

次世代高強度マグネシウム合金の開発

Development of a New High-Strength Magnesium Alloy

尾崎智道	技術開発本部基盤技術研究所材料研究部
鎌土重晴	長岡技術科学大学機械系 教授
黒木康徳	技術開発本部生産技術センター溶接技術部 部長 博士(工学)
田中徹	株式会社 IHI テクノソリューションズ 技術開発センター 工学博士
伊牟田守	財団法人素形材センター 次世代材料技術室航空機材料技術部 部長

Mg (マグネシウム) 合金は実用金属材料中で最も比重が小さく、軽量金属材料として注目を集めているが、強度、耐食性が低いため、これまでは適用範囲が限られていた。本稿では、Mg の機械的特性に及ぼす Gd (ガドリニウム) などの希土類元素や亜鉛の複合添加の影響を系統的に調査することによって、 casting材で 350 ~ 400 MPa 程度の高い強度を示し、さらに、実用 Al (アルミニウム) 合金を上回る高い耐熱性、耐食性をもつ合金の開発に成功した。加えて汎用の castingプロセスによって複雑形状部材の製造が可能であることを確認した。

Magnesium alloys have been the subject of interest as they are lightweight metal materials. However, there has been limited application of these alloys since the mechanical properties and corrosion resistance of conventional magnesium alloys are insufficient. In this research, the effects of the addition of rare earth elements and Zinc on the mechanical properties of magnesium alloys were investigated, and a high-strength magnesium alloy that also has superior heat and corrosion resistance was developed. Additionally, the casting of the alloy into a complex shape was successfully achieved.

1. 緒言

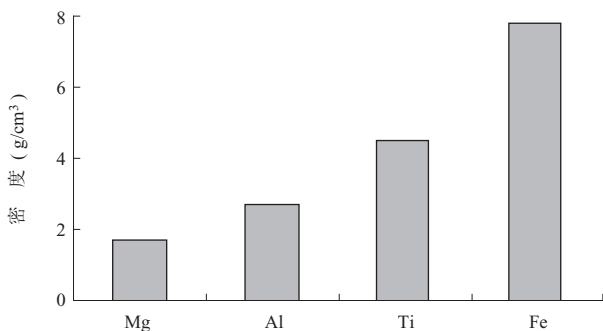
地球温暖化問題や原油価格高騰などの影響のため、輸送機器の環境負荷低減、高効率化が強く求められている。そのなかで、軽量材料などの適用による機器の軽量化は燃費向上に大きな効果がある。Mg (マグネシウム) は第 1 図に示すとおり、密度が Fe (鉄) の約 1/4、Al (アルミニウム) の 2/3 と実用金属材料のなかで最も軽量である。さらに、比剛性、比強度に優れるだけでなく、リサイクル性などに優れているため、軽量材料として有望である。しかし、既存の Mg 合金は機械的特性や耐食性が不十分であったため、特殊な例を除いて航空機や自動車の構造用

部材として用いられることは少なかった。

近年、自動車などへの適用を目的として Mg 合金の高強度化を目指した合金開発が盛んに行われており、希土類元素を添加した Mg-Gd-Y (Gd: ガドリニウム, Y: イットリウム) 合金において 340 MPa を超える高強度が達成⁽¹⁾されている。さらに、Y および Zn (亜鉛) の複合添加による積層欠陥や長周期積層構造 (以下、LPSO 相: Long Period Stacking Ordered Phase) と呼ばれる特有の原子配列をもつ組織の導入を活かした機械的特性の向上が実現される^{(2), (3)}など、Mg 合金の特性を飛躍的に向上させた例が報告されるようになった。

このような背景をもとに、筆者らは 2003 年度から 2007 年度にかけて経済産業省の次世代航空機用構造部材創製・加工技術開発における次世代マグネシウム合金構造部材創製・加工技術開発に参加し、Mg 合金の航空機構造部材への適用を目的として、高強度かつ高耐食性をもつ Mg 合金の開発を行い、機械的特性の評価や部材試作を実施した。

