

令和 3 年 5 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01736

研究課題名(和文) 結晶方位制御による超軽量bcc型Mg-Li合金高機能化の新展開

研究課題名(英文) Novel development of the highly-functional super lightweight bcc-structured Mg-Li alloy via crystallographic orientation control

研究代表者

萩原 幸司 (Hagihara, Koji)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10346182

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、申請者が作製法を確立したMg-Li合金の「bcc型単結晶」を用い、塑性変形挙動、弾性率、溶解挙動といった各種物性量の「結晶方位依存性」を定量的に明らかにすべく検討を行った。この結果、bccという対称性の高い構造を有するにもかかわらず、各特性は方位依存性を示すことが明らかになった。また力学特性について、 α 型Mg-Li合金に5at.%のAlを添加した単結晶を作製し、かつ高温からの焼き入れ処理を施すことで、従来に例のない470MPaもの高強度化が達成されることを世界に先駆けて明らかにした。さらに、 α / β 二相合金化することで、ある程度の延性を確保しつつ高強度化できる可能性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超軽量構造材料、さらにはステント等の生体内溶解性デバイス材料といった新材料として期待されるMg-Li合金において、その利用普及に向けた問題点である、強度不足、生体内での高溶解速度といった特性の改善について、本研究により結晶方位制御の観点からの改善可能性が初めて示された。また強度と延性のバランスをとった二相合金についても、今後結晶粒微細化といった更なる組織制御により、力学特性をより最適化、向上させた合金開発が期待できることが示された。これら成果を基に、上述のような新材料開発が今後促進されるものと強く期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, "crystal orientation dependence" of various physical properties such as plastic deformation behavior, elastic modulus, and degradable behavior in bcc-structured Mg-Li alloys were quantitatively determined by using the single crystals. It was clarified that each characteristic shows orientation dependence despite having a highly symmetric bcc structure. In addition, it was first clarified that the addition of 5 at.% of Al in the Mg-Li single crystal combined with rapid quenching caused an extreme increase in yield stress up to about 470 MPa; this compares to about 50 MPa in a Mg-Li binary crystal. Furthermore, it was found that by preparing an α / β two-phase alloy, it is possible to increase the strength while ensuring a certain degree of ductility.

研究分野：結晶塑性学

キーワード：Mg合金 強度 組織制御 結晶方位依存性 社会基盤構造材料 生体材料 単結晶 弾性率

1. 研究開始当初の背景

近年の環境問題への関心の高まりから、軽量構造材料としての Mg 合金への注目が年々高まっている。さらにその高い腐食性を逆手に取り、生体内に埋入後取出しのための二次手術の必要のない、「生体内溶解性材料」としての研究も進んでいる。しかし Mg 合金の最大の問題点として、hcp 構造に由来する加工性の低さがある。この弱点を克服する方策として、Mg への Li 添加による bcc への構造変化が極めて有望であり、これにより常温での複雑加工さえ実現可能性がある。

しかしながら、その用途拡大に向けては、強度、耐食性のさらなる向上が必須の課題となっている。また、将来的な骨置換型生体インプラント材料としての適応を考える上では、他の金属材料では実現し得ない、骨類似(<30GPa)の低ヤング率化の実現も期待できるが、これら特性の制御を実現するための基礎的観点からの検討は未だ少ない。具体的に、上記諸特性を制御、向上させるための本質である、塑性変形挙動、弾性率、溶解挙動の「結晶方位依存性」に関する報告例はこれまでほとんどなく、このため、それら特性の制御実現のための方法論は未だ確立していない。しかし一方で、これら物性値に関する計算機シミュレーションを通じた検討は多くの例がある。このことはまさに、これら物性値の絶対値、さらにその方位依存性に関する知見は Mg-Li 合金の特性向上に必須であるものの、実験的困難さからその解明が実現されていない、まさに「学術的問い」であることを示している。これらの基礎的・本質的知見を明らかにし、その制御因子を解明することにより、はじめて、Mg-Li 合金の爆発的社会普及が実現され得る。

