マグネシウム合金の熱間硬さにおよぼすその 金属間化合物の影響

市川 理衛* 斎藤 玲子**

Effect of intermetallic compounds of magnesium on the hot hardness of its alloys

(UDC 669. 715: 620. 178. 1)

ICHIKAWA Riei* SAITO Reiko**

The effect of intermetallic compounds on the hardness of magnesium alloys at the temperatures between room temperature and 450°C was investigated on binary alloys of Mg-Ag, Mg-Al, Mg-Bi, Mg-Ca, Mg-Cu, Mg-La, Mg-Ni, Mg-Sb, Mg-Si, Mg-Th, and Mg-Zn, containing various amount of the respective alloying elements from a small amount up to the composition of the intermetallic compound. Hot strength of two phase alloys is thought to depend on the hot hardness of the matrix solid solution as well as that of the second phase including intermetallic compound. This was examined on binary magnesium alloys named above.

The results obtained are as follows:

- 1) Hot hardness-temperature relationships showed that the softening was displaced to higher temperature in the primary solid solution alloys containing La, Th and Ag than the alloys containing Al, Zn, Si and others.
- 2) The definite inflection point on hardness-temperature curve was observed on some alloys at the composition of intermetallic compound and the point a was found to correspond to about 50~70 % of the melting temperature (°K) of the compound.
- 3) Most intermetallic compounds were found to be brittle at the temperature below the inflection point but were found to be plastic at the temperature above it. Higher inflection temperature was observed in Mg-La, Mg-Th and Mg-Ni compounds whereas lower inflection temperature was found in Mg-Zn and Mg-Ag compounds. On the compounds of Mg-Bi, Mg-Sb and Mg-Si no clear inflection point could be found, where hardness went down gradually by heating.
- 4) Hardness of compounds at room temperature was found to be well correlated to the size factor of the alloying element against magnesium and the higher hardness was observed on the compound of the element with greater difference in atomic diameter from magnesium.

1. 緒 言

マグネシウム合金の熱間における物理的性質および機械的性質については、従来多くの研究がなされているが、なお、不明の点も残されている。とくに熱間における加工性は、合金の組織の地となる固溶体の加工性と第2相を構成する金属間化合物の加工性の総合的性質を示すものと考えられる。また加工性の目安としては、各温度における硬さを測定することが簡便であるから、他の金属や合金についての多くの報告でも硬さ温度曲線を求めている。たとえば純金属の硬さ温度曲線は、Westbrookにより、室温から融点 (T_m °K) の約0.55附近の温度までは温度上昇による硬さの減少は少ないが、それ以上では著しく軟化することが判明している¹⁾。また彼は若干のカーバイドや金属間化合物においても、その硬さの温

度による変化は純金属の場合と類似していると報告している^{2),3)}。これに対し Petty は、銀、アルミニウムなど若干の金属の低温における軟化 ($0.1 \sim 0.15 T_m$ °K) について実験を行ない⁴⁾、またアルミニウムの金属間化合物についても考察を行なっている⁵⁾。

本研究ではマグネシウム2元合金の加工性、とくに熱間における加工性を検討する一手段として、実用合金の成分範囲から第2相を構成する金属間化合物（または中間固溶体）の単相になる成分範囲にいたるまでの硬さ温度関係を求め、とくに金属間化合物（中間相を含む）の硬さ温度曲線から実用合金の加工性におよぼすその影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試合金

* 名古屋工業大学 教授 工博 Prof., Nagoya Institute of Technology, Dr. Eng.

**名古屋工業大学 Nagoya Institute of Technology.

Table 1 Properties of Magnesium Binary Intermetallic Compounds.

Compound	Composition		Melting temperature (°C) (8)	Crystal (9) Structure
	quoted (8)	analyzed		
Mg ₃ Ag	56.5 ~ 59.7 % Ag	53.1 % Ag	492° ^a	Hexagonal
Mg ₁₇ Al ₁₂	42 ~ 50 % Al	51.6 % Al	462	A 12
Mg ₃ Bi ₂	82.2 ~ 85 % Bi	78.0 % Bi	700 ^a	D 5 ₂
Mg ₂ Ca	45.18 % Ca	46.5 % Ca	714	C 14
Mg ₂ Cu	56.6 % Cu	55.2 % Cu	568	Orthorhombic
Mg ₉ La	38.83 % La	33.2 % La	675 ^a	b
Mg ₂ Ni	54.68 % Ni	57.3 % Ni	760 ^a	Hexagonal
Mg ₃ Sb ₂	76.95 % Sb	68.9 % Sb	930 ^a	D 5 ₂
Mg ₂ Si	36.61 % Si	29.4 % Si	1102	C 1
Mg ₅ Th (10)	65 % Th	53.3 % Th	772 ^a	Cubic
MgZn	72.89 % Zn	72.6 % Zn	365 ^b	c

(a) compound formed by peritectic reaction
(b) structure is not exactly known.