本稿では、これまで開発した合金の強度特性、耐食性について報告するとともに、試験 castingによる複雑構造部材の試作結果を報告する。



第 1 図 マグネシウム、アルミニウム、チタン、鉄の密度
Fig. 1 Density of pure magnesium, aluminum, titanium, and iron

2. 試験方法

特性評価用の試料は大気溶解で作製した。溶解用の素材として、純 Mg, 純 Zn を用い、Gd, Y, Zr (ジルコニウム) を添加する場合には所定の濃度に調整した Mg-Gd, Mg-Y, Mg-Zr の母合金を使用した。Mg 合金は熔融状態では活性が高いため、防燃効果のある六フッ化硫黄に二酸化炭素もしくはアルゴンを混合したガスを熔融金属の表面に吹き掛けながら溶解し、金属製鑄型に鑄造して評価用の試料とした。試料は所定の大きさに切り出した後、熱処理を施した。

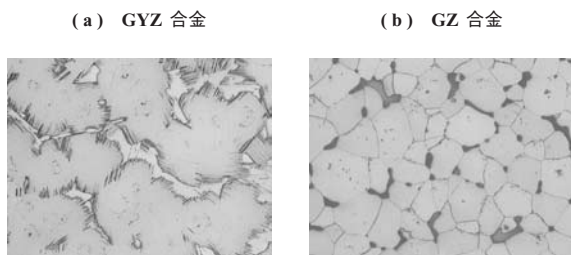
作製した試料については、光学顕微鏡、TEM (透過型電子顕微鏡) を用いて材料組織の観察を行った。機械的特性評価には、引張試験、回転曲げ疲労試験を、耐食性の評価には、塩水噴霧試験を行った。さらに、複雑形状部材の試作のため、低圧鑄造による箱型試験体の試作を行った。

3. 試験結果

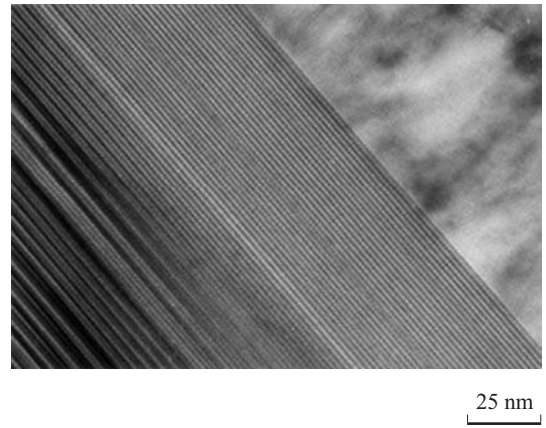
3.1 開発合金の材料組織

これまでに開発した合金の材料組織の代表例を第 2 図に示す。Gd と Y および Zn を添加した GYZ 合金 (第 2 図 - (a)) と Gd と Zn を添加した GZ 合金 (第 2 図 - (b)) に熱処理後の光学顕微鏡組織を示す。GYZ, GZ 合金はいずれも結晶粒界上に化合物が認められる。GYZ 合金の化合物はやや矩形のもの、結晶粒内部に層状に伸びる組織が併せて観察される。一方で、GZ 合金の結晶粒界上に認められる化合物は丸みを帯びた形状を示している。これらの化合物相の構造をより詳細に調査するため、TEM による観察を行った。

第 3 図に GYZ 合金の粒界化合物部の TEM 組織を示す。第 3 図に示す左上から右下に層状に観察される領域が GYZ 合金の粒界部の化合物である。ここには示さないが格子像の検討から、この層状の領域は各添加元素が長周期で規則的に配列した LPSO 構造をもっていることが分



第 2 図 開発合金の溶体化処理後の材料組織
Fig. 2 Microstructures of developed alloys after treatment with solution



第 3 図 GYZ 合金の粒界化合物部の TEM 組織
Fig. 3 TEM observations of compound phase at grain boundary of GYZ alloy

