Mg-Al-Ca ダイカスト合金における微細 C15-Al₂Ca 相による析出分散強化

野 本 朝 輝^{1,*1} 柏瀬早季子^{1,*1} 中 川 恭 輔^{1,*1} 久 澤 大 夢² 寺 田 芳 弘^{1,*2}

¹東京工業大学物質理工学院材料系

²徳島大学社会産業理工学研究部

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 82, No. 4 (2018), pp. 94-101

© 2018 The Japan Institute of Metals and Materials

Strengthening of Mg-Al-Ca Die-Cast Alloy with Fine C15-Al₂Ca Precipitates

Asahi Nomoto^{1,*1}, Sakiko Kashiwase^{1,*1}, Kyosuke Nakagawa^{1,*1}, Hiromu Hisazawa² and Yoshihiro Terada^{1,*2}

¹Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8502

²Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University, Tokushima 770-8506

Age-hardening behavior of a Mg-4.98Al-1.46Ca (mass%) die-cast alloy was investigated at the temperature range between 473 and 623 K. Transmission electron microscopy shows that fine C15-Al₂Ca precipitates with a disc-shaped morphology are placed on the (0001) basal plane of the α -Mg matrix phase at the 523 K/10 h peak-aged condition, while they coarsen at the 623 K/100 h over-aged condition. The ultimate tensile strength of the peak-aged alloy is usually higher than that of the over-aged alloy for approximately 40 MPa at both 298 and 473 K, indicating that the precipitation strengthening by fine C15-Al₂Ca precipitates is operative even at high temperatures. Dislocations are introduced within the α -Mg matrix phase of the alloy during die-casting; the dislocations are mostly α type and the dislocation segments are mainly located on the (0001) basal plane. The interrelation between fine C15-Al₂Ca precipitates and dislocations during tensile deformation is discussed based on the results of tensile tests. [doi:10.2320/jinstmet.JBW201702]

(Received September 26, 2017; Accepted January 9, 2018; Published March 2, 2018)

Keywords: magnesium alloy, age-hardening, Laves phase, tensile strength, dislocation

1. 緒 言

マグネシウム合金は、自動車の高燃費を達成し二酸化炭素排出量を最小化することを目的として、自動車用軽量構造物材料として有望視されている¹⁾。現在、マグネシウム合金の自動車用部材としての適用は、エンジンブロックやエンジンクレードルへの極めて限られた適用例を除いて、室温部材に限定されている。マグネシウム合金の実質的な使用量を加速度的に増加させるためには、使用中に高温となる自動車用パワートレイン部材への適用を、さらに拡大することが必要とされる²⁾。このように、自動車のさらなる軽量化を促進するために、アルミニウム合金や鉄基合金の代替となる、優れた高温強度を有するパワートレイン用耐熱マグネシウム合金を開発することが、社会的に強く要請されている^{3,4)}。

ダイカスト法は、複雑形状を有する部材に対する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って最も汎用的に用いられている製造手法である⁵⁾。Mg-Al系ダイカスト合金の高温強度は、シリコン、ストロンチウムおよ

びカルシウムを単独または複合添加することにより向上させることができる⁶⁻⁹⁾。これら合金元素の中で、カルシウムは密度が低く安価であることから、レアアース元素に置き換わる有効な添加元素として有望視されている¹⁰⁻¹⁴⁾。この十数年の間、パワートレイン用の耐熱マグネシウム合金を開発することを目的とした研究が活発に行われ¹⁵⁾、優れた高温強度を有するコスト性に優れた Mg-Al-Ca 系合金が開発されてきた¹⁶⁻²⁰⁾。

Mg-Al-Ca 系ダイカスト合金の組織は、初晶 α -Mg 相とこれを被覆する共晶ラメラ組織から構成されており、共晶ラメラ組織は A3(hcp)相と C36構造を有する三元系金属間化合物相 (Mg,Al)₂Ca の二相から成る²¹⁾。ここで、高温時効熱処理中における、共晶ラメラ組織および初晶 α -Mg 粒内組織の変化として、以下の点が報告されている。まず、初晶 α -Mg 相を被覆する共晶ラメラ組織において、三元系金属間化合物相 C36-(Mg,Al)₂Ca は 673 K 以下の温度範囲において非平衡であり²²⁾、573 K にて等温保持することにより C36-(Mg,Al)₂Ca 相は C15-Al₂Ca 平衡相に相変態する²³⁾。これに対し、初晶 α -Mg 粒内では、448~623 K の等温時効熱処理中に C15-Al₂Ca 相が (0001) 底面上に円盤状に微細析出し、C15-Al₂Ca 析出相と α -Mg 母相の間には、両相における最密面および最密方向がそれぞれ平行となる下記の結晶方位関係が存在する²⁴⁾。

