

# LPSO 型マグネシウム合金の特徴と 今後の展望

河村 能人\*

## 1. はじめに

アルミニウム合金の GP ゾーン析出強化機構やニッケル基超耐熱合金の  $\gamma$ - $\gamma'$  整合析出強化機構が見出されたことによって、科学技術や産業が大きく進展してきたことは歴史が証明している。21世紀に入り、新しい高強度マグネシウム合金が日本で開発され、軽量構造材料分野にイノベーションをもたらすものとして基礎と応用の両面で注目されている<sup>(1)-(10)</sup>。開発された合金は、長周期積層構造(LPSO 構造)という新奇な原子配列構造を持つ相(LPSO 相)を強化相にしていることから、LPSO 型マグネシウム合金と呼ばれている。LPSO 型マグネシウム合金が注目される理由は、①軽量・高強度・高耐熱性・難燃性が同時に達成されているということ、②優れた材料特性が大型化しても再現できることが実証されたことによって社会実装化の可能性が高くなったということ、③LPSO 相が濃度変調と積層構造変調が同期した新奇な「シンクロ型 LPSO 構造」を持つということ、④LPSO 相が「キンク帯強化」という新しい概念の材料強化機構で強化されているということである。現在、LPSO 型マグネシウム合金の社会実装化を目指して、大型素材製造技術と応用製品の開発が進められており、さらに、LPSO 構造の学理構築を目指したオールジャパンの基礎研究が実施されている<sup>(9)(10)</sup>。本稿では、LPSO 型マグネシウム合金の開発経緯と特徴ならびに今後の展望について述べる。

## 2. LPSO 型マグネシウム合金の開発経緯

文部科学省の科学研究費補助金・特定領域研究「高性能マグネシウムの新展開」が1999年から4年間実施され<sup>(6)</sup>、「高強度非平衡マグネシウム合金の創製」というテーマで、高強度と高延性を併せ持つ急速凝固粉末冶金合金の開発が試みられた。基本的な2元系合金から急速凝固プロセスに適した合金成分の探査が行われた結果、2001年には、高圧ガスア

トマイズ法で作製した急速凝固粉末を押し固形成形することによって、610 MPa の引張降伏強さと5%の伸びを示す  $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2(\text{at}\%)$  合金が開発された<sup>(1)</sup>。その後、この合金が構造変調と濃度変調が同期した新規な LPSO 構造を持つことが明らかにされ<sup>(11)</sup>、この構造は「シンクロ型 LPSO 構造」と呼ばれるようになった<sup>(12)</sup>。また、シンクロ型 LPSO 構造には多形が存在することが明らかにされた<sup>(12)</sup>。

比較実験として鍛造材の押し加工や鍛造材の切削チップの押し固形成形が試みられた結果、鍛造材でも LPSO 相が形成されることや、鍛造押し材や切削チップ押し固形成材でも優れた機械的特性が得られることが明らかにされた<sup>(2)(3)</sup>。また、鍛造押し材の組織観察によって LPSO 相がキンク変形していることが見出され、「キンク帯強化」の最初の知見が得られた<sup>(4)</sup>。

さらに、Mg-M-RE(M: 金属元素, RE: 希土類元素)系合金の鍛造押し材を対象にした合金探査が系統的に実施され、LPSO 相を形成する合金系が数多く見出された<sup>(3)(5)(13)</sup>。特に、鍛造したままで押し加工する方法と鍛造材を773 K で均質化処理した後で押し加工する方法の両方で合金探査が行われた結果、LPSO 相が凝固時に晶出する合金系の他に、熱処理によって LPSO 相が固体状態から析出する合金系が見出されるとともに<sup>(4)(14)</sup>、熱処理によって LPSO 構造の積層周期が変化することが明らかにされた<sup>(4)</sup>。

その後、510 MPa の降伏強さと8%の伸びを示す Mg-Ni-Y 系鍛造押し合金<sup>(7)</sup>、優れた機械特性を保持しながら市販合金(AZ31)並みまで耐食性を高めた Mg-Zn-Y-Al-La 系鍛造押し合金<sup>(15)</sup>、超々ジュラルミンを凌駕する機械的特性と耐食性を有する Mg-Zn-Y-Al 系急速凝固粉末冶金合金などが開発された<sup>(5)</sup>。2012年には、LPSO 型マグネシウム合金が高い発火温度を有し、米連邦航空局(FAA)が策定中のマグネシウム燃焼試験<sup>(16)</sup>に合格したことが報告された<sup>(9)</sup>。