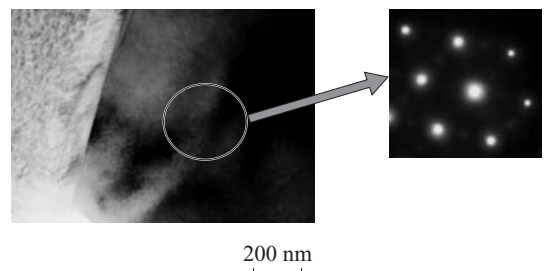
かった。

第 4 図に GZ 合金の結晶粒界にある化合物の TEM 組織を示す。第 4 図に示す TEM 組織中で黒いコントラストで見られる領域が化合物である。GZ 合金には GYZ 合金に観察されたような特徴的な周期配列は見られず、面心立方構造をもつ金属間化合物であった。

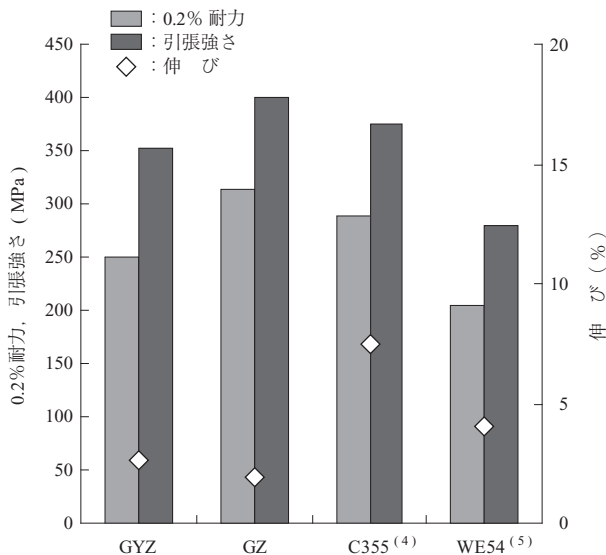
3.2 開発合金の機械的特性

GYZ 合金, GZ 合金の引張試験の結果を第 5 図に示す。比較として、既存 Mg 合金中で最も高強度な合金である WE54、汎用的な高力 Al 合金である C355 の引張特性を示している。開発合金はいずれも高強度 Mg 合金である WE54 の引張特性を上回り、特に GZ 合金では C355 を上回る 400 MPa 程度の引張特性を示した。これは鑄造合金としては世界最高レベルの強度である。開発合金の破断伸びにおいて、GYZ 合金が GZ 合金よりやや高い値を示した。これは前述した粒界部の組織の違いによるものと考えられる。GYZ 合金は粒界部に比較的変形能が高い LPSO 相をもっているため、GZ 合金より高い延性を示したと考えられる。

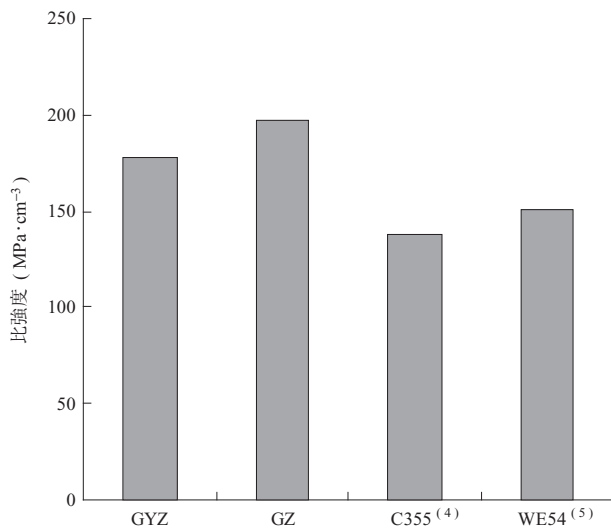
第 6 図に各材料の比強度を示す。既存 Mg 合金である



第 4 図 GZ 合金の粒界化合物部の TEM 組織
Fig. 4 TEM observations of compound phase at grain boundary of GZ alloy