*1 東京工業大学大学院生 (Graduate Student, Tokyo Institute of Technology)

*2 Corresponding author, E-mail: terada.y.ab@m.titech.ac.jp

$$\{111\}_{\text{C15}}//\{0001\}_{\alpha}, [01\bar{1}]_{\text{C15}}//[0\bar{1}10]_{\alpha}$$

Mg-5.1Al-2.6Ca-0.14Sr(mass%) ダイカスト合金において、等温時効熱処理中に α -Mg 母相内に C15-Al₂Ca 相が析出すると、高温クリープ強度が向上することがクリープ試験温度 448 K にて確認されている²⁴⁾。本研究では、C15-Al₂Ca 相による析出分散強化を定量的に評価するために、最も基本的な組成を有する Mg-Al-Ca 系合金である Mg-5Al-1.5Ca(mass%) ダイカスト合金について、以下の三点を明らかにすることを目的とする。第一に、Mg-5Al-1.5Ca ダイカスト合金の時効硬化挙動を調査し、C15-Al₂Ca 相の析出および粗大化の速度論を明らかにする。第二に、ピーク時効材および過時効材について、室温および高温にて引張試験を行い、C15-Al₂Ca 相による析出分散強化量を、温度およびひずみ速度の観点から定量的に明らかにする。そして第三に、ダイカスト材および引張試験材について転位組織を観察し、転位性状を明らかにするとともに、転位ムーブメントに及ぼす C15-Al₂Ca 析出相の役割を明らかにする。

2. 実験方法

供試材は Mg-5Al-1.5Ca 合金であり、その合金組成を Table 1 に示す。本合金の溶解は 1 vol% SF₆-99 vol% CO₂ 混合ガス雰囲気中にて行い、コールドチャンバー式のダイカスト法によりサイズ 50×70×3 mm³ の板材を作製した。なお、ダイカスト時の溶湯温度および鋳型温度は、それぞれ 993 および 473 K としている。作製した板状試料について、光学顕微鏡および電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM; Field Emission-Scanning Electron Microscopy)による組織観察を行った。組織観察にあたっては、埋込んだ試料について標準的な機械研磨を施した後、2 vol% 硝酸-98 vol% エチルアルコール溶液中にて腐食を施した。

ダイカスト材について、温度 473~623 K、時効時間 36~3.6×10⁵ s (100 h) の範囲にて時効熱処理を施した。硬さはマイクロビッカース硬度計により測定した。なお、硬さの測定にあたって、測定荷重は 0.3 kgf とし荷重保持時間は 10 s としている。ダイカストまま材および時効熱処理材について各試料 7 点の測定を行い、最大値と最小値を除いた 5 点の平均値から硬さを求めた。また、ダイカスト法により作製した厚さ 3 mm の板材から、放電加工機および機械研磨により Fig. 1

Table 1 Chemical composition of the Mg-5Al-1.5Ca alloy used in this study (in mass%).

Element	Al	Ca	Mn	Mg
	4.98	1.46	0.34	bal.

Fig. 1 Specimen for tensile tests used in this study (in millimeters).

に示す形状の平行部サイズ 18×3×1 mm³ の引張試験片を切出した。引張試験は、室温の 298 K および高温の 473 K の二温度にて、大気中、ひずみ速度 1.0×10⁻⁵~4.6×10⁻⁴ s⁻¹ の範囲にて行った。

ダイカスト材および引張変形材平行部から透過型電子顕微鏡観察用の薄膜を切出し、直径 3 mm の円盤状試料に加工した。機械研磨により厚さを 120 μm とした後、円盤状試料を 10 vol% 過塩素酸-90 vol% エチルアルコール混合溶液中にてツインジェット式電解研磨装置により電解研磨した。なお、混合溶液を作製するにあたり、60% 過塩素酸を用いている。電解研磨条件は、温度 243 K にて電圧を 25 V としており、この時の研磨電流は約 0.1 A となる。電解研磨により孔をあけた薄膜について、加速電圧 200 kV にて透過型電子顕微鏡による微細析出組織および転位組織の観察を行った。なお、観察にあたって、電子線の入射ベクトル **B** は六方晶における [1210] 方向としている。