試料として用いた合金は、高純度マグネシウムに Ag, Al, Bi, **Ca**, Cu, La, Ni, Sb, Si, Th および Zn をそれぞれ加えた合金である。合金成分の添加量はマグネシウムの一次固溶体側から **Table 1** に示す金属間化合物の組成までである。融解は高アルミナ・ルツボ中で行なつたが、**Table 1** に示す Mg₂Si は融点が高く熔融マグネシウム中にケイ素を添加したのみでは完全に化合しないので、ケイ素を添加後 800℃ で50時間保持して作製した。また Mg-Th, Mg-La 合金も金属間化合物のみの作製がやや困難であつたから、いつたん融解、凝固した試料について、アルゴン気流中で帯融解を数回行なつて金属間化合物を試料の一端にある程度移動集中させることをこころみた。しかし、ほとんどの金属間化合物はこのような融解法、精製法では純粋に得ることは困難であるため、化合物の硬さを測定するさいは、金属間化合物の配合組成でマトリックスとなつている金属間化合物の組織上で圧痕を付けることとして測定した。

2.2 硬さ測定

常温および熱間での硬さ測定は **Fig.1** に示すような装置中でアルゴン気流中でマイクロピツカースにより行なつた。荷重は60, 100, 200 g の3種中から適当に選び、圧痕の計測は常温に冷却して後行なつた。

3. 結果および考察

3.1 種々の2元合金の熱間硬さ

2元合金の熱間硬さの測定結果を**Fig. 2** に示す。試料の合金成分の添加量は0.2%付近からちょうど金属間化合物の組成に当る濃度までの範囲である。それぞれの合金においてマグネシウムとの金属間化合物もしくはそれにもっとも近い成分の合金について、硬さ温度曲線

Fig. 1 The Instrument for Hot Hardness Testing.

(軟化曲線)をみると、ある一定温度までは軟化の程度が少ないが、ある温度を境にして急激に軟化する。添加成分量が少なくなるとはがたつて、軟化曲線は緩慢になつて軟化点は低温側に移行し、明らかな軟化点は観察されなくなる。以上の点より、合金の熱間硬さは合金成分量が少ない場合は、ベースとなる固溶体の熱間硬さ変化が優先し、合金成分量が増加するにつれて組織の中に分散している第2相の金属間化合物（または中間固溶体）の影響が優先してくることを示している。結晶粒度や分散している第2相の大きさの相違などで、同一合金成分の場合でも硬さ変化に多少の差異はあるにしても、分散している金属間化合物自体の軟化温度が高いほど、その合金の熱間硬さが高温まで維持されることが推量される。たとえば合金成分約5%以下の実用合金の成分範囲では、La, Th, Ca, Ag などを含む合金の軟化温度が高

Fig. 2 Hot hardness of binary alloys.

い。とくに La, や Th, を含む合金は軟化が遅く耐熱性が高くれているが、その理由の一つとして、合金中に分散しているこれらの金属とマグネシウムとの金属間化合物の軟化温度が高いことが考えられる。しかし第二にベースになるマグネシウム固溶体の熱間硬さも合金の軟化温度を大きく支配することは論をまたない。ベースになるマグネシウム固溶体の熱間硬さは、添加元素の種類や量によっても差があるが、**Fig. 2** からわかるように、マグネシウムの固溶体または固溶体に近い成分組成では La, Th, Ag などを含む合金が、軟化をおこす温度が比較的高温側にずれている。これらの傾向のうちとくに La のような希土類元素を含む合金については、既報のマグネシウム合金の再結晶温度の測定結果の傾向と一致する^{6),7)}

以上の二つの観点から固溶体においても高温まで硬さが維持され、しかも第2相となる金属間化合物の軟化温度も高いような合金が軟化が遅いことがわかる。

3.2 マグネシウムの金属間化合物の熱間硬さ

この実験で対象とした金属間化合物の二・三の性質を **Table 1** に示す。これらの化合物はいずれもマグネシウムリッチの化合物のみであるが、それら金属間化合物の熱間硬さを **Fig. 3** に、また硬さ温度曲線がかなり屈曲する点より求めたおよその軟化温度 (Inflection Temperature) を **Table 2** に総括して示す。**Fig. 4** はこれらの金属間化合物の常温での硬さと合金元素のマグネシウムに対する Size factor を比較したものであるが、図からみられるようにマグネシウムと添加金属との原子半径の差が大きいほど高い常温硬さを示すことが認められた。

また Mg-Ni, Mg-Cu, および Mg-Zn, 化合物は室温から軟化温度までは硬さの減少が非常にわずかであるため、軟化点がはつきりしているが、Bi, Sb, Si などとの

Table 2 Inflection temperatures of intermetallic compounds obtained.

