

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560695

研究課題名（和文） 微細ラメラ組織を利用した超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 superior strength by utilizing fine lamellar microstructure

研究代表者

寺田 芳弘 (TERADA YOSHIHIRO)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号：40250485

研究成果の概要（和文）：亜共晶 $Mg_{1-x}Ca_x$ ($x = 2.8, 8.7, 14.8\text{mass}\%$) 铸造合金におけるクリープ挙動が、温度 473 K、応力 30 から 60 MPa にて調査された。本系合金の微細組織は、 α -Mg 相と C14- Mg_2Ca 相からなる連続的な共晶微細ラメラ組織中に初晶 α -Mg 相が不連続に分布したという特徴を示す。本系合金のクリープ曲線は三つの段階から構成される。すなわち、通常型の遷移クリープ領域、最小クリープ速度領域および加速クリープ領域である。Ca 量の増加に伴い、遷移クリープ領域におけるクリープ速度の減少幅は拡大し、加速クリープ領域の開始は遅滞する。また、最小クリープ速度の応力指数は、降伏応力以下の低応力側において 4 となり、これは本系合金のクリープ変形機構が転位の上昇運動に律速していることを示唆している。高温クリープ強度に及ぼす共晶微細ラメラ組織の影響は、ラメラ体積率 50%以上において顕著になることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：The creep behavior of hypoeutectic $Mg_{1-x}Ca_x$ ($x = 2.8, 8.7, \text{ and } 14.8 \text{ mass}\%$) cast alloys was investigated at 473 K under stresses between 30 and 60 MPa. The microstructure of the alloys is characterized by the discontinuously distributed primary α -Mg phase in a continuous eutectic fine lamellar structure consisting of α -Mg and C14- Mg_2Ca phases. The creep curves of the alloys exhibit three stages: a normal transient creep stage, a minimum creep rate stage and finally an accelerating stage. The decrease in creep rate during the transient stage becomes pronounced and the onset of the accelerating stage is delayed with increasing calcium concentration. The stress exponent of the minimum creep rate is four for each alloy for stresses below the yield stress. The creep of the alloys is controlled by the high-temperature climb of dislocations. The effect of the eutectic fine lamellar structure on creep strength is prominent when the volume fraction is below 50%.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			0
年度			0
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

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：高温材料，マグネシウム合金，クリープ変形，微細ラメラ組織

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。Mg-Al-Ca合金は、初晶 α 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 α 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。また、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、詳細な透過型電子顕微鏡組織観察から明らかにされている。

(3) 耐熱マグネシウム合金の高温強度を向上させるためには、変形の生じる α 粒の体積率を低減させ、共晶ラメラ組織の体積率を上昇させることが必要となる。しかし、活用すべき金属間化合物相の選定、および、 α 粒の体積率と高温強度の定量的関係については、これまで調査されていない。

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。』この逆転の発想により、新規な高強度耐熱マグネシウム合金を創成することが、本研究の目的である。高温強度を最大限に高めるために、『ラメラ複合強化』という新しい概念の材料強化機構を積極的に活用する。自動車エンジン周辺部の構造材料としての適用を念頭に置き、入手の容易な汎用元素のみでの合金開発を目指す。二酸化炭素排出削減を指向した、高度環境型の研究である。

(2)①Mg-Al-X(X=Ca, Sn, Pbなど)三元系合金では、 α 相/ラーベス相の二相共存領域が存在する。 α /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系三元系

に着目した。本三元系において α /Mg₂Caおよび α /Al₂Caの二相共存領域が存在する。

② α 相/ラーベス相により、微細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、 α 相/ラーベス相は微細ラメラ組織を形成すること、また、合金組成の最適化によりラメラ体積率を高められることがわかる。

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、高温強度が劇的に向上することが広く認識されている。

以上の3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。なお、候補のラーベス相は、Mg₂Ca, Mg₂Sn, Mg₂Pbなど6種類である。

(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択する。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℃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、 α 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組織制御するための基礎データとして利用される。高温使用時の組織安定性を高めることを目的として、物理パラメータの温度依存性についても、あわせて調査を実施する。

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、 α /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。

