

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究(C)  
 研究期間： 2007 ～ 2009  
 課題番号： 19560698  
 研究課題名(和文) ラーベス相を利用した高強度耐熱マグネシウム合金の創成  
 研究課題名(英文) Development of heat-resistant magnesium alloys with high strength by utilizing Laves phases

## 研究代表者

寺田 芳弘 (TERADA YOSHIHIRO)  
 名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号：40250485

研究成果の概要(和文)：マグネシウム合金の高温強度向上に及ぼすラーベス相の有用性を評価するために、Mg-Al-Ca 系合金について、クリープ中の転位モビリティを明らかにした。ダイカスト中に初晶  $\alpha$  粒内に高密度の転位が導入される。導入された転位は、底面上成分と非底面上成分から構成されている。転位の底面上成分は、応力を負荷すると底面上を容易にすべり、張出した形状となる。また、ジョグはクリープ中にクライムを使って前進し、底面上成分に追従する。ラーベス相は転位のクライム速度を低減させるはたらきを有する。

研究成果の概要(英文)：A description of dislocation movements during creep has been developed through a detailed TEM observation for the Mg-Al-Ca die-cast alloy. Dislocations are introduced within the primary  $\alpha$  grain interior in the die-cast process. The basal segments of dislocations are able to bow out and glide on the basal planes under the influence of a stress, and the jogs follow the basal segments with the help of climb during creep. The Laves phase can decrease the climb velocity of dislocations.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：マグネシウム合金，クリープ変形，転位モビリティ，ラーベス相

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 自動車のさらなる軽量化を目指して、優れたクリープ特性を有する耐熱マグネシウム合金の開発が社会的に求められている。Mg-Al-Ca 系は、高価で供給の不安定なレ

ア・アース元素を含まず、汎用型の耐熱マグネシウム合金として有望視されている合金系である。ダイカスト法は、その優れた生産性のために、マグネシウム合金部材を製造するにあたり、最も広く用いられている製造手

法である。Mg-Al-Ca ダイカスト合金は、初晶  $\alpha$  粒とそれを被覆する共晶ラメラ組織から構成されており、共晶ラメラは  $\alpha$  粒の変形を抑制していることが広く知られている。

(2) 代表的な Mg-Al-Ca 系ダイカスト合金について、これまでに広い温度・応力範囲にてクリープ試験が行われた。そして、クリープパラメータから、本系合金のクリープ変形機構は、転位の上昇運動であることが明らかとなっている。しかし、本系合金におけるクリープ中の転位組織の発達および転位モビリティについては、明らかにされていない。

## 2. 研究の目的

(1) 『有害相と考えられているラーベス相を、組織制御により無害化し、逆に強化相として利用する』という逆転の発想により、新規な高強度耐熱マグネシウム合金を創成することが、本研究の最大の目的である。

(2) ①Mg-Al-X (X=Ca, Pb, RE, Sn, Yb)三元系合金では、 $\alpha$  相/ラーベス相の二相共存領域が存在する。 $\alpha$  /ラーベス二相共存領域が存在する代表的な合金系として Mg-Al-Ca 三元系に着目した。本三元系において、 $\alpha$  /Mg<sub>2</sub>Ca および  $\alpha$  /Al<sub>2</sub>Ca の二相共存領域が存在する。

②  $\alpha$  相/ラーベス相により、ラメラ組織を作成することができる。Mg-Al-Ca 系合金の鑄造組織を観察すると、共晶領域において、 $\alpha$  相/ラーベス相はラメラ組織を形成すること、また、両相の界面は直線的で晶癖面を持つことがわかる。

③ ラメラ組織は、高温強度に優れた組織であることが知られている。ラメラ間隔を狭くすることにより、また、ラメラ方向を応力軸と平行とすることにより、高温強度が増加することが知られている。

以上の3つのポイントから、高温にて形状安定なラーベス相を利用して微細フルメラ組織に組織制御することにより、新規な発想に基づいた高強度耐熱マグネシウム合金を創成できるものと期待できる。

(3) 本研究は、以下の4つのポイントを押さえながら、ステップアップ方式に進める。

① 有望なラーベス相の選定：本研究にて着目している6種類のラーベス相の中で、高温組織安定性の観点から見て、最も有望なものを選定する。すなわち、ラーベス相が組織安定となる最高温度が、耐熱マグネシウム合金の耐用温度となる。本研究では、耐用温度 250°C を目指している。