\* 熊本大学教授；先進マグネシウム国際研究センター(〒860-8555 熊本市中央区黒髪2丁目39-1)  
Material Characteristics and Future Perspective on LPSO-type Magnesium Alloys; Yoshihito Kawamura (Magnesium Research Center (MRC), Kumamoto University, Kumamoto)  
Keywords: long period stacking ordered structure, magnesium alloy, high strength, heat resistance, flame resistance, kinking, king band strengthening  
2014年12月9日受理[doi:10.2320/materia.54.44]

### 3. LPSO 型マグネシウム合金の特徴

#### (1) LPSO 型マグネシウム合金の合金系

LPSO 相は Mg-M-RE (M: Co, Ni, Cu, Zn, RE: Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) 系合金で形成されることが実験的に明らかになっている<sup>(6)-(10)</sup>。LPSO 型マグネシウム合金は、LPSO 相の生成の仕方によって、タイプ I とタイプ II に分類される<sup>(7)</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 元素が 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固体状態から析出するものであり、Mg-Zn-RE 系合金では RE 元素が Gd と Tb の場合である。LPSO 相を形成する M 元素と RE 元素の組合せは、図 1 のように、単体での結晶構造、原子半径、Mg への固溶限、混合エンタルピーに特徴があることが実験的に明らかになったが<sup>(6)(7)</sup>、LPSO 相の形成メカニズムは不明である。

#### (2) LPSO 型マグネシウム合金の組織と構造

LPSO 型マグネシウム合金は、LPSO 相と  $\alpha$ -Mg 相の二相合金であり、LPSO 相の割合は合金成分によって制御することが可能である<sup>(8)</sup>。約 26 vol% の LPSO 相を含む Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> 合金鋳造材の断面組織を図 2 に示す<sup>(3)</sup>。白い領域が LPSO 相で黒い領域が  $\alpha$ -Mg 相であり、LPSO 相が  $\alpha$ -Mg 相のセル界面にラメラ状に晶出している。

Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> 合金中で観察された 18R 型 LPSO 構造の HAADF-STEM 像(原子の重さでコントラストが付く走査透過電子顕微鏡像)を図 3 に示す<sup>(11)(12)</sup>。明るいコントラストで現れている 4 原子層が 6 周期ごとに存在しており、この 4 原子層に Mg 原子より重い Zn 原子と Y 原子が濃化するとともに、その中間に面状の格子欠陥である積層欠陥が存在している<sup>(12)</sup>。これまでに 10H, 14H, 18R, 24R という 4 種類のシンクロ型 LPSO 構造が見出されており、その特徴は溶質元素が濃化した 4 原子層が 5 周期(10H)、6 周期(18R)、

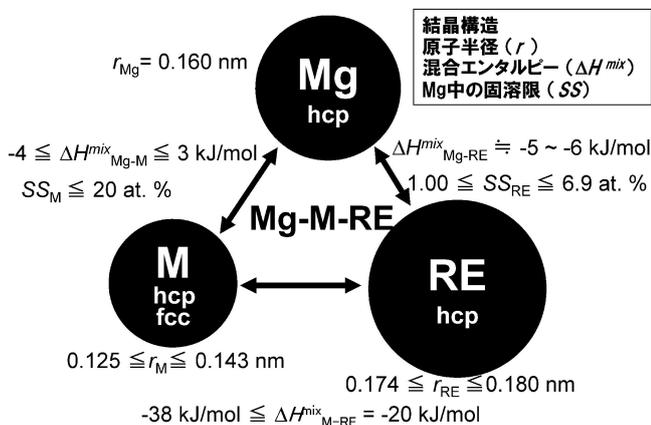


図 1 Mg-M-RE 系合金における LPSO 相の形成添加元素の特徴。

7 周期(14H)、8 周期(24R)毎に最密面に存在するというものである<sup>(12)</sup>。これらの濃度変調と積層構造変調が同期したシンクロ型 LPSO 構造は、LPSO 型マグネシウム合金で初めて見出されたものである<sup>(12)</sup>。最近では、この溶質元素が濃化した 4 原子層が L1<sub>2</sub> 型構造のクラスターで構成されていることが明らかにされている<sup>(17)</sup>。