④高温強度調査：作成したフルメラ耐熱マ

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、変形後の転位下部組織を電子顕微鏡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) α -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。溶解炉を早急に立上げた後、着目の二元系共晶合金の作成を行う。なお、Mg-X 二元系状態図は十分に確立している。

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、高温強化相として最も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、広い温度域にわたって調査する。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、最大アルミニウム固溶量、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、あわせて調査を実施する。

② α -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。 α -Mg相/ラーベス相間の格子ミスマッチとラメラ組織形態の関連について調査し、組織形態安定となる組成条件を明らかにする。

(3) α -Mg/ラーベス二相組織の組織形成過程

①Mg-X 二元系の知見を基礎として、Mg-Al-X 三元系にまで調査領域を拡張する。すなわち、二元系にて作成した α -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。耐熱マグネシウム合金の最適組成を、最大限に絞り込むことが可能となる。

②Mg-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、 α -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) α -Mg/ラーベス二相フルメラ合金の機械的性質

①作成した α -Mg/ラーベス二相フル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総合的に評価する。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、ラメラ方位およびラーベス相体積率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。 α -Mg/ラーベス二相フル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-Ca 系亜共晶合金は、初晶 α -Mg 相と共晶 α -Mg/C14-Mg₂Ca 微細ラメラの混合組織を有する。マグネシウム合金の高温強度向上に果たす微細ラメラ組織の有用性を評価するために、三種類の Mg-Ca 系亜共晶合金について、そのクリープ特性を温度 473K、応力 50MPa 以下の低応力において調査した。クリープ強度に及ぼす微細ラメラ体積率の影響を明らかにするとともに、クリープ変形機構についても、あわせて調査を行った。

①応力負荷直後の遷移クリープ域初期において、クリープ速度は Ca 量によらずほぼ一定となり、その応力指数は 1 となる。これに対し、最小クリープ速度は、Ca 量の増加に伴い単調に減少する。そして、最小クリープ速度の応力指数は 4 となることが明らかとなった。これらの結果は、本系合金のクリープ変形機構が転位の上昇運動であることを示唆している。

②Mg-Ca 二元系鑄造合金では、初晶 α -Mg 粒内および共晶 α -Mg/C14-Mg₂Ca ラメラ組織内部ともに、鑄造時に多量の転位が材料中に導入される。初晶 α -Mg 粒内における転位の性状を解析したところ、大部分の転位は六方最密構造の底面上に位置しており、また、そのバーガーズベクトルから $\langle a \rangle$ 転位であることが明らかとなった。ラメラ組織中の転位は、 α -Mg 相および C14-Mg₂Ca 相の 2 つの相を貫通するように存在している。本系合金のクリープでは、鑄造時に導入された初期転位が容易にすべることにより遷移クリープが生じ、このため遷移クリープ初期におけるクリープ速度の応力指数が 1 になるものと考えられる。

(2) Mg-Ca 系亜共晶合金は、初晶 α -Mg 相と共晶 α -Mg/C14-Mg₂Ca 微細ラメラの混合組織を有

する。マグネシウム合金の高温強度向上に果たす微細ラメラ相の有用性を評価するために三種類のMg-Ca系亜共晶合金について、そのクリープ特性を温度473K、応力50MPa以下の低応力において調査した。クリープ強度に及ぼす微細ラメラ体積率の影響および本系合金における転位下部組織を明らかにするとともに、クリープ変形機構についても調査を行った。

①応力負荷直後の遷移クリープ域初期において、クリープ速度はCa量によらずほぼ一定となり、その応力指数は1となる。これに対し、最小クリープ速度は、Ca量の増加に伴い単調に減少する。そして、最小クリープ速度の応力指数は4となる。これらの結果は、本系合金のクリープ変形機構が転位の上昇運動であることを示唆している。

②初晶 α -Mg粒内と共晶 α -Mg/C14-Mg₂Caラメラ組織内部ともに、鑄造時に多量の転位が導入される。初晶 α -Mg粒内における転位の性状を解析したところ、大部分の転位は六方最密構造の底面上に位置しており、また、ラメラ組織中の転位は、 α -Mg相およびC14-Mg₂Ca相の2つの相を貫通するように存在している。本系合金のクリープでは、鑄造時に導入された初期転位の容易すべりによりクリープ変形が生じ、このため遷移クリープ初期におけるクリープ速度の応力指数は1になるものと考えられる。