② 有望なラーベス相の基礎データ調査：選定した有望なラーベス相に関して、格子定数、 $\alpha$  相との結晶方位関係および拡散係数を調

査する。これらの物理パラメータは、ラメラ組織を自在に制御するための基礎データとして利用される。物理パラメータの温度依存性も、あわせて調査する。

③ 微細フルメラ組織制御：この段階において、最適合金組成および最適熱処理条件を絞り込む。すなわち、着目のラーベス相を含む Mg-Al-X 三元状態図を念頭に、 $\alpha$  /ラーベス二相組織の組成依存性をまず調査し、熱処理に伴う組織変化をあわせて明らかにする。合金組成制御および熱処理プロセスを通じて、ラメラ間隔およびラメラ方位を自在に制御することを目指す。

④ 高温強度調査：作成したフルメラ耐熱マグネシウム合金について、高温引張試験および高温クリープ試験を行い、高温強度を評価する。また、変形後の転位組織を観察することにより、フルメラ耐熱マグネシウム合金における高温変形機構の特徴を明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究は、4テーマから構成されている。

(1)  $\alpha$ -Mg/ラーベス二相組織の熱安定性

① 今回の実験的研究をスムーズに軌道に乗せるためには試料作成のための溶解炉を、早期に立上げることが不可欠である。溶解炉立上げ後、着目の二元系共晶合金の作成を行う。

② 作成した合金試料について、250°C以上の高温で時効熱処理を施す。時効熱処理に伴う組織変化を、各合金系について定量的に調査する。着目のすべてのラーベス相について結果を比較することにより、高温強化相として有望なラーベス相を選定する。

(2) ラーベス相における物理的諸特性

① 選定したラーベス相の格子定数を、広い温度域について調査する。また、ラーベス相の格子定数に及ぼすアルミニウム添加の影響、およびラーベス相中のアルミニウム原子の優先置換サイトについても、あわせて調査を行う。

②  $\alpha$ -Mg 相とラーベス相は、晶癖面を有することが予想される。両相の結晶面関係および結晶方位関係について、透過型電子顕微鏡を駆使して調査する。また、相界面の界面性状についても、あわせて調査を行う。

(3)  $\alpha$ -Mg/ラーベス二相組織の組織形成過程

① Mg-X 二元系を Mg-Al-X 三元系に拡張する。すなわち、二元系にて作成した  $\alpha$ -Mg/ラーベス二相組織のアルミニウム添加に伴う変化を調査する。この検討により、耐熱マグネシウム合金の最適組成を、最大限に絞り込む。

② Mg-Al-X 三元系合金について、熱処理プロセスと組織の関係を調査し、ラメラ間隔およ

びラメラ方位を制御するための基礎データを得る。ここまでの成果により、 $\alpha$ -Mg/ラーベス二相合金において、組織制御が自在に行えるものと期待できる。

#### (4) $\alpha$ -Mg/ラーベス二相フルラメラ合金の機械的性質

①作成した  $\alpha$ -Mg/ラーベス二相フルラメラ合金の高温強度を、引張試験およびクリープ試験により評価する。組織を多様にコントロールすることにより、高温強度に及ぼすラメラ間隔およびラメラ方位の影響を定量的に調査する。

②高温において引張試験およびクリープ試験を行った試料について、変形後の転位組織観察を行う。 $\alpha$ -Mg/ラーベス二相フルラメラ合金における高温変形機構および変形の特徴を明らかにする。高温変形におけるラーベス相の役割を、あわせて評価する。

#### 4. 研究成果

(1)Mg-Al-Ca 系ダイカスト合金は、 $\alpha$ -Mg 相とラーベス相の二相組織を有する。マグネシウム合金の高温強度向上に果たすラーベス相の有用性を評価するために、Mg-Al-Ca 系合金のクリープ特性を調査した。そして、この結果を組織中にラーベス相を持たない Mg-Al 系の場合と比較した。

①Mg-Al-Ca 系合金におけるラーベス相は、約 15MPa の内部応力を支え、また、同一の有効応力においてクリープ速度を 1/100 に低下させるはたらきを有する。マグネシウム合金の高温強度向上における、ラーベス相の有用性を確認した。

②Mg-Al-Ca 合金におけるクリープ速度の応力指数は、降伏応力において増加し、高温ほど小さくなる。また、クリープの活性化エネルギーは、高応力ほど小さくなる。ラーベス相による高温強度の増加量は、低応力ほど拡大することを明らかにした。

③Mg-Al-Ca 系合金において、最小クリープ速度とクリープ破断寿命は Monkman-Grant の関係と呼ばれる現象論的な関係式を満たす。また、Monkman-Grant の関係式における指数  $m$  と比例定数  $C$  は、温度によらず、それぞれ 1 および 0.02 となる。組織中にラーベス相を含まない Mg-Al 合金も、Monkman-Grant の関係式を満たし、指数  $m$  と比例定数  $C$  はそれぞれ 1 および 0.13 となる。ラーベス相は、Monkman-Grant の関係式において定数  $C$  を低下させることを明らかにした。