#### (3) LPSO 型マグネシウム合金の機械的特性と強化機構

LPSO 型マグネシウム合金は、図 4 の応力-歪曲線に示すように、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延性を保持しながら機械的特性が著しく向上する<sup>(3)</sup>。この塑性加工による機械的強度の向上は、 $\alpha$ -Mg 相の動的再結晶による結晶粒微細化の他に、

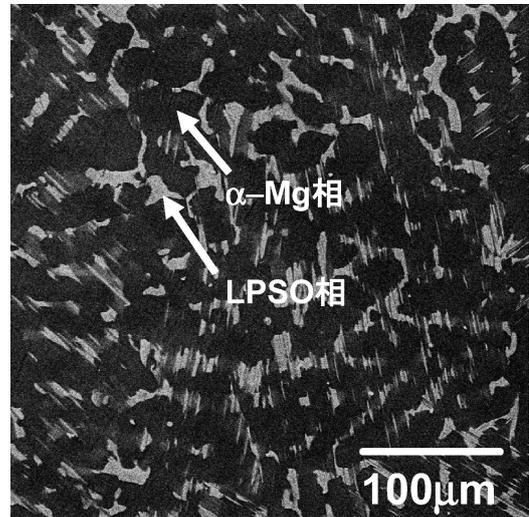


図 2 LPSO 型 Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> 合金鋳造材の断面 SEM 写真。

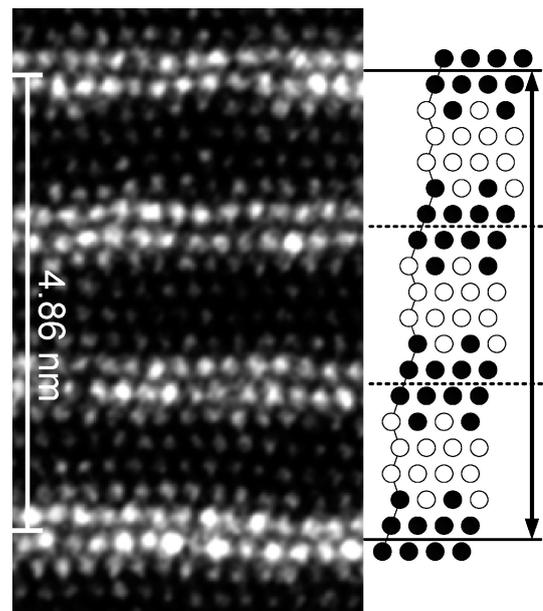


図 3 シンクロ型 LPSO 構造(18R)の HAADF-STEM 写真。

LPSO 相のキンク帯強化が寄与している(4)。

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(3)。図5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で高い強度が得られ、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(3)。これらのLPSO 型マグネシウム合金の比降伏強さ(単位重量当たりの降伏強さ)は、既存の高強度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。最近では、鋳造材を押し出し加工したLPSO 型  $Mg_{93.5}Ni_3Y_{3.5}$  合金が510 MPa以上の降伏強さと8%以上の伸びを示すことが報告されている(7)。LPSO 型マグネシウム合金の473 Kにおける比降伏強さは、図6に示すように、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く(3)。

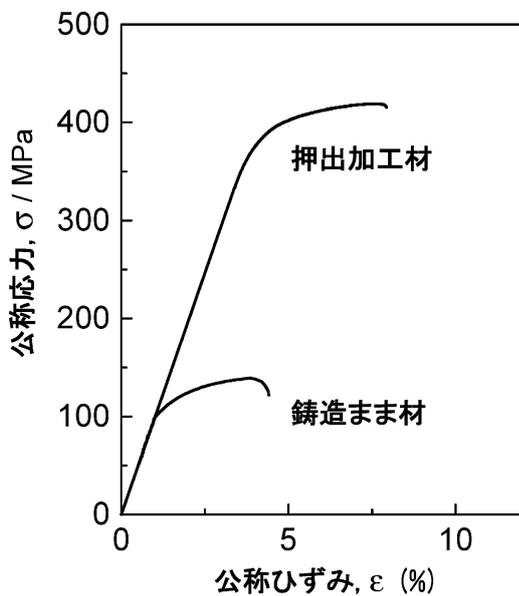


図4 鋳造ままと熱間押し出し加工したLPSO 型  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金の応力-歪曲線。