3. 実験結果および考察

3.1 ダイカスト材のミクロ組織

Mg-5Al-1.5Ca ダイカスト合金の光学顕微鏡組織を Fig. 2 に示す。本合金は、白いコントラストの初晶 α -Mg 粒の周囲を、黒いコントラストの共晶組織が被覆する組織となる。線分析法により計測したところ、初晶 α -Mg 粒の平均粒径は 5.9 μm である。本ダイカスト合金を FE-SEM により高倍率観察を行った結果を Fig. 3 に示す。初晶 α -Mg 粒の周囲に存在する共晶組織は、暗いコントラストの A3(hcp) 相と明るいコントラストの C36-(Mg,Al)₂Ca 金属間化合物相により構成される²³⁾。この共晶領域において、両相が部分的にラメラ状に晶出していることが認められる。

3.2 時効硬化挙動

Mg-5Al-1.5Ca ダイカスト合金の時効硬化挙動を明らかにするために、マイクロビッカース硬度計により硬さを計測した。本研究における圧痕の一例を、光学顕微鏡写真として Fig. 4 に示す。圧痕の対角線長さは約 40 μm であり、一つの

Fig. 2 Optical microscope image of the die-cast Mg-5Al-1.5Ca alloy.

Fig. 3 FE-SEM image of the die-cast Mg-5Al-1.5Ca alloy.

Fig. 4 Photomicrograph of indentation for micro-Vickers hardness test.

圧痕は数十個の初晶 α -Mg 粒を含んでいる。このため、本研究において測定される硬さ結果には、広い組織領域の硬さ情報が反映されているものといえる。

Mg-5Al-1.5Ca ダイカスト合金の時効温度 473~623 K における時効硬化曲線を Fig. 5 に示す。時効熱処理前の初期硬さは 64 である。時効温度が最も低い 473 K の場合、時効時間が 3.6×10^2 s (0.1 h) において硬さの増加が開始し、今回測定を行った 3.6×10^5 s (100 h) までの時間域において硬さは単調に増加する。時効温度が 523 K と高まると、硬さの増加は 100 s を越えると開始し、 3.6×10^4 s (10 h) にてピーク硬さ 72 を示した後、10 h 以上の長時間側では時効時間の増加に伴い硬さは減少し、 3.6×10^5 s (100 h) において硬さは 70 以下となる。さらに 573 K では、硬さの増加は 36 s を越えると開始し、 3.6×10^3 s (1 h) にてピーク硬さ 70 を示した後に硬さは減少する。最も温度の高い 623 K 時効材においても 36 s を越えると硬さはわずかに増加し、100 s にてピーク値 66 を示した後に硬さは連続的に減少し、時効時間 3.6×10^5 s (100 h) において硬さは初期硬さより低い 58 となる。

時効硬化曲線において、硬さの増加は析出の開始に対応することが一般に知られている²⁵⁾。また、ピーク硬さを示す時

Fig. 5 Age-hardening behavior of the die-cast Mg-5Al-1.5Ca alloy at temperatures between 473 and 623 K.

点において過飽和度が失われ、これ以降の過時効段階にて析出物の粗大化が生じる。Mg-Al-Ca 系ダイカスト合金の時効硬化挙動については、これまでに Mg-5.1Al-2.6Ca-0.14Sr (mass%) ダイカスト合金の 448~623 K における結果が Suzuki らにより報告されている²⁴⁾。Mg-5.1Al-2.6Ca-0.14Sr ダイカスト合金では 523 K において、Mg-5Al-1.5Ca ダイカスト合金の場合と同様に 100 s を越えると硬さの増加が見られるのに対し、ピーク硬さを示す時間は 3.6×10^3 s (1 h) と Mg-5Al-1.5Ca ダイカスト合金に比べ 1 桁早くなる。この結果から、Ca 添加量の増加または Sr の微量添加は、析出の開始時間にはほとんど影響を及ぼさないのに対し、析出相の成長を促進し粗大化を早期に招く働きがあるものと考えられる。なお、Mg-Al-Ca 合金に微量添加した Sr は α -Mg 母相中にはほとんど固溶せず、金属間化合物相として共晶ラメラ中に濃化することが報告されている⁸⁾。析出相の粗大化を早める主要因子が、Ca 添加量の増加と Sr の微量添加のいずれであるかを厳密に明確化するためには、Sr 無添加とした Mg-5Al-2.6Ca (mass%) ダイカスト合金の時効硬化挙動を調査することが求められる。