(2)Mg-Al-Ca 系ダイカスト合金は、 $\alpha$ -Mg 相とラーベス相の二相組織を有する。マグネシウム合金の高温強度向上に果たすラーベス相の有用性を評価するために、Mg-Al 系合金および Mg-Al-Ca 系合金について、そのクリ

ープ特性を比較・調査した。

①Mg-Al 系合金に Ca を添加すると、Ca 量の増加に伴い晶出するラーベス相の体積率は増加する。また、ラーベス相は初晶  $\alpha$ -Mg 粒を被覆するように晶出する。ラーベス相の晶出に伴うクリープ強度の増加量は低温・低応力条件において拡大し、調査を行ったクリープ条件範囲において、クリープ速度は最大で一万分の一にまで低下することを示した。

②クリープ中の転位組織調査から、初晶  $\alpha$ -Mg 粒を被覆するラーベス相は、粒界における転位の回復を妨げ加速クリープの開始を遅滞させる役割を有すること、および、粒内における転位のクライム速度を遅滞させる役割を有することを明らかにした。

③Mg-Al 系合金および Mg-Al-Ca 系合金において、最小クリープ速度とクリープ破断寿命は Monkman-Grant の関係と呼ばれる現象論的な関係式を満たす。また、Monkman-Grant の関係式における指数  $m$  は Ca 量によらず 1 となる。これに対し、比例定数  $C$  は Mg-Al 系合金では 0.13 であり、Ca 量の増加に伴い単調に減少し、Ca を 1.7mass%含む Mg-Al-Ca 系合金では 0.02 にまで低下することを明らかにした。この結果は、本系合金のクリープ破断寿命予測において有用なものと期待される。

(3)Mg-Al-Ca 系ダイカスト合金は、 $\alpha$ -Mg 相とラーベス相の二相組織を有する。マグネシウム合金の高温強度向上に果たすラーベス相の有用性を評価するために、Mg-Al 系合金および Mg-Al-Ca 系合金について、そのクリープ特性を比較・調査した。クリープ中の転位モビリティに及ぼすラーベス相の役割を明らかにするとともに、転位モビリティとクリープ挙動との関連についても、あわせて調査を行った。

①両系合金ともに、ダイカスト中に初晶  $\alpha$  粒内に高密度の転位が導入される(図 1)。導入された転位は、底面上成分と非底面上成分から構成されている。転位の非底面上成分は、ダイカスト時には滑らかな形状を有しているが、高温保持中に底面に平行なステップを示すようになる。

②応力を負荷すると、転位の底面上成分は、底面上を容易にすべり、張出した形状となる。また、ジョグはクリープ中にクライムを使って前進し、底面上成分に追従する。以上に述べた転位モビリティを総括した模式図を、図 2 に示す。ラーベス相は、ジョグのクライム速度を低減させるはたらきを有する。

③両系合金ともに、クリープ変形機構は転位クライムである。これに対し、応力負荷直後においては、ダイカスト時に導入された転位の底面上成分のすべりがクリープを支配する。ダイカスト時に導入された初期転位のすべりは、遷移域初期における大きなクリープ

速度の原因となり、実用上、締結ボルトのゆるみなどの原因となり得る。合金に前変形を加え、初期転位の底面上成分を前進させることにより、遷移初期クリープ速度を低減させることが可能となることが明らかとなった。

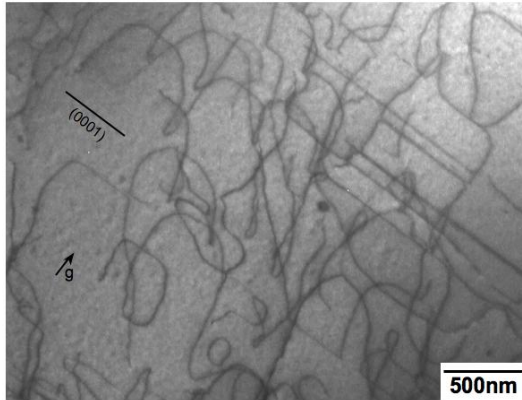


図1. Mg-Al-Ca系ダイカスト合金における初晶 $\alpha$ 粒内におけるTEM明視野像。

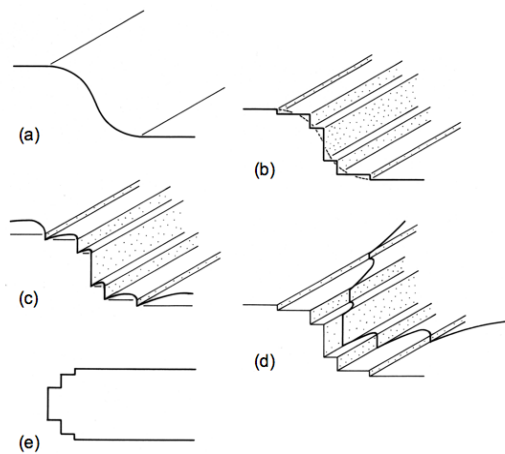


図2. Mg-Al-Caダイカスト合金におけるクリープ中の転位モビリティを示した模式図。ダイカスト時に導入される転位は、底面上成分と非底面上成分から構成される(a)。非底面上成分は、高温保持中に底面に平行なステップを形成する(b)。底面上成分は底面上を容易にすべり(c)、ジョグはクライムを使って前進し、底面上成分に追従する(d)。電子線入射方向を底面に平行とした場合、転位は階段状の形態として観察される(e)。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計11件)