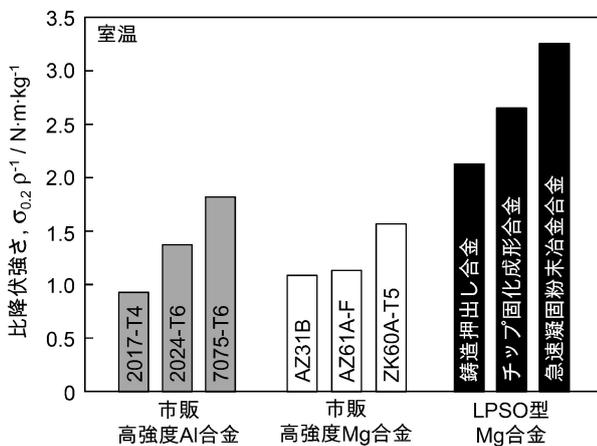


図5 LPSO 型  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金の室温における比降伏強さ。

573 K までは熱的に安定である。LPSO 型マグネシウム合金が耐熱合金と言われる所以がここにある(7)。急速凝固粉末冶金法によってLPSO 型マグネシウム合金の機械的特性は大幅に向上する(1)(3)。急速凝固粉末冶金法で作製したLPSO 型  $Mg_{96.7}Zn_{0.85}Y_2Al_{0.45}$  合金の材料特性を高強度アルミニウム合金の代表格である超々ジュラルミン(7075-T6)と比較して表1に示す(5)。LPSO 型急速凝固粉末冶金  $Mg_{96.7}Zn_{0.85}Y_2Al_{0.45}$  合金の降伏強さと伸びはそれぞれ533 MPaと10.6%である。また、その疲労強度は325 MPa( $10^7$ サイクル)にのぼり、超々ジュラルミンの275 MPaよりも高い値を示す。さらに、等方性が高い材料特性を示すとともに高速超塑性という優れた成形加工性が発現することも急速凝固粉末冶金合金ならではの特徴である(1)(5)。

LPSO 型マグネシウム合金の強化相であるLPSO 相の力学的特徴は、①双晶変形が生じずにキンク変形するということと(18)、②キンク変形によって一旦キンク帯が形成されると唯一の変形モードである底面すべりが抑制されるために機械的強さの劇的な向上がもたらされるということである(図7)(7)。キンク変形とは異方性の強い層状物質に見られる挫屈形態であり、Cd 単結晶やZn 単結晶等のhcp 金属の圧

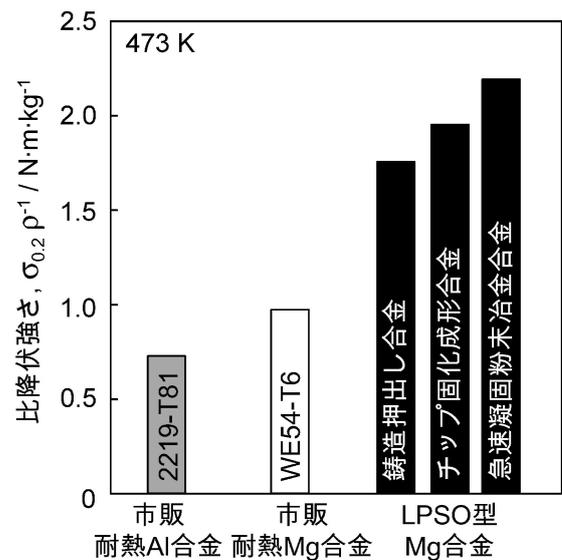


図6 LPSO 型  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金の473 Kにおける比降伏強さ。

