

令和 4 年 8 月 26 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05054

研究課題名(和文)新規高温材料強化機構を利用した難燃性超軽量高強度耐熱マグネシウム合金の開発

研究課題名(英文) Development of Ultra-Lightweight High-Strength Heat-Resistant Magnesium Alloys with Excellent Nonflammability by Utilizing Advanced High-Temperature Strengthening Mechanism

研究代表者

寺田 芳弘 (Terada, Yoshihiro)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：40250485

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：難燃性の超軽量高強度耐熱マグネシウムを、新規な高温材料強化機構を利用することにより開発した。層間隔が900 nmと微細なMg-Ca系ラメラ合金を創成し、高温構造用材料としての使用にあたり必要となる学術的知見について調査を行った。開発合金中の微細ラメラ組織が、熱的に安定となる温度領域は573 K以下であり、これを超えると組織は粗大化する。微細ラメラ組織を有する本合金を473 Kにてクリープ試験すると、ラメラ層間隔が小さいほど最小クリープ速度が低くなる。異相界面は高温強度の向上に有効に作用し、クリープ強化因子とみなすことができる。本合金のクリープ変形は、転位の上昇運動に律速することが明確になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の社会的意義として、エンジン周辺部の高温構造部材の軽量化を通じて、自動車の燃費向上を飛躍的に推進できることが挙げられる。また、学術的意義として、異相界面強化と称する新規な高温材料強化機構を世界で初めて提案し、実証したことが挙げられる。この新規な高温材料強化機構を最大限に発現できるよう、サブミクロンサイズの微細な層状組織に組織制御した点が独創的である。従来の高温構造材料とは全く新しい概念の金属組織を有する本開発合金について、基礎的な学術的知見として、組織安定性、界面構造、および、高温強度特性を明確化した。本研究において用いた研究手法は、今後、様々な合金系に適用できるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：An ultra-lightweight high-strength heat-resistant magnesium alloy with excellent nonflammability has been developed by utilizing the advanced high-temperature strengthening mechanism. We successfully produced the Mg-Ca two-phase alloy with a lamellar spacing of 900 nm, and investigated the academic knowledges necessary for its application as a high-temperature structural material. The temperature range where the fine lamellar structure in the developed alloy is thermally stable is below 573 K, and the lamellar microstructure coarsens above 573 K. When this alloy is creep-tested at 473 K, the lower minimum creep rate is obtained with decreasing the lamellar spacing, indicating that the lamellar interface plays a creep-strengthening role. It was elucidated that the creep for the alloy is controlled by the high-temperature climb of dislocations.

研究分野：高温金属強度学，金属組織制御学，高温構造材料

キーワード：マグネシウム合金 高温強度 ラメラ組織 高分解能電子顕微鏡 転位

## 1. 研究開始当初の背景

自動車の燃費向上を飛躍的に推進するために、車体重量の軽量化が求められている。鉄系およびアルミニウム系合金にて作製されてきた熱機関周辺の高温度部材を、比重  $1.8 \text{ g/cm}^3$  以下の軽量耐熱マグネシウム合金に置換えることにより、劇的な軽量化が可能となる。省エネルギーおよび二酸化炭素排出削減を飛躍的に加速させるために、汎用型元素のみで構成された高強度耐熱マグネシウム合金の開発要請が世界的に高まっている。本研究において着目している Mg-Ca-Al 系は、高価で供給不安定なレアアース元素を含まず、元素戦略的な観点から見た場合、日本にとって重要な合金系である。

耐熱マグネシウム合金の高強度化にあたり、金属間化合物相の利用は不可欠である。析出分散強化および粒界被覆強化に続く新規な高温材料強化機構として、本研究では異相界面強化を提案している。金属組織中に微細な  $\alpha\text{-Mg/C14-Mg}_2\text{Ca}$  異相界面を導入し、この新規な高温材料強化機構を最大限に活用することにより、超軽量高強度耐熱マグネシウム合金の開発を図る。異相界面強化を利用した耐熱マグネシウム合金の開発は、申請者が着想した新規なアイデアであり、歴史的に見て前例が無い。本研究にて得られるナノラメラ合金における高温金属強度学的知見は、当該合金開発における将来の学術的基礎を与えるものと期待される。