2. 研究の目的

上述のような背景の下、申請者は本問題解決の方策として、結晶方位制御による特性制御を新たに提案した。申請者は予備実験により、独自手法としての Mg-Li 合金の単結晶作製法を新たに確立した。この新技术を最大限に活用することで、これまで世界でもほとんど報告例のない、塑性変形挙動、溶解挙動、弾性率、といった各種物性量の「結晶方位依存性」、さらにその合金組成による制御法(第三元素添加の寄与)を定量的に明らかにすることを目指した。これにより適切な結晶方位制御、組成制御による本合金の飛躍的特性向上策を明らかにすることで、社会普及促進の実現を目指す。さらに、得られる知見を発展させることで、「溶解性 bcc-Mg 単結晶インプラント」の創成、さらには、bcc-Mg をベースとした「方位制御複相合金」の創製による超軽量高強度合金開発、といった、他に例のない独自の取り組みによる、次世代高機能構造材料開発の実現に向けた方策を明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

3. 1 型 Mg-Li 系合金の塑性変形挙動の方位依存性解明

(Mg-36.6Li)_{100-x}Al_x(at.%, x=0.7 or 5. 以下それぞれ 0.7Al, 5Al と呼称)の組成を有する合金を用い Li, Al 組成の違いが力学特性に及ぼす影響を評価した。ブリッジマン法にて育成温度 850 °C, 育成速度 2.5mm/h の条件下で上記組成の単結晶を育成した。得られた単結晶バルクに対し、450-72h の均質化熱処理, 200~300 °C での内部転位除去のための繰返し熱処理, 450 °C-5h 保持後急水冷する溶体化処理を施した。また 5Al については、溶体化処理を施した試料と、施していない試料を用意した。以下、それぞれを 5Al(WQ), 5Al(w/o WQ)と呼称する。得られた合金の相同定は XRD, 組織観察は OM, TEM を用いた。

作製した各結晶から放電加工機を用いて 2×2×5mm³の角柱試験片を切り出し、圧縮試験により力学特性を評価した。この際荷重軸方位として、[410]晶帯軸上の A:[1 -4 18], B:[1 -4 9], C:[1 -4 5.8], D:[1 -4 4.5]の4方位を選択した。圧縮試験は真空中、室温、ひずみ速度 1.67×10⁻⁴ s⁻¹の条件にて行った。変形組織の解析法として本研究では、二面トレース解析により実際に同定されたすべり面と(-101)面との成す角(ψ)を、各荷重軸より規定される最大分解せん断応力面(Maximum Resolution Shear Stress Plane: MRSSP)と(-101)との成す角(χ)に対してプロットした、いわゆる ψ-χ カープを用いることによりすべり面の定量的評価を行った。これに加え 5Al(WQ)に関しては、多結晶の力学特性を解明すべく、大気中、ひずみ速度 1.67×10⁻⁴ s⁻¹での引張試験も実施した。

さらに、Al 以外の Ga, Zn, Sc といった各元素添加が力学特性、時効特性に及ぼす影響について、ピッカーズ試験により評価を行った。時効における保持温度は 20 °C, 50 °C, 100 °C とし、時効時間の増加に伴う硬度変化について評価した。

3.2 + 型二相合金への展開

後述するように優れた特性を示すことが見出された 相の有効利用策を検討すべく、相との複相化についてさらに検討した。Al 量を固定し、Li 量を変化させた種々の組成を有する合金を作製し、相、相体積率が力学特性に及ぼす影響を評価した。

ブリッジマン法にて育成温度 850℃、育成速度 20mm/h の条件下で異なる種々の組成を有する合金の一方方向性凝固材を溶製し、3.1 同様の熱処理を行った。構成相の組成分析は SEM-EDS、相同定は XRD、組織観察は OM を用いて行った。その後、引張試験にて力学特性を評価した。荷重軸は結晶成長方向と平行とし、その他条件は前節と同様にして行った。

3.3 溶解挙動、弾性率の結晶方位依存性の評価

溶解挙動の方位依存性については Mg-38Li、上述の 5Al 合金の二合金に着目し検討を行った。溶解挙動の評価は、電気化学測定をポテンシオ/ガルバナスタットを用い 37℃ の Hanks 液中にて行った。分極曲線測定は ASTM-G102-89 に従い、三電極法にて行った。対極は白金電極、参照極は銀/塩化銀(Ag/AgCl)電極、作用極は試料とした。さらに交流インピーダンス解析 EIS 解析、溶解中の水素発生量解析も行うことで、溶解挙動の方位依存性について詳細に検討した。上記試験を(100)、(110)、(111)をそれぞれ表面とする樹脂埋め試料に対し行った。さらに hcp-Mg 単結晶に対する Li 添加の効果、溶解挙動の結晶方位依存性の変化についても評価を行った。