表1 LPSO 型急速凝固粉末冶金マグネシウム合金と超々ジュラルミンの性能比較。

|                 | LPSO 型急速凝固粉末冶金 $Mg_{96.7}Zn_{0.85}Y_2Al_{0.45}$ 合金 | 超々ジュラルミン 7075-T6       |
|-----------------|--|------------------------|
| 比重              | 1.85 g/cm <sup>3</sup>                             | 2.75 g/cm <sup>3</sup> |
| 降伏強さ(0.2%耐力)    | 533 MPa  | 505 MPa                |
| 伸び              | 10.6%  | 11%                    |
| 疲労強度( $10^7$ 回) | 325 MPa  | 275 MPa                |
| 腐食速度            | 0.16 mm/year                                       | 275 mm/year            |

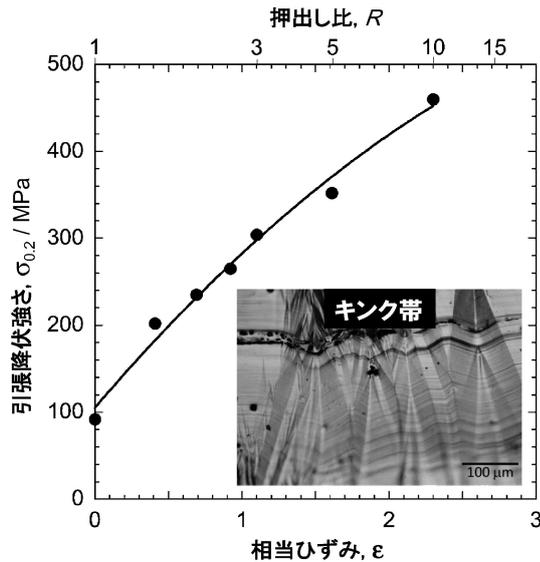


図7 LPSO相の降伏強さの加工率依存性とキンク帯。

縮変形時に発生することは、1940年代に Orowan<sup>(19)</sup>や Hess and Barrett<sup>(20)</sup>によって見出されたが、キンク変形によって強化されるという工学的に極めて有用な現象が見つかったのは LPSO 型マグネシウム合金が初めてである。金属材料の強化法として、固溶強化、析出強化、結晶粒微細化強化、加工強化、複合強化が一般的に知られているが、「キンク帯強化」は第六番目の新しい材料強化法であると言える。

#### (4) LPSO 型マグネシウム合金の耐食性と難燃性

LPSO 型マグネシウム合金は、 $\alpha$ -Mg 相と LPSO 相との間でガルバニック腐食が生じ易いので、その耐食性はあまり良くない。しかし、Al と La を複合微量添加すると生成被膜の膜質が改善されて耐食性が向上することが明らかにされ、優れた機械的特性や耐熱性を保持しながら市販合金(AZ31)並みの耐食性を持つ  $Mg_{96.65}Zn_1Y_2Al_{0.25}La_{0.1}$  合金が開発された<sup>(15)</sup>。また、LPSO 型マグネシウム合金の耐食性は凝固時の冷却速度が高くなるに伴い著しく向上し、急速凝固粉末冶金合金の耐食性は casting 材に比べて10倍以上に向上する<sup>(21)</sup>。Zn 添加量の最適化、Al の微量添加、Fe 等の不純物濃度の低減によって、図8に示すように、超々ジュラルミンの約2倍の耐食性を持つ LPSO 型急速凝固粉末冶金  $Mg_{96.7}Zn_{0.85}Y_2Al_{0.45}$  合金が開発された<sup>(5)</sup>。この結果はマグネシウム合金が腐食し易いという従来の概念を覆すものである。

LPSO 型マグネシウム合金は発火温度を高める効果がある Y 等の RE 元素を 2 at% 以上含んでいるので、図9に示すように、その発火温度は約1,050~1,210 K であり、Ca や CaO あるいは RE 元素を市販合金に微量添加した難燃性のマグネシウム合金よりも高い<sup>(9)</sup>。優れた機械的特性と耐熱性を持ちながら難燃性を併せ持っていることに LPSO 型マグネシウム合金の革新性がある。これまで、マグネシウム合金は燃え易いという理由で民間航空機への使用が禁止されてきたが、米連邦航空局(FAA)は、マグネシウム使用禁止令を解除す