Fig. 5 に示す時効温度 473~623 K における時効硬化曲線より Mg-5Al-1.5Ca ダイカスト合金における等温時効中の析出開始時間を読み取り、これを TTP (Time-temperature precipitation) 曲線として整理したものを Fig. 6 に示す。なお Fig. 6 中には、ピーク硬さを示す時間を読み取るにより得た粗大化開始曲線もあわせて示している。析出開始線は C 曲線として表記され、ノーズ温度は約 600 K であることが見て取れる。温度の低下に伴い析出開始時間は増加するものの、本研究において最も温度の低い 473 K においても、析出の開始は 100 s と極めて短時間にて生じる。これに対し、粗大化の開始は、最も高温の 623 K では 100 s にて生じるのに対し、温度の低下に伴い急激に遅滞し、523 K では 3.6×10^4 s (10 h) にて、また、473 K では 3.6×10^5 s (100 h) よりも長時間となる。

Fig. 6 TTP diagram of the die-cast Mg-5Al-1.5Ca alloy, showing the precipitation start time (solid line) and coarsening start time (dotted line) of the C15-Al₂Ca phase in the α -Mg matrix phase.

3.3 時効材の微細析出組織

本研究において硬さが最も大きく、明らかにピーク時効条件とみなせる 523 K/10 h 時効材、および、硬さが最も小さく過時効条件である 623 K/100 h 時効材について透過型電子顕微鏡によるミクロ組織観察を行った。523 K/10 h ピーク時効材および 623 K/100 h 過時効材の TEM 観察結果を Fig. 7 に示す。なお、TEM 組織観察において、Fig. 7(a) および (b) のいずれの視野においても電子線の入射ベクトルは $\mathbf{B} = [1\bar{2}10]$ 、回折ベクトルは $\mathbf{g} = 0002$ としている。

523 K/10 h ピーク時効材 (Fig. 7(a)) では、(0001) 底面上に長さ約 20 nm の線状の微細な析出物が多数観察される。なお、線状の微細析出物は三次元的には円盤状の形状を有するものと推察される²⁵⁾。個々の円盤状析出物には整合ひずみによる黒いコントラストが見られることから、円盤状析出物は α -Mg 母相に対して整合に析出しているものと考えられる。なお、析出物の厚さは非常に微小であり、分解能の問題から、本研究における透過型電子顕微鏡観察において定量的に評価することはできなかった。本研究において用いている Mg-5Al-1.5Ca に比較的近い組成である Mg-5Al-2.6Ca-0.14Sr (mass%) ダイカスト合金を 448~623 K の温度範囲にて時効熱処理を施すと、初晶 α -Mg 粒内に C15-Al₂Ca 相が (0001) 底面上に円盤状に微細析出することが Suzuki らにより報告されている²⁴⁾。Fig. 7(a) に示す微細析出相は、Suzuki らが報告したものと同様に (0001) 底面上に析出し、かつ円盤状であることから、C15-Al₂Ca 相であるものと推論される。なお、Mg-Al-Ca 系合金の時効熱処理中における円盤状構造相の析出は、Mg-2Al-2Ca (mass%) 鋳造合金においても認められる²⁶⁾。

623 K/100 h 過時効材 (Fig. 7(b)) では、(0001) 底面上に長さ約 300 nm の粗大な析出物が認められる。しかし、その数密度は Fig. 7(a) に示す 523 K/10 h ピーク時効材に比べ非常に小さい。本研究の時効熱処理材において観察される円盤状の微細 C15-Al₂Ca 析出相の厚さについては、今後、高分解能

Fig. 7 TEM bright-field images of the die-cast Mg-5Al-1.5Ca alloys peak-aged at 523 K/36 ks (a) and over-aged at 623 K/360 ks (b). These images were taken with $\mathbf{B} = [1\bar{2}10]$ and $\mathbf{g} = 0002$.

透過型電子顕微鏡などを用いた超高倍率観察により定量的に評価することが求められる。

3.4 引張挙動

Mg-5Al-1.5Ca ダイカスト合金における引張特性に及ぼす温度およびひずみ速度の影響を明らかにするために、温度 298 および 473 K、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-5} \sim 4.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の範囲にて引張試験を行った。ダイカストまま材、523 K/36 ks ピーク時効材および 623 K/360 ks 過時効材について、室温である 298 K、ひずみ速度 $4.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ にて引張試験した時の応力-ひずみ曲線を Fig. 8 に示す。ダイカストまま材では、弾性変形の後に塑性変形が生じ、ひずみ 1.5% にて最大値 158 MPa を示した後に直ちに破断に至り、破断伸びは 1.8% となる。523 K/36 ks ピーク時効材では、最大値である引張強さは 206 MPa とダイカストまま材に比べ 1.3 倍以上に大きくなり、破断伸びも 3.6% とダイカストまま材の約 2 倍となる。これに対し 623 K/360 ks 過時効材では、引張強さは 165 MPa とダイカストまま材とほぼ同程度となるのに対し、破断伸びは 3.5% と 523 K/36 ks ピーク時効材とほぼ同じとなる。