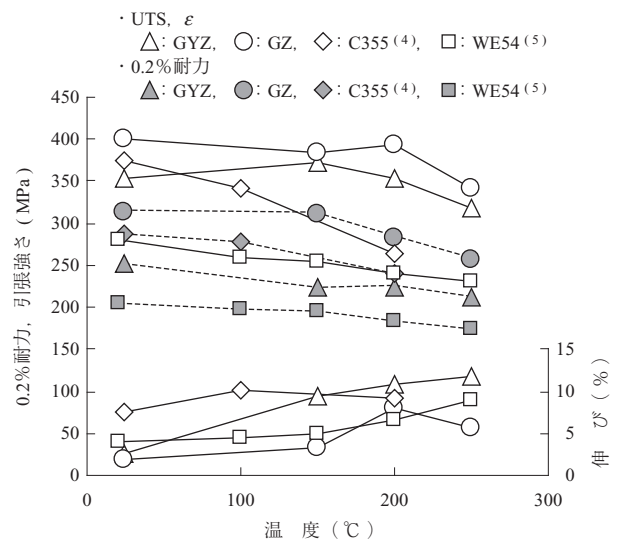
第5図 開発合金の引張特性
Fig. 5 Tensile properties of developed alloys



第6図 開発合金の比強度
Fig. 6 Specific strength of developed alloys

WE54はC355の比強度を上回っているが、開発合金はさらに高い比強度を示し、GZ合金ではC355の1.3倍以上、汎用的なチタン合金の比強度（Ti-6Al-4V材で215 MPa·cm⁻³程度）に迫る比強度をもっており、軽量材料として非常に有望である。

第7図に各合金の引張特性の温度依存性を示す。C355は200℃では著しく強度低下するのに対し、開発合金はいずれも200℃まで強度低下せず、高い強度レベルを発揮する。開発合金は200℃程度の温度下での引張特性はC355を上回っており、回転体など高温で用いられる部材に対しては、軽量性だけでなく耐熱性の面からも有利であるといえる。開発合金が高い強度と耐熱性を示す理由として、時効析出物の影響が挙げられる。一般的にMg合金やAl

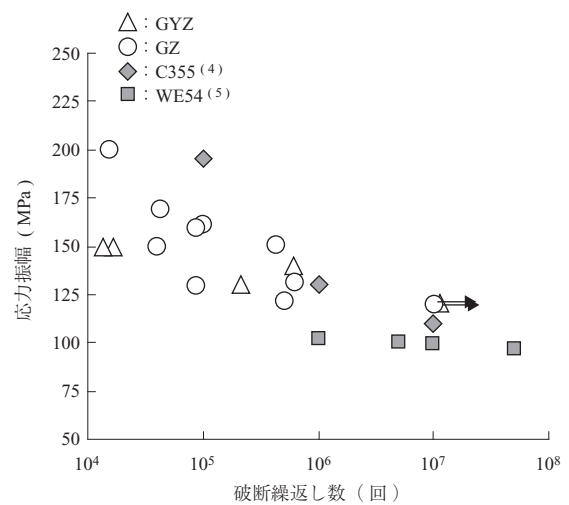


(注) UTS: 引張強さ
ε: 伸び

第7図 開発合金の引張特性の温度依存性
Fig. 7 Tensile properties of developed alloy at elevated temperatures

合金は時効処理と呼ばれる比較的低温（200℃程度）での熱処理によって、大幅に硬度および強度が向上する。開発合金の場合、希土類元素とMgが時効処理によって微細な析出物となって組織中に多量に分散するため、高い強度を示したと考えられる。さらに、この析出物が200℃程度まで安定に存在するため、Al合金を上回る高い耐熱性を示したと考えられる。

第8図に開発合金とC355、WE54の回転曲げ疲労特性を示す。開発合金はWE54より全般的に高い疲労特性を示す。また、C355と比較した場合、10⁶~10⁷回程度の高サイクル領域では同程度の疲労特性を示す。これらの