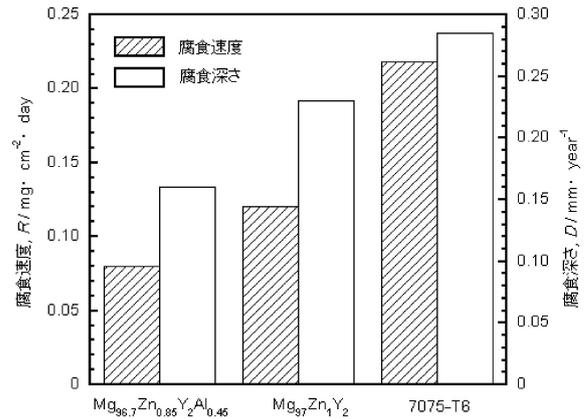


図8 LPSO 型急速凝固粉末冶金マグネシウム合金の耐食性(塩水噴霧試験)。

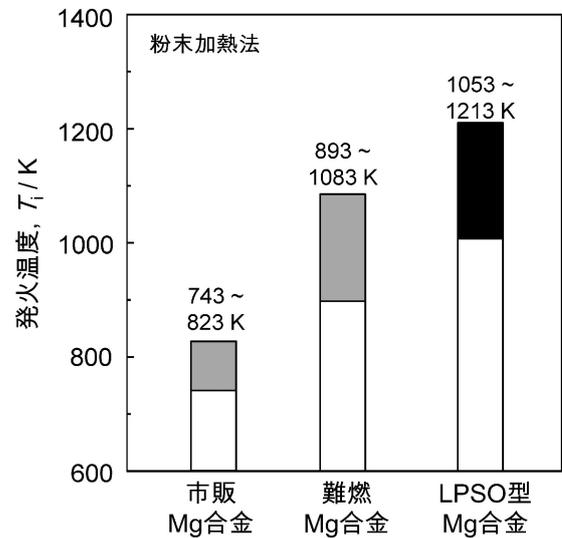


図9 LPSO 型マグネシウム合金の発火温度。

るためにマグネシウム燃焼試験法を策定している<sup>(16)</sup>。LPSO 型マグネシウム合金は、このマグネシウム燃焼試験をクリアしたことから、次世代の航空機用構造材料として注目されている<sup>(9)</sup>。

## 4. 今後の展望

### (1) 異分野融合研究によるシンクロ型 LPSO 構造の基礎研究

シンクロ型 LPSO 構造の学理を構築することを目的に、文部科学省・科学研究費補助事業の学術領域研究「シンクロ型 LPSO 構造の材料科学一次世代軽量化構造材料への新展開」が2011年度から実施されている<sup>(9)(10)</sup>。本領域研究では、我が国が主導してこの構造に関する新たな材料科学の学術領域を打ち立てることにより、我が国で開発された LPSO 型マグネシウム合金のみならず、次世代軽量化構造材料への革新的展開に繋げることを目指している。本領域研究で

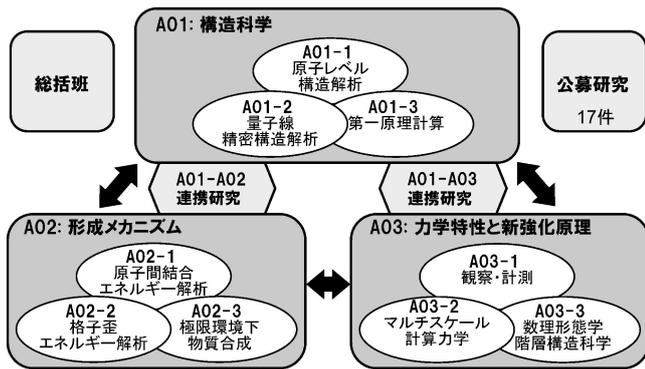


図10 シンクロ型LPSO構造に関する新学術領域研究の体制と研究内容。

は、図10に示すように、シンクロ型LPSO構造の構造科学、形成メカニズム、力学特性と新強化原理の確立を担当する3つの班を設け、9グループの計画研究と17件の公募研究により研究を推進している。全国23研究機関から58名の研究者が参画している。本領域研究の特徴は、①材料工学、物理学、機械工学の知的・技術的資源を結集して、最先端の実験手法と計算科学を用いた異分野融合研究を推進している点と、②J-PARCやSPring-8等の大規模な全国共同利用施設を活用した精密構造解析の「その場実験」をコアにした連携研究を推進している点である。