ダイカストまま材において、初晶 α -Mg 粒内に析出物は存在しない。これに対し、623 K/360 ks 過時効材では Fig. 7(b) に示す長さ約 300 nm の粗大な C15-Al₂Ca 相が (0001) 底面上に粗に析出している。室温において、ダイカストまま材と 623 K/360 ks 過時効材にて同程度の引張強さを示すという結

Fig. 8 Stress-strain curves at 298 K for the as die-cast and aged Mg-5Al-1.5Ca alloys. The strain rate is $4.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Fig. 9 Stress-strain curves at 473 K for the as die-cast and aged Mg-5Al-1.5Ca alloys. The strain rate is $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

果は、初晶 α -Mg 粒内に C15- Al_2Ca 相が粗に析出しても強度の増加に対してほとんど寄与しないことを示唆している。これに対し、523 K/36 ks ピーク時効材の引張強さは、ダイカストまま材および 623 K/360 ks 過時効材に比べ 40 MPa 以上も大きい。この強度増加は、(0001)底面上に析出する長さ約 20 nm の円盤状微細 C15- Al_2Ca 相 (Fig. 7(a)) による析出分散強化に起因するものと考えられる。なお、強度と延性はトレードオフの関係にあり、強度が増加すると延性は通常低下する。本合金では、ピーク時効材および過時効材の破断伸びはともにダイカスト材の約 2 倍となることから、本合金の延性を決める主要因子は α -Mg 母相中の溶質濃度であるものと推論される。

高温である 473 K における応力-ひずみ曲線を Fig. 9 に示す。なお、ひずみ速度は本実験中で最も遅い $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ としている。ダイカストまま材では、弾性変形の後に応力が緩やかに増加し、ひずみ 2 から 4 % にてプラトーの領域を示し、ひずみ 5.3% にて破断に至る。なお、引張強さは 107 MPa となる。523 K/36 ks ピーク時効材では、引張強さはダイカス

Fig. 10 Dislocation substructure of the as die-cast Mg-5Al-1.5Ca alloy, taken with $B = [1210]$.

トまま材と同一の 107 MPa であるのに対し、塑性変形が大幅に継続し、破断伸びは 14.0% と室温の場合に比べ約 4 倍となる。これに対し 623 K/360 ks 過時効材の引張強さは 68 MPa となり、この値はダイカストまま材および 523 K/36 ks ピーク時効材の引張強さに比べ 39 MPa 小さい。

Fig. 9 に示す応力-ひずみ曲線においてひずみ速度は $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ であり、破断伸びが最も大きい 523 K/36 ks ピーク時効材の場合、試験開始から破断に至るまで $1.4 \times 10^4 \text{ s}$ (3.9 h) の時間を必要とする。Mg-5Al-1.5Ca ダイカスト合金における時効硬化曲線の結果 (Fig. 5) から、温度 473 K では $3.6 \times 10^2 \text{ s}$ (0.1 h) にて硬さの増加が開始し、 $1.4 \times 10^4 \text{ s}$ において硬さが約 69 にまで増加する。すなわち、ダイカストまま材を 473 K において引張試験を行うと、試験中に初晶 α -Mg 粒内に C15- Al_2Ca 相が微細析出するものと考えられる。Fig. 9 に示す 473 K における引張試験結果において、ダイカストまま材および 523 K/36 ks ピーク時効材はともに 107 MPa と同一の引張強さを示す。これは両試料においていずれも、微細 C15- Al_2Ca 相による析出分散強化が十分に作用しているためと考えられる。これに対し、623 K/360 ks 過時効材の引張強さは、ダイカストまま材および 523 K/36 ks ピーク時効材に比べ 39 MPa 小さくなる。この強度低下は、C15- Al_2Ca 相の粗大化による析出分散強化量の低下に起因するものと考えられる。

3.5 転位組織

前節 (3.4 節) における引張試験の結果から、室温の 298 K および高温の 473 K のいずれにおいても、523 K/36 ks ピーク時効材における引張強さは 623 K/360 ks 過時効材に比べ約 40 MPa 大きくなることが明らかとなった。この結果は、微細 C15- Al_2Ca 相の (0001) 底面上析出による析出分散強化が、室温および高温のいずれにおいても有効に作用することを示唆している。本節では、ダイカストまま材および引張変形材における転位組織を観察し、変形中における転位と微細 C15- Al_2Ca 析出相との相互関係について明らかにする。