弾性率の結晶方位依存性についても、Mg-Li 二元系、Mg-Li-Al 三元系合金に対し評価した。ただし本研究は、当初の予定を変更し外部研究者との共同研究として実施した。このため、本成果報告書ではその詳述は割愛する。得られた結果は近日中に論文投稿予定であるため、詳細はそちらを参照いただきたい。

4. 研究成果

4.1 β型 Mg-Li 系合金の塑性変形挙動

ブリッジマン法により得られた単結晶の組織観察として、0.7Al、5Al(w/o WQ)、5Al(WQ)に関する TEM 観察、XRD による構成相の同定を行った。この結果、0.7Al では析出物は見られず、XRD の結果からは、わずかに 相が混在しているものの、合金のほぼすべてが 相であることが確認された。また高温焼入れを施さなかった 5Al(w/o WQ)では母相中に比較的粗大な析出物が確認されたが、焼き入れを施した 5Al(WQ)ではそのような析出物は確認されず、450℃-5h の溶体化処理により析出物が消失したことが確認された。この結果は XRD の結果とも一致しており、5Al(w/o WQ)では B32 型構造を有する AlLi のピークが確認されたが、5Al(WQ)では AlLi のピークは消失し、0.7Al と似たピークを示した。しかし、5Al(WQ)のすべての回折ピークに広がりが見られ、それに対応して 5Al(WQ)の bcc 基本回折ピークの周囲に、いくつかの基本回折ピークとは異なるエキストラピークが認められた。

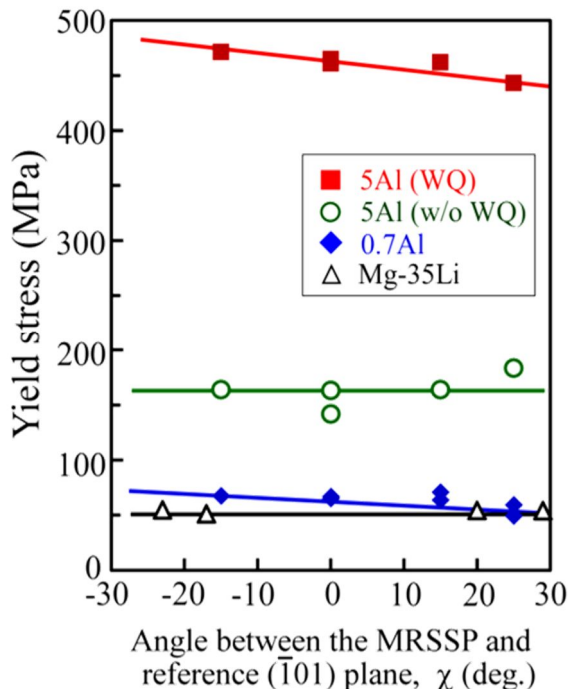


Fig.1 Variation in yield stress as functions of alloy composition, heat-treatment condition, and loading orientation.

Fig.1 に 0.7Al, 5Al(w/o WQ), 5Al(WQ), そして過去に報告された Mg-35Li(at.%)の降伏応力の結晶方位, 組成, 熱処理依存性のグラフを示す. 組成, 熱処理により降伏応力に顕著な差異が見られ, 特筆すべきことに 5Al(WQ)ではこれまでに報告例のないような, 450MPa を超える著しく高い値が認められた. さらに, 降伏応力の結晶方位依存性は合金によって異なる傾向を示した. 過去に報告された Mg-35Li では と応力の依存性は見られないが, 0.7Al では の低下に伴った緩やかな応力の上昇が見られ, 5Al(WQ)ではその傾向がさらに大きくなった. このことから Al の添加が降伏応力を飛躍的に向上させると同時に, 異方性を助長したことが示唆された. 一方で 5Al(w/o WQ)では と応力の依存性は見られなかったが, これは析出物による影響であると考えられる.

Fig. 2 に示す変形後試料の二面トレース解析より, 0.7Al, 5Al とともに, $\langle 111 \rangle$ 転位によるすべり変形が確認された. ただしそのすべり面は荷重軸に依存して変化するのが認められた. 実験により得られた σ - ϵ カーブを過去の文献による Mg-35Li(at.%)の σ - ϵ カーブと併せ比較した. この結果, Mg-Li 二元系合金単結晶の挙動と比べ 0.7Al ではそれほど大きな差異はないものの, 5Al ではすべり面が最大せん断応力面から大きくずれる傾向が示唆された. ここで, 過去の Mo, Nb 等の bcc 純金属における力学試験, シミュレーションにおいて, 価電子濃度の増大が $\langle 111 \rangle$ 転位芯構造の異方性を助長することが報告されており, 本研究における Mg-Li 合金への Al 添加もこの傾向を反映した転位芯構造の変化が生じたことが推察された. 本合金の更なる特性向上については 現在オーストラリアのグループとの国際共同研究に発展し 精力的に検討を進めている.