- ① Y. Terada, D. Itoh, T. Sato: Dislocation Movements during Creep in a Die-Cast AM50 Magnesium Alloy, Mater. Chem. Phys., 117, 331-334, (2009), 査読有.
- ② Y. Terada, D. Itoh, T. Sato: Creep Rupture Properties of Die-Cast Mg-Al-Ca Alloys, Mater. Chem. Phys., 113, 503-506, (2009), 査読有.
- ③ Y. Terada, D. Itoh, T. Sato: Dislocation Analysis of Die-Cast Mg-Al-Ca Alloy after Creep Deformation, Mater. Sci. Eng. A, 523, 214-219, (2009), 査読有.
- ④ Y. Terada, T. Enokida, T. Sato: Effect of Prior Deformation on Creep Behavior of a Die-Cast Mg-Al-Ca Alloy, Mater. Trans., 50, 2351-2354, (2009), 査読有.
- ⑤ 寺田芳弘, 伊藤大吾, 里達雄: Mg-Al-Caダイカスト合金におけるクリープ中の転位組織解析, 耐熱金属材料123委員会研究報告, 50, 229-235, (2009), 査読無.
- ⑥ D. Itoh, Y. Terada, T. Sato: Effect of Calcium Additions on Creep Properties of a Die-Cast AM50 Magnesium Alloy, Mater. Trans., 49, 1957-1962, (2008), 査読有.
- ⑦ Y. Terada, T. Sato: Relationship between Minimum Creep Rate and Rupture Life for a Die-Cast Mg-Al-Mn Alloy, Mater. Trans., 49, 439-442, (2008), 査読有.
- ⑧ Y. Terada: Thermophysical Properties of  $L1_2$  Intermetallic Compounds of Iridium, Platinum Met. Rev., 52, 208-214, (2008), 査読有.
- ⑨ Y. Terada, N. Ishimatsu, T. Sato: Creep Parameters in a Die-Cast Mg-Al-Ca Alloy, Mater. Trans., 48, 2329-2335, (2007), 査読有.
- ⑩ Y. Terada, Y. Mori, T. Sato: Role of Eutectic Intermetallic Phase on Creep Strength in a Die-Cast Mg-Al-Ca Alloy, Mater. Trans., 48, 97-100, (2007), 査読有.
- ⑪ Y. Terada, T. Sato: Long Term Creep Properties of a Die-Cast Mg-Al-Ca Alloy, Mater. Sci. Forum, 561-565, 163-166, (2007), 査読有.

〔学会発表〕(計9件)

- ① 寺田芳弘, Mg-Al 系 AM50 ダイカスト合金におけるクリープ中の転位ムーブメント, 日本金属学会, 平成 21 年 9 月 16 日, 京都大学.
- ② 寺田芳弘, Mg-Ca 二元系鑄造合金における高温クリープ特性, 日本金属学会, 平成 21 年 3 月 30 日, 東京工業大学.
- ③ 寺田芳弘, Mg-Al-Ca ダイカスト合金におけるクリープ中の転位組織解析, 日本金属学会, 平成 20 年 9 月 25 日, 熊本大学.
- ④ 寺田芳弘, Mg-Al-Ca 系ダイカスト合金における高温クリープ特性, 日本金属学会, 平成 20 年 3 月 28 日, 武蔵工業大学.
- ⑤ 寺田芳弘, Long Term Creep Properties of a Die-Cast Mg-Al-Ca Alloy, 第 6 回環太平洋材料国際会議, 平成 19 年 11 月 7 日, 濟州島 (韓国).
- ⑥ 寺田芳弘, Mg-Al-Ca ダイカスト合金のクリープ中における転位組織の発達, 日本金属学会, 平成 19 年 9 月 19 日, 岐阜大学.
- ⑦ 寺田芳弘, Mg-Al-Ca 系耐熱マグネシウム合金におけるクリープ破断特性, 日本材料科学会, 平成 19 年 5 月 25 日, 東京工業大学.

他 2 件。

〔その他〕

ホームページ等

<http://sigma.numse.nagoya-u.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

寺田 芳弘 (TERADA YOSHIHIRO)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40250485