3.5.1 ダイカスト材における転位組織

Mg-5Al-1.5Ca 合金ダイカストまま材における初晶 α -Mg 粒内を、入射ベクトル $B = [1210]$ にて観察した時の明視野像を Fig. 10 に示す。ダイカストまま材において、初晶 α -Mg 粒

内に多数の転位が存在することが見て取れる。これは、ダイカスト法においては、溶湯が鋳型に強制的に注入されると同時に急速冷却されることによるものと考えられる。転位はサブバウンダリーを組んでおらず、粒内に均一に分布している。このことは、ダイカストの冷却時に転位の回復がほとんど生じないことを示唆している。なお、ダイカスト時に初晶 α -Mg粒内に転位が導入されることは、AM50⁽²⁷⁾およびAZ91⁽²⁸⁾など、他のマグネシウム合金においても報告されている。Fig. 10 中において、直線状転位の線方向は(0001)底面のトレースと平行であり、曲線状の転位は底面のトレースから明らかに外れている。ダイカスト時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ものの、底面上に位置する転位の割合が大きいたことが見て取れる。

完全転位の消滅則を用いて、ダイカスト時にMg-5Al-1.5Ca合金の初晶 α -Mg粒内に導入された転位のバーガーズベクトルを調査した。Mg-5Al-1.5Ca合金ダイカストまま材における初晶 α -Mg粒内の(0001)底面上に位置する転位の明視野像をFig. 11(a)に示す。なお、Fig. 11(a)は入射ベクトル $\mathbf{B}=[\bar{1}210]$ の晶帯軸入射にて観察を行っている。hcp構造における完全転位の消滅則 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 値の計算⁽²⁹⁾から、入射ベクトル $\mathbf{B}=[\bar{1}210]$ の場合、回折ベクトルを $\mathbf{g}=0002$ とすると $\mathbf{a}$ 転位は観察されないのに対し、 $\mathbf{a}+\mathbf{c}$ および $\mathbf{c}$ 転位はすべて観察可能となる。回折ベクトルが $\mathbf{g}=10\bar{1}0$ では、 $\mathbf{a}$ 転位の2/3および $\mathbf{a}+\mathbf{c}$ 転位の4/6が観察可能となるのに対し、 $\mathbf{c}$ 転位は観察されない。また、回折ベクトルが $\mathbf{g}=10\bar{1}1$ の場合、 $\mathbf{a}$ 転位の2/3、 $\mathbf{a}+\mathbf{c}$ 転位の4/6およびすべての $\mathbf{c}$ 転位が観察可能となる。

Fig. 11(a)と同一視野について、回折ベクトルを $\mathbf{g}=0002$ 、 $10\bar{1}0$ および $10\bar{1}1$ とした時のTEM明視野像をFig. 11(b), (c)および(d)にそれぞれ示す。回折ベクトルが $\mathbf{g}=0002$ の場合(Fig. 11(b))、晶帯軸入射であるFig. 11(a)にて観察された(0001)底面上の転位はほとんど観察されなくなる。これに対

し、回折ベクトルが $\mathbf{g}=10\bar{1}0$ (Fig. 11(c))および $\mathbf{g}=10\bar{1}1$ (Fig. 11(d))では、いずれもFig. 11(a)にて観察された底面上の転位は消滅せずに明確に観察される。この結果から、Mg-5Al-1.5Ca合金のダイカスト時に α -Mg粒内に導入された転位は、ほとんどが $\mathbf{a}$ 転位であるものと判定される。

Shintani らは、本研究にて使用しているものと同様の合金組成を有するMg-5Al-1.7Ca(mass%)ダイカスト合金について、ダイカスト時に導入された転位のバーガーズベクトルをX線プロファイル解析により調査し、ダイカスト時に導入された転位の大半が $\mathbf{a}$ 転位であることを報告している⁽³⁰⁾。転位の消滅則を利用することにより得られた本研究の結果は、Shintani らがX線プロファイル解析により得た推論を、透過型電子顕微鏡による直接観察によって裏付けたものといえる。