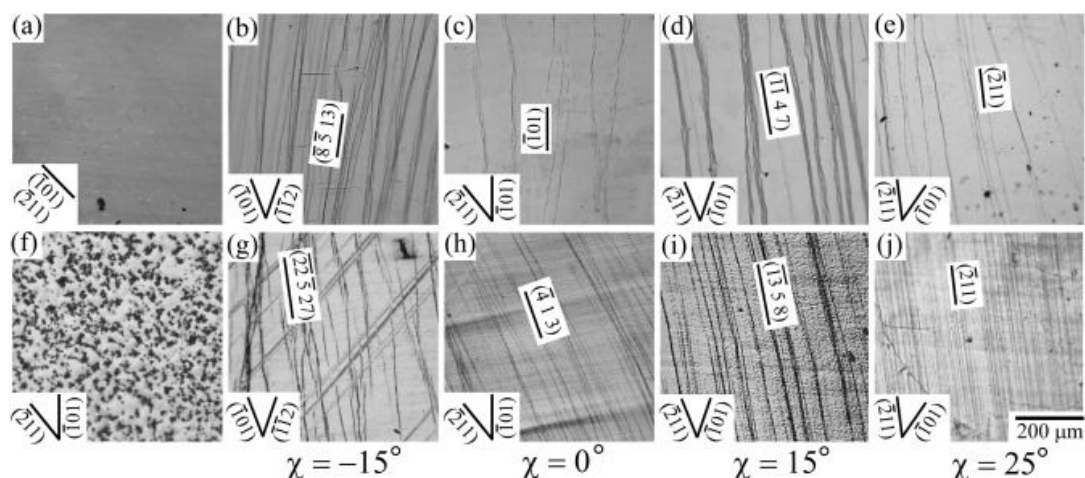


Fig.2 Variation in deformation markings with loading orientation observed in specimens deformed to ~2% plastic strain. (a-e) 0.7Al, (f) 5Al(w/o WQ), and (g-j) 5Al(WQ). In the case of Fig.3(a), the specimen was deformed (b, g) [-1 4 18] ($\chi = -15^\circ$), (c, f, h) [-149] ($\chi = 0^\circ$), (d, i) [-1 4 5:8] ($\chi = 15^\circ$), and (e, j) [-1 4 4:5] ($\chi = 25^\circ$). In the case of Fig. 3(a), the specimen was deformed at [-149] and observed on the (1-21) side surface, which is parallel to the Burgers vector of the [111] dislocation. Other images were taken on other side surfaces that were not parallel to [111].

このように著しく高強度化が達成された 5Al(WQ)について, 多結晶材の圧縮試験, 引張試験を行ったところ, 単結晶においては 20% 圧縮変形をしても割れが生じず, 高強度と共に高い圧縮延性の発現が確認されたのに対し, 多結晶においては, 圧縮試験, 引張試験において試料は変形初期にて破断し, 単結晶と比較して脆性的な挙動を示すことが見出された. 本合金の実用化に向けては, この脆性を克服することが必要不可欠であることが新たに見出された.

4.2 + 型二相合金への展開

4.1 にて示したように, 5Al(WQ)合金は単結晶では高強度とある程度の延性を両立するものの, 多結晶材では幾分脆性的な挙動を示すことが明らかとなった. この理由として高濃度 Al を含む Mg-Li 合金を焼入れすると粒界に Al が偏析し粒界破壊を引き起こすことが示唆された. Fig. 3 (a) に 5Al(WQ)多結晶材の SEM 画像を示す. SEM-EDS 法を用い結晶粒界への Al の偏析を測定したところ, 粒内と比べて高い Al 濃度が検出された. このような偏析挙動が粒界破壊を引き起こす要因となっていることが強く示唆される.