(注) →: 未破断

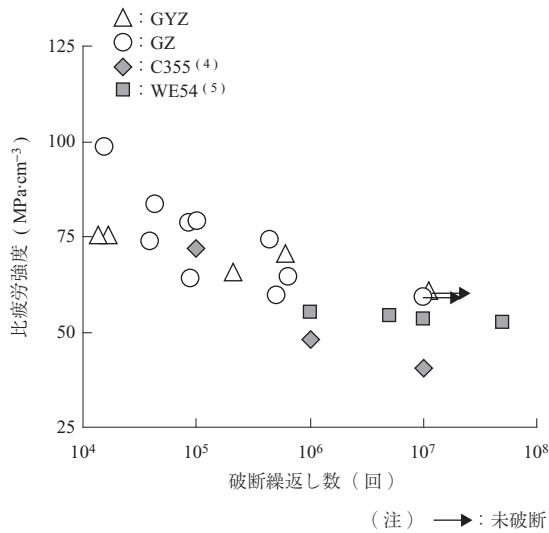
第8図 開発合金の回転曲げ疲労特性
Fig. 8 Fatigue properties of developed alloy during rotating bending fatigue test

疲労特性を密度で除し比疲労強度に変換したグラフを第9図に示す。開発合金の比疲労強度特性は C355 より高く、高サイクル側ではその差が大きくなり、特に 10^7 サイクル程度では C355 の 1.3 倍を超える特性となる。WE54 も全般的に C355 より高い比疲労強度を示すが、開発合金の方が高い。以上から、開発合金は既存 Mg 合金、Al 合金を上回る高い疲労特性をもっていると判断される。

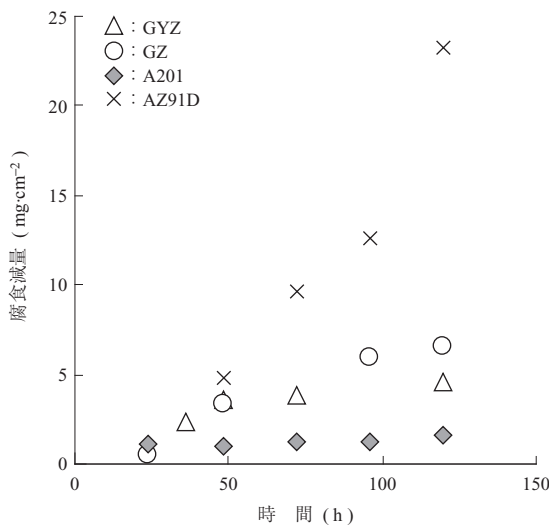
3.3 開発合金の耐食性

開発合金の耐食性を評価するため、塩水噴霧試験を実施した。試験は JIS Z 2371:2000 に準拠する条件で実施した。比較材として、高力 Al 合金である A201 合金と汎用 Mg 合金である AZ91D を用いた。

第10図に脱錆処理後の腐食減量を示す。AZ91D は試験時間とともに大幅に腐食減量が増大している。一方で、



第9図 開発合金の比疲労強度
Fig. 9 Specific fatigue strength of developed alloy



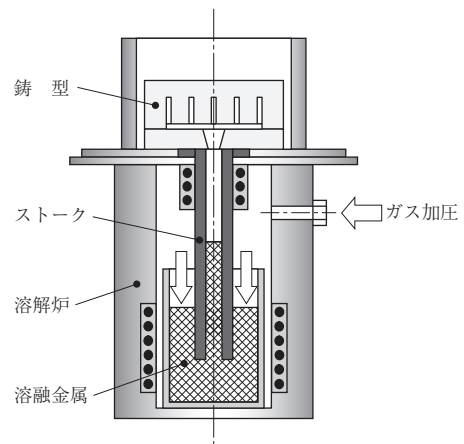
第10図 開発合金の塩水噴霧試験結果
Fig. 10 Results of salt spray test

開発合金は試験時間とともに腐食減量が増大する傾向は見られるが、その程度は AZ91D と比較すると著しく少ない。A201 と比較すると若干腐食減量が大きくなっているものの、良好な耐食性をもつといえる。良好な耐食性を示す理由として、開発合金に添加している希土類元素の影響が挙げられる。開発合金表面に生成される酸化膜が、希土類元素を含むことでより緻密に生成され、良好な耐食性を示したと考えられる。

3.4 開発合金による部材試作

開発合金の製造性を確認するため、薄肉で複雑形状もつ箱型模擬材の試作を行った。模擬材は $150 \times 250 \times 40$ mm で、リブをもち、最小肉厚 1.5 mm となっている。試作に際しては GZ 合金を用い、大型の低圧鋳造によって鋳造を行った。溶解法は前項で示した方法と同様とした。低圧鋳造法とはガス加圧を用いた鋳造法で、商業的に確立されている。