3.5.2 引張変形材における転位組織

Mg-5Al-1.5Caダイカスト合金の引張試験材について透過型電子顕微鏡観察を行った。523 K/36 ks ピーク時効材を、室温である298 K、ひずみ速度 $4.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ にて引張試験した時の破断材におけるTEM観察結果をFig. 12に示す。破断材からTEM薄膜を抽出する際には、クラックを含まないよう破断部より十分に離れた箇所から薄膜を得ることに留意している。Fig. 12のTEM観察結果を得るにあたり、入射ベクトルを $\mathbf{B}=[\bar{1}210]$ とし、回折ベクトルは $\mathbf{a}$ 転位の観察が可能となる $\mathbf{g}=10\bar{1}1$ としている。なお、二波回折条件にて観察しているため、電子線の入射方向は晶帯軸入射に対し約 3° 傾いており、(0001)底面上の転位セグメントの張出しが確認できる。

Fig. 12においてダイカストまま材と同様に、(0001)底面上に多くの転位が観察される。また、図中の矢印に示すように、底面上に位置する転位が部分的にピン留めされ、応力の影響により張出す様子が観察される。これは、(0001)底面上に位置する $\mathbf{a}$ 転位が引張変形中に底面上をすべる際に、同じく(0001)底面上にある円盤状の微細C15-Al₂Ca析出相が、転位

Fig. 11_ Dislocation substructures of the as die-cast Mg-5Al-1.5Ca alloy, taken with $\mathbf{B}=[\bar{1}210]$ (a). The $\mathbf{g}$ -vector is 0002 (b), $10\bar{1}0$ (c) and $10\bar{1}1$ (d), respectively.

Fig. 12 Dislocation substructure developed after tensile test at 298 K/ $4.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for the die-cast Mg-5Al-1.5Ca alloy peak-aged at 523 K/36 ks, taken with $B = [1210]$ and $g = 1011$. Dislocation pinning is indicated with arrowheads.

のすべり運動の障害として有効に作用していることを示唆している。なお、Mg-Al-Ca系ダイカスト合金では、(0001)底面上における α 転位のすべり運動が高温クリープ変形に対して主要な役割を果たしていることが報告されている^{31,32)}。このため、微細C15-Al₂Ca析出相が(0001)底面上をすべる α 転位の障害として作用する現象は、室温だけでなく高温の変形においても生ずるものと考えられる。なお、ダイカストまま材の初晶 α -Mg粒内で見られる非底面上の転位成分(Fig. 10)は、523 K時効熱処理材において、その観察頻度が低くなる。これは、ダイカスト時に α -Mg粒内に導入された転位の非底面上成分が、時効熱処理中に回復することを示唆している。

3.6 微細C15-Al₂Ca相による析出分散強化量のひずみ速度依存性

523 K/36 ks ピーク時効材において、初晶 α -Mg粒内の(0001)底面上に析出している微細C15-Al₂Ca相による析出分散強化量を評価するために、析出分散強化が最大限に活動する523 K/36 ks ピーク時効材および析出分散強化が有効に作用しないとみなせる623 K/360 ks 過時効材における引張強さを、ひずみ速度に対して総括した。その結果をFig. 13に示す。なお、微細C15-Al₂Ca相による転位のピンニング効果を厳密に議論するにあたっては、強度の指標として降伏応力または0.2%耐力を用いるのが妥当と考えられる。しかし、本合金では降伏後の加工硬化が顕著ではなく、低ひずみ領域における応力値の測定誤差を極力排除するために、強度の指標として定量評価が比較的容易な引張強さをを用いることとする。

室温である298 Kにおいて、523 K/36 ks ピーク時効材の引張強さは、実験を行ったひずみ速度範囲において約200 MPaと一定となる。623 K/360 ks 過時効材では、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ において塑性変形がほとんど生じないため引張強さは135 MPaと小さくなるものの、他のひずみ速度において引張強さは164 MPaと一定となる。室温の変形においては、523 K/36 ks ピーク時効材および623 K/360 ks 過時効材のいずれにおいても、引張強さのひずみ速度依存性はほとんど認められない。すなわち、室温の変形においては、(0001)底面

Fig. 13 Plots of ultimate tensile strength at 298 and 473 K against strain rate for the die-cast Mg-5Al-1.5Ca alloys peak-aged at 523 K/36 ks (solid) and over-aged at 623 K/360 ks (open).