## 2. 研究の目的

『異相界面強化』という新規な高温材料強化機構を最大限に活用することにより、高効率熱機関用の超軽量高強度耐熱マグネシウム合金(比重  $1.8 \text{ g/cm}^3$  以下)を開発することが本研究の目的である。本研究は、有害相であると従来信じられてきたラーベス相を、ナノラメラ組織(ナノサイズ微細層状組織)に制御することにより無害化し、逆に強化相として利用するという逆転の発想のもとに立案されたユニークな研究である。自動車熱機関周辺部への適用を念頭に、入手容易な汎用型元素のみでの合金開発を目指す。劇的な車体軽量化による、省エネルギーおよび二酸化炭素排出削減を意図した高度環境保全型の研究である。合金開発にあたり、I) 高温変形特性調査、II) 転位モビリティ解析、III) 組織安定性評価という三つのポイントを押さえながらスパイラルアップ式に研究を進める。

I) 高温変形特性調査: Mg-Ca 二元系  $\alpha\text{-Mg/C14-Mg}_2\text{Ca}$  ナノラメラ合金について、自動車熱機関の実機使用条件を模擬した温度応力条件にて高温クリープ試験を実施する。応力指数、活性化エネルギーなど、高温金属強度学における基礎的パラメータを実験的に明らかにすると共に、クリープ変形機構の同定を行う。高温変形中のマクロ・ミクロ組織変化についても調査を行い、その温度応力依存性を明らかにする。ナノラメラ組織を構成する  $\alpha\text{-Mg}$  相および C14-Mg<sub>2</sub>Ca 相への Al 分配率を、元素分析により調査する。

II) 転位モビリティ解析: ナノラメラ合金における高温クリープ変形中の転位モビリティを、透過型電子顕微鏡を駆使することにより調査する。マグネシウムは六方晶系の結晶構造を有するため、複数の結晶方位から多角的に観察することが必須となる。

III) 組織安定性調査: ナノラメラ合金について  $250^\circ\text{C}$  以上の温度領域にて時効熱処理を施し、高温における組織変化を計量形態学に基づき定量的に調査する。ナノラメラ組織を安定に維持することが可能な、使用可能限界温度を明らかにする。あわせて、開発合金における材質劣化機構として、ナノラメラ組織が崩壊するメカニズムについても明らかにする。

### 3. 研究の方法

本研究では、研究を進めるにあたり、Mg-Ca 二元系合金、および、Mg-Ca-Al 三元系合金、の計 2 合金を使用する。高温クリープ試験、透過型電子顕微鏡観察および等温時効熱処理を実施することにより、開発合金における高温変形機構、転位モビリティおよび使用限界温度を実験的に明確化する。

I) 高温変形特性調査: 代表的な低応力試験条件にて、三元系合金のクリープ試験を実施し、高温強度に及ぼす Al 添加の影響を明らかにする。試験条件としては、実機使用条件を想定して、温度 150–225 °C、応力 20–120 MPa の大気中とする。

II) 転位モビリティ解析: 二元系合金の鑄造材および高温変形材について転位組織観察を行い、高温変形中の転位ムーブメントの詳細を三次元的に明らかにする。転位性状および転位密度を解析評価することにより、高温強度に及ぼす  $\alpha$ -Mg/C14-Mg<sub>2</sub>Ca 異相界面の果たす役割について、高温強度学および転位論の観点から学術的に明らかにする。また、転位組織調査を三元系合金についても拡張して行い、転位ムーブメントに及ぼす Al 添加の影響を明らかにする。

III) 組織安定性調査: ナノラメラ組織を構成する  $\alpha$ -Mg 相と C14-Mg<sub>2</sub>Ca 相は、固有の結晶方位関係を有することが予想される。結晶方位関係と共に異相界面性状についても高分解能透過型電子顕微鏡観察を実施し、ナノラメラ組織の形状安定性について異相界面科学の観点から評価を行う。時効熱処理条件は、温度 523–723 K、時効時間 0.1–1000 時間とする。