第11図に構造概要を示す。密閉チャンバ内を Ar (アルゴン) ガスなどで加圧し、ストークと呼ばれる中空パイプを解して溶融金属を鋳型内に充てんする手法である。メリットとして、溶融金属の流入速度をコントロールできるため、鋳型内部での溶融金属の乱流の発生を抑制し、欠陥の少ない品物を作ることができる点が挙げられる。低圧鋳造によって作製した箱型模擬材の外観および蛍光浸透探傷による表面検査結果を第12図に示す。GZ 合金は Gd を含むことから、溶融金属表面に強固な酸化膜を形成してやや流動性が悪くなり、薄肉部では溶融金属が十分に充てんされずに凝固してしまうことが懸念された。しかし、リブの薄肉部でも欠肉なく充てんされ、また、表面欠陥も非常に少ない良好な鋳造品が作製できた。



第11図 低圧鋳造法の概略図
Fig. 11 Schematic of low pressure casting

(a) 試作品外観



(b) 蛍光浸透探傷検査結果



(注) PT : Penetrant Testing

第 12 図 箱型模擬材の試作品外観と蛍光浸透探傷検査結果
Fig. 12 Photos of casting sample and of PT image

以上の結果、開発合金は薄肉複雑形状部材でも作製可能であり、製造性も十分であることが確認された。また、本模擬材から切り出した試験片を用いて、機械的特性と耐食性を評価した結果、部材においても高い機械的特性および耐熱性、耐食性を具備していることが確認された。

4. 結 言

マグネシウムに Gd, Y などの希土類元素および Zn を複合添加した合金を開発し、下記の成果が得られた。

- (1) 開発合金において、高い強度特性が得られ、特に GZ 合金においては 400 MPa 程度と、高力 Al 合金である C355 を上回る特性を示した。さらに、開発合金は 200℃程度まで強度低下せず、C355 を上回る耐熱性が確認された。
- (2) 回転曲げ疲労試験を行い、開発合金は C355 と同程度の疲労特性であることが確認された。比疲労強度で比較した場合には、 10^7 回における値は C355 の 1.3 倍以上であった。
- (3) 塩水噴霧試験を行った結果、開発合金は既存 Mg 合金である AZ91D より大幅に腐食減量が少なく、良好な耐食性をもつことが確認された。
- (4) GZ 合金を用い、薄肉リブをもつ箱型模擬材の試作を行った。低圧鋳造によって試験鋳造を行った結

果、欠肉や表面欠陥の少ない良好な鋳造品を作製することができた。

— 謝 辞 —

本研究は、経済産業省「民間航空機基盤技術プログラム」のうち、中核的要素技術研究として位置付けられた「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 1 テーマである「次世代マグネシウム合金部材開発」の一環として、財団法人素形材センター（旧 RIMCOF）との契約に基づき実施したものである。関係各位にここに記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- (1) I. A. Anyanwu, S. Kamado and Y. Kojima : Aging Characteristics and High Temperature Tnsile Properties of Mg-Gd-Y-Zr Alloys Materials Transactions Vol. 42 No. 7 (2005. 9) pp. 1 206 - 1 211
- (2) E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi and A. Inoue : Long-period ordered structure in a high-strength nanocrystalline Mg-1 at% Zn-2 at% Y alloy studied by atomic-resolution Z-contrast STEM Acta Materialia Vol. 50 No. 15 (2002. 9) pp. 3 845 - 3 857
- (3) K. Yamada, Y. Okubo, M. Shiono, H. Watanabe, S. Kamado and Y. Kojima : Alloy Development of High Toughness Mg-Gd-Y-Zn-Zr Alloys Materials Transactions Vol. 47 No. 4 (2006. 4) pp. 1 066 - 1 070
- (4) ASM International Handbook Committee : Metals Handbook Tenth Edition ASM International (1990)
- (5) Magnesium Elektron data sheet 466 Elektolon WE54