③Mg合金におけるクリープ破断寿命は、ラソンミラーパラメータにより整理され、ラソンミラー定数は15から20の範囲となることが明らかとなった。この知見は、耐熱マグネシウム合金におけるクリープ破断寿命予測にあたり有用と考えられる。

(3)Mg-Ca系亜共晶合金は、初晶 α -Mg相と共晶 α -Mg/C14-Mg₂Ca微細ラメラの混合組織を有する。マグネシウム合金の高温強度向上に果たす微細ラメラ組織の有用性を評価するために、三種類のMg-Ca系亜共晶合金および一種類のMg-Ca系過共晶合金について、そのクリープ特性を温度473K、応力60MPa以下の低応力において調査した。クリープ強度に及ぼす初晶体積率の影響および本系合金における転位下部組織を明らかにするとともに、クリープ変形機構についても調査を行った。

①応力負荷直後の遷移クリープ域初期において、クリープ速度は亜共晶・過共晶によらず、またCa量によらずほぼ一定となり、その応力指数は1となる。これに対し、最小クリープ速度の応力指数は4となる。これらの結果は、過共晶も含め本系合金のクリープ変形機構が転位の上昇運動であることを示唆

している。

②初晶 α -Mg粒内および共晶 α -Mg/C14-Mg₂Caラメラ組織内部ともに、鑄造時に多量の転位が導入される。ラメラ組織中の転位は、 α -Mg相およびC14-Mg₂Ca相の2つの相を貫通するように存在している。初晶 α -Mg粒内に導入された転位は、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、鑄造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。転位の底面上成分は、応力を負荷すると底面上を容易すべりし、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。本合金のクリープ中における個々の転位の動きは、転位の底面上成分の容易すべりと非底面上成分であるジョグの上昇運動とのコンビネーションによって生ずる。 α -Mg相を被覆する共晶微細ラメラ組織は、ジョグのクライム速度を低減させる働きを有する。

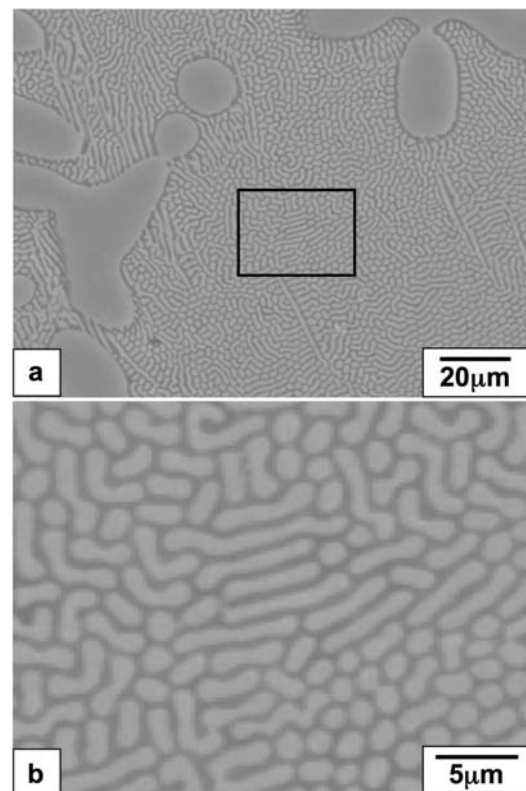


図1. Mg-14.8mass%Ca合金におけるSEM組織。
(a)中の四角で囲んだ領域を拡大したものを(b)に示す。

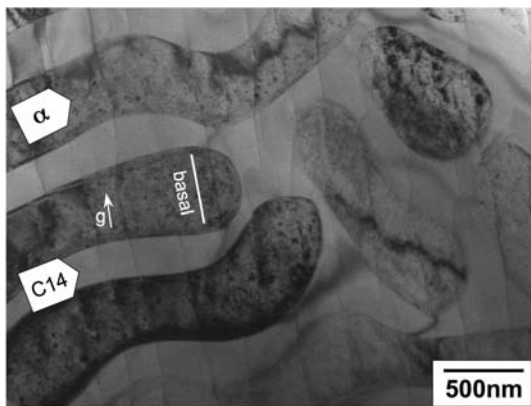


図2. Mg-14.8mass%Ca合金におけるTEM明視野像. α -Mg相とC14-Mg₂Ca相のラメラ組織中に転位が導入されている.

