車への使用量 が、車重に対して現在の0.3%から12.2%に達すると予測 して研究開発を進めている.また、中国は、中・米・加・ 豪、中・独、中・露などの国際共同研究を精力的に進め ている.このような状況で、LPSO型マグネシウム合金 の研究開発も世界的に活発化してきている.我が国も、 LPSO型マグネシウム合金を開発した国として、LPSO型 マグネシウム合金の研究を基礎と応用の両面で組織的に 進める必要がある.

輸送機器の省エネルギーや CO<sub>2</sub>排出抑制等の社会的要 請は,これから強まることはあっても弱まることは無く, より軽くて強い材料の開発は極めて重要である.材料開 発の歴史を振り返ると,画期的な材料が発見されるたび に技術革新が起こってきたことは明らかである.例えば, アルミニウムにおいて GP ゾーン析出強化現象が発見さ れたことによって,ジュラルミン,超ジュラルミン,超々 ジュラルミンなどの高強度アルミニウム合金が開発され, 技術や産業が大きく進展したことは歴史が証明している ところである.マグネシウムにおいても,LPSO 型合金 が契機となって技術革新が起こるものと期待される.今 後の進展に期待したい.

## 参考文献

- 日本マグネシウム協会編:マグネシウム技術便覧, カロス出版, (2000).
- 根本茂著:初歩から学ぶマグネシウム、工業調査会、 (2002).
- Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., 42 (2001), 1172.
- Y. Kawamura and S. Yoshimoto: Magnesium Technology 2005, (ed. H.I. Kaplan), TMS, 2005, 499-502.
- 5) M. Yamasaki, T. Anan, S. Yoshimoto, and Y. Kawamura: Scr. Mater., 53 (2005), 799.
- E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi and A. Inoue: Acta Mater., 50 (2002), 3845.
- 7) S. Yoshimoto, M. Yamasaki, Y. Kawamura: Mater. Trans., 47 (2006), 959.

- 8) 河村能人: 金属, 80 (7) (2010), 581.
- 9) 河村能人:未来材料,5(3)(2005),38.
- 10) 河村能人: アルトピア, 40 (2) (2010), 15.
- 11) 泉谷渉: ニッポンの素材力, 東洋経済新報社, (2009), 110.
- 12) H. Okouchi, Y. Seki, T. Sekigawa, H. Hira and Y. Kawamura: Mater. Sci. Forum, 638-642 (2009), 1476.
- 13) 大河内均,河村能人,平博仁:素形材,(11)(2007),10.
- 14) 河村能人,大河内均,関川貴洋, 関義和:金属, 80

(8) (2010), 623.

- 15) K. Hagihara, N. Yokotani Y. Umakoshi: Intermetallics, 18 (2010), 267.
- T. Morikawa, K. Kaneko, K. Higashida, D. Kinoshita, M. Takenaka Y. Kawamura: Mater. Trans., 49 (2008), 1294.
- 17) 河村能人, 渡邊康二, 山崎倫昭:日本金属学会 2010 年秋期大会講演概要, p.159.
- 河村能人,山崎倫昭:2010年日本金属学会2010年春 期大会講演概要, p.262.