そこでこの粒界破壊を抑制すべく, 本研究では + 型二相合金に新たに着目し, 複相化による粒界偏析の抑制, これを介した延性の向上の可能性について検討した. 実際に Fig.3(b)に示す

ように、二相合金について SEM-EDS 分析を行ったところ、5Al と比較して粒界偏析の程度が小さく、相体積率を増大させることで粒界偏析を抑えられる可能性が示唆された。

この結果を踏まえ、適切な体積率、組織を有した複相合金を作製するため、種々の合金を溶製した。得られた各合金における相体積率、相体積率測定のため、XRD による構成相の同定を行った。この結果、低 Li 合金では相のピークは見られず相単相であり、Li 量の増加に伴い / 二相合金となっていることが XRD の結果からも確認された。

これら各合金の力学特性を引張試験により評価したところ、bcc 単相である 5Al(WQ)、また相体積率の多い二相合金では弾性域で破断するものの、相体積率を半分程度に抑えた二相合金では、5%の引張延性を持ちつつ、250MPa を超える降伏応力を示すことが見出され、期待通り延性の改善を実現することができた。

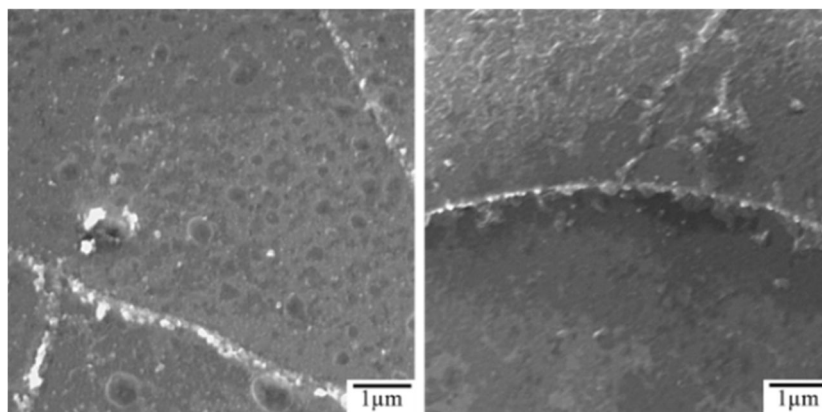


Fig.3 SEM image of grain boundary in (a)5Al(WQ) β -single phase and (b) α + β two phase alloys.

4.3 α 型、 β 型 Mg-Li 合金、 β 型 Mg-Li-Al 合金の溶解挙動の結晶方位依存性の解明

上述のように力学特性の強い異方性発現が見出された Mg-Li 合金について、生体内溶解性インプラント材料としての適応を想定し、溶解挙動の結晶方位依存性評価を行った。この結果、これまでに当研究室にて初めて明らかにした hcp-Mg 同様、強い方位依存性が発現することを世界に先駆けて明らかにした。ただしこの成果について、まだ論文発表に至っていないため、その詳細の記述をここでは避け、以下のように結果を箇条書きにて示す。

* bcc 型 Mg-38at.%Li 二元系合金、5Al 添加三元系合金はともに溶解速度が顕著な結晶方位依存性を示す。その結晶方位依存性の傾向に、Al 添加による顕著な変化はない。この異方性発現の起源について、電荷移動抵抗、被膜抵抗それぞれの結晶方位依存性の観点から、現在考察を進めている。

* hcp-Mg に対する Li 添加の効果として、Mg-5Li、Mg-10Li (wt.%)合金単結晶を新たに作製し、溶解挙動について評価した。この結果、両結晶ともに、純 Mg と同様に溶解挙動が強い方位依存性を示すことが明らかとなった。しかし、溶解速度の Li 濃度依存性については、当初の予測とは異なり、Li 濃度の増加は単調な溶解速度の上昇をもたらさない、という興味深い知見が明らかとなった。現在このような特徴が表れる要因についてさらに検討を進めている。