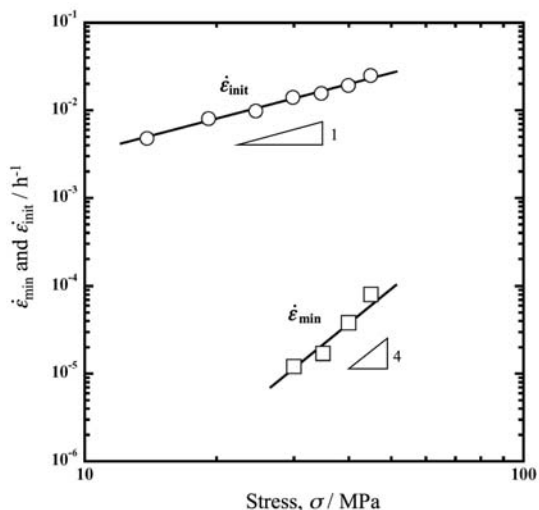


図3. Mg-14.8mass%Ca合金の473Kにおける最小クリープ速度および負荷直後クリープ速度と応力の関係.

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16件)

① N. Takata, H. G. Armaki, Y. Terada, M. Takeyama, K. S. Kumar: Plastic Deformation of the C14 Laves Phase (Fe, Ni)₂Nb, *Scr. Mater.*, 68, 615-618, (2013), 査読有, doi:10.1016/j.scripta

mat.2012.12.019.

- ② 味噌作裕, I. Tarigan, 高田尚記, 寺田芳弘, 竹山雅夫: Fe-20Cr-30Ni-2Nb オーステナイト系耐熱鋼の1073Kにおける水蒸気雰囲気下でのクリープ特性, *耐熱金属材料123委員会研究報告*, 54, 7-17, (2013), 査読無.
- ③ F. Gao, N. Takata, Y. Terada, M. Takeyama: Precipitation Kinetics and Morphology of Fe₂Nb TCP Phase and Ni₃Nb GCP Phase in Novel Fe-Cr-Ni-Nb Austenitic Heat Resistant Steels at 1073K, *耐熱金属材料123委員会研究報告*, 54, 19-31, (2013), 査読無.
- ④ 柴山淳史, 寺田芳弘, 村田純教, 森永正彦: Mg-Ca二元系亜共晶合金における高温クリープ挙動, *日本金属学会誌*, 76, 251-255, (2012), 査読有, <http://www.jim.or.jp/journal/j/76/04/251-255.html>.
- ⑤ Y. Shioda, Y. Terada, Y. Murata: Creep Properties of Binary Mg-Ca Cast Alloys at 473K, *Mater. Sci. Technol. Jpn.*, 49, 132-138, (2012), 査読有.
- ⑥ Y. Terada, Y. Murata, T. Sato, M. Morinaga: Dislocation Movements during High-Temperature Creep in Die-Cast Mg-Al-Ca Alloys, *Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, The Japan Institute of Metals, Sendai, 1-4, (2012), 査読有.
- ⑦ 鈴木洗介, 高田尚記, 寺田芳弘, 竹山雅夫: Fe-Ni-Nb-Mo 4元系における γ -Fe/TCP/GCP相間の高温における相平衡と元素分配, *耐熱金属材料123委員会研究報告*, 53, 205-215, (2012), 査読無.
- ⑧ Y. Terada, M. Tsukahara, A. Shibayama, Y. Murata, M. Morinaga: Creep Characteristics of a Hypoeutectic Mg-Ca Binary Alloy with a Near-Fully Lamellar Microstructure, *Scr. Mater.*, 64, 1039-1042, (2011), 査読有, doi:10.1016/j.scriptamat.2011.02.016.
- ⑨ Y. Terada, Y. Murata, T. Sato, M. Morinaga: Assessment of Creep Rupture Life of Die-Cast Mg-Al-Mn Alloy, *Mater. Sci. Technol. Jpn.*, 48, 134-138, (2011), 査読有.
- ⑩ Y. Terada, Y. Murata, T. Sato, M. Morinaga: Analysis of Creep Rupture Life of Mg-Al-Mn Alloy Produced by Die-Casting, *Mater. Chem. Phys.*, 128, 32-34, (2011), 査読有, doi:10.1016/j.

matchemphys. 2011. 03. 030.