## (2) 産学官連携によるLPSO型マグネシウム合金の実用化研究

### (a) 鋳造塑性加工材の製造技術開発

経済産業省の地域新生コンソーシアム事業「革新的高強度マグネシウム合金製造技術の開発」(2004・2005年度)によって、LPSO型マグネシウム合金を大型化しても研究室レベルの小型試料で得られた材料特性を再現できることが実証されるとともに、大型素材製造における技術課題が抽出された<sup>6)</sup>。その後、2006年12月から5年間、大型のLPSO型鋳造塑性加工合金を製造するための製造基盤技術の確立を目指して、科学技術振興機構(JST)の地域結集型研究開発プログラム(CREATE)「次世代耐熱マグネシウム合金の基盤技術開発」プロジェクトが実施された<sup>7)</sup><sup>8)</sup>。このプロジェクトには、13社、2公設試、8大学から総勢60名の研究者や技術者が参画していた。実用サイズ( $\phi 177$  mm)で高品質の鋳造ビレットが作製できるようになり、その鋳造ビレットの押し出し加工によって $\phi 22 \sim 55$  mmの丸棒材、管材、厚板材が、また押し出し加工した厚板材の圧延によって幅50~150 mmの薄板材が作製できるまでに技術開発が進んだ。現在、LPSO型鋳造塑性加工合金の鍛造、圧延、切削、接合、表面処理等の素材加工技術の開発と並行して、大型素材の量産実証試験が産業界を中心に進められている。

### (b) 急速凝固粉末冶金材の製造技術開発

経済産業省の「次世代航空機用構造部材創製・加工技術開発」プロジェクトの一環として「次世代マグネシウム粉末合

金部材の開発」プロジェクトが2003~2007年度に実施され<sup>5)</sup>、LPSO型急速凝固粉末冶金合金を大型化( $\phi 18$  mmの丸棒材や $W30$  mm $\times$ 4 mmの板材)しても研究室レベルの小型試料で得られた材料特性を再現できることが実証されるとともに、従来の高圧ガスアトマイズ法に比べて安全性の点で優れている単ロール式液体急冷法を用いた製造技術が開発された<sup>5)</sup><sup>22)</sup>。2014年から、内閣府の戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)の「航空機実装化を目指した超急冷マグネシウム合金の製造基盤技術開発」プロジェクトによって、LPSO型急速凝固粉末冶金合金の連続一貫量産システムを構築するための要素技術開発が開始されている。

### (c) 応用製品開発

LPSO型マグネシウム合金の応用製品の開発は、軽量化の要求が高い輸送機器分野、工作機械分野、情報電子分野、医療福祉器具分野などで進められている。鋳造塑性加工合金については、大型押出加工材や鍛造加工材の試作品を応用製品メーカーに提供して、自動車用エンジン部品、自動二輪部品、工作機械部品、医療部品等の開発が進められており、商品化第一号として、締結用ネジが2014年から市販されている<sup>9)</sup>。一方、急速凝固粉末冶金合金は、多くの分野で注目されているが、FAAの燃焼試験をクリアするとともに、超々ジュラルミンを凌駕する機械的強度、疲労強度、耐食性を持つことから、特に航空機分野への応用が期待されている<sup>9)</sup><sup>10)</sup>。経済産業省の航空機プロジェクトとしてLPSO型急速凝固粉末冶金合金の航空機適用化技術開発が2013年度から実施されており、米国最大手の航空機メーカーであるボーイングとの共同研究も2014年から始まっている。