Compound	Melting temperature (T_m °K)	Observed Inflection temperature range (°C)	Average Inflection temperature (T_i °K)	T_m, T_i T_i/T_m
Mg ₃ Ag	765	200~250	498	0.65
Mg ₁₇ Al ₁₂	735	250~300	548	0.75
Mg ₃ Bi ₂	973	a		
Mg ₂ Ca	987	250~300	548	0.56
Mg ₂ Cu	841	250~300	548	0.65
Mg ₉ La	948	300~350	598	0.63
Mg ₂ Ni	1033	300~350	598	0.58
Mg ₃ Sb ₂	1203	a		
Mg ₂ Si	1375	a		
Mg ₅ Th	1045	300~350	598	0.57
MgZn	638	150~200	448	0.70

(a) not clearly observed

Fig. 3 Hot hardness of some intermetallic compounds.

Fig. 4 Relation between room temperature hardness of intermetallic compounds and the size factor of their alloying elements to magnesium.

化合物の硬さは温度の上昇とともにだらかに低下してはつきりした軟化点は観察されない。元素の種類によるこのような差異は化合物の結晶構造にもとづく性質の差異であると考えられる。これらの結果から融点 (T_m °K) と図よりえた軟化温度 (T_i °K) との関係を示 **Fig. 5** に示

す。図中の I. II の直線は $T_i/T_m = 0.5$ および 0.7 を示したもので、ほとんどの化合物の軟化点はこの直線間に含まれる。この値はアルミニウム化合物において得られた結果⁹⁾ とほぼ一致する。このうち Mg-La, Mg-Ni および Mg-Th 化合物では軟化温度が高く, Mg-Zn, Mg-Ag 化合物では軟化温度が低いことが認められる。

Photo. 1 は $Mg_{17}Al_{12}$ の常温および軟化温度以上の温度での硬さ測定の際の圧痕を示したもので、軟化点以下の温度範囲では化合物はほとんど塑性的変形を示さず、割れてしまうが、軟化温度以上では割れは観察されず圧痕の周囲にしわがみられ、変形は塑性的変形であることが認められる。このことより、軟化温度の前後では硬さ測定の際の圧子による変形はまったく異なる機構に支配されるものと思われる。

Fig. 5 Relation between melting temperature and inflection temperature.

4. 結 言

マグネシウム合金の高温加工性、または高温強さを検討する一手段として上記の実験を行ない、次の結果がえられた。

1. 合金の熱間硬さは素地となる固溶体またはマグネシウムの熱間における硬さと第2相を構成する化合物の熱間における硬さとが加わってくる。
2. 固溶体またはそれに近い組成では La, Th, Ag などを含む合金が比較的軟化が遅れる。
3. マグネシウム金属間化合物の硬さ温度曲線を見ると融点 (°K) の $0.5 \sim 0.7$ 附近の温度以上で著しく軟化する。Mg-La, Mg-Th, および Mg-Ni 化合物で

Photo. 1 Vickers hardness indentation of on Mg-Al compound $Mg_{17}Al_{12}$.

- (a) indented at room temperature.
- (b) indented at 400°C .

は軟化温度が高く, Mg-Zn, Mg-Ag 化合物では低い。また Mg-Bi, Mg-Sb, および Mg-Si 化合物では軟化がなだらかにおこり、著しい軟化点は認められない。

4. マグネシウム金属間化合物の常温硬さはマグネシウムと化合物を構成する元素との原子半径の差の大きいものほど高い傾向がある。

〔参 考 文 献〕

- 1) J. H. Westbrook: Trans ASM Vol 45 (1953). 221
- 2) J. H. Westbrook: Trans AIME Vol 209 (1957). 808
- 3) J. H. Westbrook: J. Electrochem. Soc. Vol 103 (1956). 54
- 4) E. R. Petty: J. Inst. Met. Vol 89 (1960/61) 123
- 5) E. R. Petty: J. Inst. Met. Vol 89 (1960/61) 343
- 6) 市川: 軽金属 No. 18 (1956) 86
- 7) 市川: 軽金属 No. 18 (1956) 91
- 8) M. Hansen: "Constitution Binary Alloys (1958)"
- 9) W. B. Person: "Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals and Alloys" (1958)
- 10) A. S. Yamamoto and W. Rostoker: Trans. ASM. Vol 50 (1958), 1090