- ⑪ 泉 幸貴, 寺田芳弘, 竹山雅夫: Ni 基鍛造合金における γ' 相の組織安定性に及ぼす格子ミスフィットの影響, 耐熱金属材料 123 委員会研究報告, 52, 363-374, (2011), 査読無.
- ⑫ T. Shintani, Y. Murata, Y. Terada, M. Morinaga: Evaluation of Dislocation Density in a Mg-Al-Mn-Ca Alloy Determined by X-ray Diffractometry and Transmission Electron Microscopy, Mater. Trans., 51, 1067-1071, (2010), 査読有, doi:10.2320/matertrans.M2010 021.
- ⑬ Y. Terada, T. Sato: Assessment of Creep Rupture Life of Heat Resistant Mg-Al-Ca Alloys, J. Alloys Comp., 504, 261-264, (2010), 査読有, doi:10.1016/j.jallcom. 2010.05.108.
- ⑭ A. Shibayama, Y. Terada, Y. Murata, M. Morinaga: Creep Behavior of Hypoeutectic Mg-Ca Binary Alloys, Mater. Trans., 51, 2284-2288, (2010), 査読有, doi:10.2320/matertrans.M2010 201.
- ⑮ 新谷剛志, 村田純教, 寺田芳弘, 森永正彦: X線プロファイル解析および透過型電子顕微鏡による Mg-Al-Mn-Ca 合金の転位密度測定, 日本金属学会誌, 74, 806-810, (2010), 査読有, <http://www.jim.or.jp/journal/j/74/12/806-810.html>.
- ⑯ 杉岡真伍, 山下浩司, 寺田芳弘, 村田純教: Fe-Cr の相互拡散に及ぼす第三元素の効果, 耐熱金属材料 123 委員会研究報告, 51, 211-217, (2010), 査読無.

[学会発表] (計 25 件)

- ① 井田駿太郎, 高田尚記, 寺田芳弘, 竹山雅夫: 鍛造 Ni 基超合金 Inconel 718 における組織形成に及ぼす時効熱処理の影響, 日本鉄鋼協会, 平成 25 年 3 月 28 日, 東京電機大学.
- ② 久澤大夢, 泉 幸貴, 高田尚記, 寺田芳弘, 竹山雅夫: 鍛造 Ni 基超合金における γ' 相の組織形態と格子ミスフィット, 日本鉄鋼協会, 平成 24 年 9 月 17 日, 愛媛大学.
- ③ 久澤大夢, 泉 幸貴, 寺田芳弘, 竹山雅夫: Ni 基鍛造合金 Inconel X-750 における γ' 相の析出形態と格子ミスフィット, 日本熱処理技術協会, 平成 24 年 6 月 14 日, 東京工業大学.
- ④ 泉 幸貴, 寺田芳弘, 竹山雅夫: Ni 基鍛

造合金における γ' 相の組織形態に及ぼす格子ミスフィットの影響, 日本金属学会, 平成 24 年 3 月 30 日, 横浜国立大学.

- ⑤ 久澤大夢, 泉 幸貴, 寺田芳弘, 竹山雅夫: 鍛造 Ni 基超合金における γ' 相の組織形態と格子ミスフィット, 日本鉄鋼協会, 平成 24 年 3 月 29 日, 横浜国立大学.
- ⑥ 泉 幸貴, 寺田芳弘, 竹山雅夫: Ni 基鍛造合金における γ' 相の組織安定性に及ぼす格子ミスフィットの影響, 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会, 平成 23 年 11 月 29 日, 東京工業大学.
- ⑦ 柴山淳史, 寺田芳弘, 村田純教, 森永正彦: Mg-Ca 二元系鑄造合金の高温クリープ強度に及ぼす Al 添加の影響, 学生による材料フォーラム, 平成 22 年 11 月 25 日, 名古屋大学.

他 18 件.

[その他]
ホームページ等
<http://www.materia.titech.ac.jp/terada.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺田 芳弘 (TERADA YOSHIHIRO)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
准教授
研究者番号: 40250485