## 5. おわりに

LPSO型マグネシウム合金の開発によって、アルミニウム合金に対して優位性があるマグネシウム合金が実現できたことから、マグネシウムの新しい時代が到来するものと言える。特に、航空機分野でマグネシウム合金の使用が解禁されることから、本格的なマグネシウム新時代が到来するものと言える。新材料開発によるイノベーションは、新材料が社会実装化されることによって初めて実現可能となる。一般的に新材料の社会実装化には20~30年かかると言われている。LPSO型マグネシウム合金の開発はちょうど折り返し地点を通過したところであり、その社会実装化を実現するためには、「死の谷」を乗り越えなければならない。今後は、LPSO型マグネシウム合金によるイノベーションを目指して、産学官連携による実用化研究を推進する必要がある。また、LPSO型マグネシウム合金が日本発の新材料として世界的な評価を得るためには、実用化研究とともに学理構築を目指した基礎研究も日本主導で進める必要がある。

## 略 号

LPSO: long period stacking ordered structure, 長周期積層

構造

HAADF-STEM: high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, 高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡法

hcp: hexagonal closed packed structure, 最密六方構造

fcc: face-centered cubic structure, 面心立方構造

FAA: federal aviation administration, 米連邦航空局

文 献

(1) Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans.*, **42**(2001), 1172–1176.

(2) Y. Kawamura, S. Yoshimoto and M. Yamasaki: *Proceedings of PM2004*, Shrewsbury, UK: EPMA, (2004), 449–454.

(3) Y. Kawamura and S. Yoshimoto: *Magnesium Technology 2005*, ed. H. I. Kaplan, TMS, (2005), 499–502.

(4) S. Yoshimoto, M. Yamasaki and Y. Kawamura: *Mater. Trans.*, **47**(2006), 959–965.

(5) 河村能人, 大河内均, 関川貴洋, 関 義和: *金属*, **80**(8)(2010), 623–630.

(6) 河村能人: *未来材料*, **5**(2005), 38–45.

(7) 河村能人: *金属*, **80**(2010), 581–588.

(8) 河村能人: *工業材料*, **59**(2011), 29–35.

(9) 河村能人: *素形材*, **55**(2014), 32–38.

(10) 河村能人: *學術の動向*, **19**(2014), 36–43.

(11) E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi and A. Inoue: *Acta Mater.*, **50**(2002), 3845–3857.

(12) E. Abe, A. Ono, T. Itoi, M. Yamasaki and Y. Kawamura:

*Philos. Mag. Lett.*, **91**(2011), 690–696.

(13) Y. Kawamura, T. Kasahara, S. Izumi and M. Yamasaki: *Scr. Mater.*, **55**(2006), 453–456.

(14) M. Yamasaki, T. Anan, S. Yoshimoto and Y. Kawamura: *Scr. Mater.*, **53**(2005), 799–803.

(15) S. Izumi, M. Yamasaki and Y. Kawamura: *Mater. Sci. Forum*, **654–656**(2010), 767–770.

(16) T. Marker: *Fire Tests January 2013 Final Report*. pdf, FAA, (2013).

(17) D. Egusa and E. Abe: *Acta Mater.*, **60**(2012), 166–178.

(18) K. Hagihara, N. Yokotani and Y. Umakoshi: *Intermetallics*, **18**(2010), 267–276.

(19) E. Orowan: *Nature*, **149**(1942), 643–644.

(20) J. B. Hess and C. S. Barrett: *Metals Trans.*, **185**(1949), 599–606.

(21) S. Izumi, M. Yamasaki and Y. Kawamura: *Corrosion Science*, **51**(2009), 395–402.

(22) H. Okouchi, Y. Seki, T. Sekigawa, H. Hira and Y. Kawamura: *Mater. Sci. Forum*, **638–642**(2010), 1476–1481.



河村能人

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1985年 3 月 名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了

1993年 3 月 東北大学大学院工学研究科博士課程終了  
 1993年 4 月—東北大学金属材料研究所助手・助教授  
 2000年 4 月—熊本大学助教授・教授  
 2011年12月—現職

専門分野：非平衡物質工学，軽金属材料  
 ©高強度マグネシウム合金の合金設計とプロセス設計に  
 従事。LPSO型マグネシウム合金の基礎研究と実用化研究を中心に活動中。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★