### 4. 研究成果

本研究における研究期間である、2019–2021 年度の 3 年間において得られた研究成果について、年度ごとに詳細を以下に記す。

#### 【2019 年度】

Mg-Ca 二元系  $\alpha$ -Mg/C14-Mg<sub>2</sub>Ca ナノラメラ合金について 523–723 K の温度領域にて時効熱処理を施し、高温における組織変化を計量形態学に基づき定量的に調査を行った。(1) 本ナノラメラ合金は 573 K 以下の温度領域において形態安定であることを実験的に明らかにした。この結果は、本系合金を高温構造用材料として移用する場合、使用限界温度が 573 K であることを意味している。(2) 開発合金における材質劣化機構として、ナノラメラ組織が崩壊するメカニズムについて明らかにした。時効温度 573 K 以上において、時効時間の増加に伴い、 $\alpha$ -Mg/C14-Mg<sub>2</sub>Ca ナノラメラ間隔は 2 乗則に従って粗大化することを明らかにした。また、ナノラメラ組織の粗大化の活性化エネルギーは 112 kJ/mol となることを実験的に示し、この値が  $\alpha$ -Mg 相中における Ca の相互拡散の活性化エネルギーに非常に近いことを明らかにした。この結果から、 $\alpha$ -Mg/C14-Mg<sub>2</sub>Ca ナノラメラ組織の粗大化は、 $\alpha$ -Mg 相中における Ca の相互拡散に律速していることを推論した。(3)  $\alpha$ -Mg/C14-Mg<sub>2</sub>Ca ナノラメラ組織における界面は、ナノメートルオーダーのテラスとステップが交互に連なることにより構成されていることを、高分解能電子顕微鏡による高倍率の観察により明らかにした。また、界面におけるテラス面は、 $\alpha$ -Mg ラメラにおける六方晶の錐面に平行となることを明らかにした。 $\alpha$ -Mg ラメラにおいて、主すべり面である六方晶底面は  $\alpha$ -Mg/C14-Mg<sub>2</sub>Ca 界面に行き当たる向きに配向していることを明らかにした。

#### 【2020 年度】

Mg-Ca 二元系  $\alpha$ -Mg/C14-Mg<sub>2</sub>Ca ナノラメラ合金について、室温から 473 K の広範なひずみ速度において引張試験を行い、あわせて、473 K においてクリープ試験を行った。(1) ナノラメラ合金について引張試験を行うと、423 K 以下の低温度領域では、降伏現象が生じる前に試験片は破断し、塑性変形は生じない。これに対し、473 K 以上の高温領域においては塑性変形が生じ、ひずみ速度の低下に伴い塑性変形能は高くなる。(2) ナノラメラ合金について、473 K、応力 40 MPa にてクリープ試験を行うと、クリープ曲線は、通常型の遷移域の後に最小クリープ速度を示し、加速域を経て破断に至る。ラメラ間隔が小さいほど最小クリープ速度が低下することから、 $\alpha$ /C14 界面は高温クリープ強度の向上に有効に作用し、クリープ強化因子とみなすことができる。(3) ナノラメラ合金のクリープ中において、転位の活動は主に  $\alpha$ -Mg ラメラ内部にて生じ、転位の大半は同一のバーガーズベクトルを有する  $\langle a \rangle$  転位となる。また、 $\alpha$ /C14 界面上において、転位はランダムに分布している。 $\alpha$ /C14 界面は、 $\alpha$ -Mg ラメラ内部における  $\langle a \rangle$  転位のすべり運動の障害としてはたらし、 $\alpha$ /C14 界面上において転位の消滅および再配列は生じない。

#### 【2021 年度】

Mg-Ca 二元系  $\alpha$ -Mg/C14-Mg<sub>2</sub>Ca ナノラメラ合金においてクリープパラメータを求め、あわせて、Mg-Ca-Al 三元系合金についてもクリープ試験を行った。(1) 二元系合金におけるクリープの応力指数は 6 となり、また、クリープの活性化エネルギーは 146 kJ/mol となる。クリープの活性化エネルギー値は、Mg の自己拡散の活性化エネルギーとほぼ等しいことから、本合金のクリープ変形機構は、上昇運動律速の転位クリープであるものと推察される。(2) 二元系合金における加速域におけるクリープ速度の増加は、ラメラコロニー境界において粗大ラメラ組織が回復組織として形成することにより生じることが明らかとなった。なお、回復組織として粗大ラメラ組織が形成する合金系は、世界で初めて見出されたものと言える。(3) Ca を 5 mass% 添加することにより最小クリープ速度は 10 分の 1 に低下すること、および、添加した Ca は C14-Mg<sub>2</sub>Ca 相に優先的に固溶することが明らかとなった。