以上本研究より、当初の目的である、塑性変形挙動、溶解挙動、弾性率の結晶方位依存性をすべて明らかにすることができ、bcc という対称性の高い構造を有するにもかかわらず、各特性が明瞭な方位依存性を示すことが明らかになった。また力学特性について、 β 型 Mg-Li 合金に 5at.% の Al を添加した単結晶を作製し、かつ高温からの焼き入れ処理を施すことで、従来に例のない 450MPa を超える高強度化が実現されることを世界で初めて見出した。但し多結晶材においてはこの高強度化に伴い試料が脆性的な振る舞いを示すことも明らかになった。この改善策として、 α/β 二相合金化することで、ある程度の延性を確保しつつ高強度化できる可能性が見出された。今後結晶粒微細化といった更なる組織制御により、力学特性をより最適化した合金開発が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 K. Hagihara, K. Mori, T. Nakano	4. 巻 172
2. 論文標題 Enhancement of plastic anisotropy and drastic increase in yield stress of Mg-Li single crystals by Al-addition followed by quenching	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 93-97
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scriptamat.2019.07.012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 M. Todai, T. Nagase, T. Hori, H. Motoki, S.-H. Sun, K. Hagihara, T. Nakano	4. 巻 941
2. 論文標題 Fabrication of the beta-titanium alloy rods from a mixture of pure metallic element powders via selected laser melting	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 1260-1263
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4028/www.scientific.net/MSF.941.1260	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 萩原幸司, 三好康介, 西浦且章, 上道捷平
2. 発表標題 Mg, Al基一方向性凝固共晶合金に形成されるキンク変形帯
3. 学会等名 軽金属学会 2020年春期講演大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 萩原幸司
2. 発表標題 組織・構造制御による材料力学特性・変形機構の制御
3. 学会等名 大阪大学工学研究科テクノアリーナ 「元素戦略・分子戦略工学領域」第一回フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秋原幸司, 上道捷平
2. 発表標題 Mg, Al基一方向性凝固共晶合金の塑性変形挙動
3. 学会等名 軽金属学会2020年秋期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秋原幸司
2. 発表標題 Al, Mg合金における組織型MFS構造物質の創製とキンク強化の可能性
3. 学会等名 軽金属学会「LPSO / MFS構造材料研究部会」令和2年度第一回講演会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秋原幸司, 中野貴由, 山崎倫昭, 河村能人
2. 発表標題 Mg基LPSO相の塑性変形・強化機構解明, 組織型ミルフィーユ材料への展開
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森啓太郎, 秋原幸司, 中野貴由
2. 発表標題 Al添加による型Mg-Li合金の高強度化, +型二相合金への展開
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋原幸司
2. 発表標題 金属系ミルフィーユ構造とキンク変形
3. 学会等名 日本軽金属学会 LPSO/MFS構造材料研究部会 第1回研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋原幸司
2. 発表標題 マグネシウム合金の高強度発現機構の検討 - Mg/LPSO二相合金を例にして -
3. 学会等名 2019年度 日本金属学会関東支部講習会 『高強度金属材料の機能発現機構 転位論の基礎から材料強度化まで 』（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋原幸司，中野貴由，山崎倫昭，河村能人
2. 発表標題 Mg 基長周期積層構造相を例にした金属におけるキンク変形，材料強化の可能性
3. 学会等名 2019年度繊維学会 年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋原幸司
2. 発表標題 ミルフィーユ構造を有するMg 基LPSO 相の塑性変形・強化機構，他材料への応用の可能性
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秋原幸司
2. 発表標題 マグネシウムに着目した新規高機能性生体インプラント材料創成の試み
3. 学会等名 日本マグネシウム協会技術講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森啓太郎, 秋原幸司, 中野貴由
2. 発表標題 bcc型 Mg-Li-Al 合金単結晶の塑性変形挙動
3. 学会等名 日本金属学会 2018秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古田智, 秋原幸司, 中野貴由, 山崎倫昭
2. 発表標題 六方晶系 Mg, Zn, MgZn ₂ 単結晶の溶解挙動の結晶方位依存性比較
3. 学会等名 日本金属学会 2018秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秋原幸司, 中野貴由
2. 発表標題 チタン合金単結晶の交番変形にて誘起される方位制御 相形成
3. 学会等名 第6回チタン若手研究・交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森 啓太郎 , 萩原幸司, 中野貴由
2. 発表標題 bcc型Mg-Li-Al合金単結晶の高強度化
3. 学会等名 H30年度 軽金属学会関西支部 若手研究者・院生による研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三好康介, 早川恭平, 萩原幸司
2. 発表標題 Mg系複相一方向性凝固合金の組織, 力学特性
3. 学会等名 H30年度 軽金属学会関西支部 若手研究者・院生による研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三好康介, 早川恭平, 萩原幸司
2. 発表標題 ミルフィーユ構造を模擬したMg 基複相一方向性凝固合金の組織, 力学特性評価
3. 学会等名 日本金属学会 2019春期講演大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学 材料組織制御工学領域研究室 HP (研究代表 萩原幸司 HP)
<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse8/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	中野 貴由 (Nakano Takayoshi)	大阪大学・大学院工学研究科・教授	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関