以上

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 15件）

1. 著者名 Shuntaro Abe, Koji Oishi, Yoshihiro Terada	4. 巻 62
2. 論文標題 Lamellar Structure Stability of a Two-Phase -Mg/C14-Mg2Ca Alloy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 544-550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020376	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 大石航司, 荒木聡司, 寺田芳弘	4. 巻 85
2. 論文標題 -Mg/C14-Mg2Ca共晶合金のクリープ強度に及ぼすラメラ間隔の影響	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 223-228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2021005	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 Koji Oishi, Satoshi Araki, Yoshihiro Terada	4. 巻 62
2. 論文標題 Effect of Lamellar Spacing on Creep Strength of -Mg/C14-Mg2Ca Eutectic Alloy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 1414-1419
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2021101	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 南龍之介, 寺田芳弘	4. 巻 107
2. 論文標題 A-USC火力発電プラント用Ni基超合金Alloy 625における時効析出挙動	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 鉄と鋼	6. 最初と最後の頁 845-852
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/tetsutohagane.TETSU-2021-065	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 Satoshi Araki, Koji Oishi, Yoshihiro Terada	4. 巻 11
2. 論文標題 Interface Strengthening of -Mg/C14-Mg2Ca Eutectic Alloy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Metals	6. 最初と最後の頁 1913
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/met11121913	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 山口義矢, 田島遼太郎, 寺田芳弘	4. 巻 84
2. 論文標題 鍛造 Ni 基超合金における 析出粒子の形態変化	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 151-160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J201948	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 Yoshiya Yamaguchi, Mayumi Abe, Ryotaro Tajima, Yoshihiro Terada	4. 巻 61
2. 論文標題 Microstructure Evolution during Isothermal Aging for Wrought Nickel-Based Superalloy Udimet 520	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 1689-1697
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020115	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 Yoshiya Yamaguchi, Ryotaro Tajima, Yoshihiro Terada	4. 巻 61
2. 論文標題 Morphology Evolution of Precipitates for Wrought Ni-Based Superalloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 2185-2194
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020183	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 阿部俊太郎, 大石航司, 寺田芳弘	4. 巻 84
2. 論文標題 二相 -Mg/C14-Mg2Ca 合金におけるラメラ組織安定性	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 399-405
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2020029	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 久澤大夢, 柏瀬早季子, 寺田芳弘	4. 巻 71
2. 論文標題 Mg-Al-Ca 合金における -Mg/C14-Mg2Ca 界面の整合性評価	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 軽金属	6. 最初と最後の頁 127-129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2464/jilm.71.127	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 Tatsuya Nakagaito, Takako Yamashita, Takeshi Yokota, Yoshihiro Terada, Masanori Kajihara	4. 巻 61
2. 論文標題 Effects of Distributions of Constituent Phases on Mechanical Properties of C-Si-Mn Dual-phase Steel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 452-462
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-435	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 柏瀬早季子, 畝川真梨子, 久澤大夢, 寺田芳弘	4. 巻 83
2. 論文標題 Mg-Al-Ca合金におけるC15-Al2Ca析出相の三次元的形状	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 193-197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2019009	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 柏瀬早季子, 畝川真梨子, 久澤大夢, 寺田芳弘	4. 巻 83
2. 論文標題 Mg-Al-Ca合金における平盤状C15-Al <sub>2</sub> Ca析出相の粗大化過程	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 282-287
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2019022	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 Sakiko Kashiwase, Mariko Unekawa, Hiromu Hisazawa, Yoshihiro Terada	4. 巻 60
2. 論文標題 Three-Dimensional Morphology of C15-Al <sub>2</sub> Ca Precipitates in a Mg-Al-Ca Alloy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 2048-2052
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2019149	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 Sakiko Kashiwase, Mariko Unekawa, Hiromu Hisazawa, Yoshihiro Terada	4. 巻 61
2. 論文標題 C15-Al <sub>2</sub> Ca Precipitation in a Mg-Al-Ca Alloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 375-380
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2019291	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 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Yoshihiro Terada
2. 発表標題 Interface Strengthening of -Mg/C14-Mg <sub>2</sub> Ca Eutectic Alloy
3. 学会等名 15th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures (国際学会)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 Yoshihiro Terada
2. 発表標題 Metallic-Intermetallic Eutectic Composites for High-Temperature Applications
3. 学会等名 2021 4th International Conference on Advanced Composite Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 光楽弘基, 寺田芳弘
2. 発表標題 Mg-Al-Ca合金の高温クリープ強度に及ぼす微細Al <sub>2</sub> Ca析出相の影響
3. 学会等名 日本金属学会 第165回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畝川真梨子, 寺田芳弘
2. 発表標題 Mg-Ca二元系合金におけるC14-Mg <sub>2</sub> Ca相の時効析出挙動
3. 学会等名 日本金属学会 第165回講演大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------