上に整合析出する長さ約20 nmの微細C15-Al₂Ca相(Fig. 7(a))による析出分散強化によって、引張強さはひずみ速度に関係なく約36 MPa高まるものといえる。なお、オロワン応力の見積りなどの、析出分散強化に関する定量的な議論を進めるにあたっては、円盤状微細C15-Al₂Ca析出相の厚さの知見が必要となる。高分解能透過型電子顕微鏡を用いた析出相厚さの測定は、今後の重要課題である。

高温である473 Kにおいて、523 K/36 ks ピーク時効材の引張強さは、ひずみ速度 $4.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ において124 MPaとなる。ひずみ速度の低下に伴い引張強さは緩やかに減少し、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ において引張強さは107 MPaとなる。623 K/360 ks 過時効材では、ひずみ速度 $4.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ において引張強さ98 MPaを示し、ひずみ速度の低下に伴い引張強さは単調に減少し、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ において68 MPaとなる。このように473 Kでは、523 K/36 ks ピーク時効材および623 K/360 ks 過時効材のいずれにおいても、ひずみ速度の低下に伴い引張強さは単調に減少する。

高温の473 Kでは、引張変形中に転位の上昇運動が生じ得る。本研究においてひずみ速度が最も大きい $4.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ では、試験開始から破断に至るまでの時間は約300 sと短い。このため、ひずみ速度が大きい場合、転位の上昇運動が生じるための時間が十分ではなく、変形中に(0001)底面上をすべる α 転位は微細C15-Al₂Ca析出相を回避することはできず、析出分散強化は有効に作用するものと考えられる。これに対し、ひずみ速度が小さい $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ では、試験開始から破断に至るまでの時間は約 $1.4 \times 10^4 \text{ s}$ (3.9 h)と長く、転位の上昇運動が生じるための時間は十分にあるといえる。このため、ひずみ速度が小さい場合において、微細C15-Al₂Ca析出相は α 転位の(0001)底面上におけるすべり運動に対する有効な障害として作用するものの、時間をかけて上昇運動することにより α 転位は薄い円盤状の微細C15-Al₂Ca析出相を乗り越えることが可能となる。このため、高温では、引張強さにひずみ速度依存性が生じるものと推論される。

4. 結 言

Mg-4.98Al-1.46Ca (mass%) 合金のダイカスト材および時効熱処理材について、硬さ測定、析出組織観察、高温引張試験および転位組織観察を行った。本研究において得られた結果を以下に総括する。

(1) 本ダイカスト合金の温度 473~623 K における時効硬化曲線を得た。時効熱処理中における硬さの増加は、微細 C15-Al₂Ca 析出相が(0001)底面上に整合析出すること起因する。本合金における TTP 曲線から、C15-Al₂Ca 相の析出開始を表す C 曲線のノーズ温度は約 600 K となる。

(2) C15-Al₂Ca 相が微細析出しているピーク時効材の引張強さは、C15-Al₂Ca 相が粗大化した過時効材の引張強さに比べ、室温および 473 K のいずれにおいても約 40 MPa 高くなる。微細 C15-Al₂Ca 相による析出分散強化は、室温および 473 K のいずれにおいても、材料強化機構として有効に作用する。

(3) ダイカスト中に、初晶 α -Mg 粒内に多量の転位が導入される。ダイカスト中に導入された転位の大半は(0001)底面上に位置しており、転位の消滅則を用いたバーガーズベクトル解析により α 転位であることが明らかとなった。C15-Al₂Ca 相が微細析出しているピーク時効材に引張変形を加えると、(0001)底面上の α 転位が微細 C15-Al₂Ca 析出相によりピン留めされ、転位が張出す様子が確認される。

(4) 微細 C15-Al₂Ca 相により析出分散強化したピーク時効材の引張強さは、室温においてひずみ速度によらず一定となる。これに対し、473 K の高温において、引張強さはひずみ速度の減少に伴い単調に減少する。高温の低ひずみ速度条件では、引張変形中に(0001)底面上の α 転位が上昇運動するための十分な時間があり、底面上に薄い円盤状に析出している微細 C15-Al₂Ca 析出相を乗り越えることが可能となるものと推論される。

本研究の遂行にあたり、三菱アルミニウム株式会社より試料の提供をいただいております。また、本研究は公益財団法人岩谷直治記念財団科学技術研究助成および軽金属奨学会研究補助金により実施したものであり、ここに謝意を表します。電子顕微鏡観察にあたり御協力頂いた東京工業大学尾中晋教授、木村好里准教授、宮嶋陽司博士、および、引張試験実施について御協力頂いた東京工業大学細田秀樹教授、稲邑朋也准教授、田原正樹博士に対し感謝の意を表します。

文 献

- 1) B. L. Mordike and T. Ebert: *Mater. Sci. Eng. A* **302**(2001) 37-45.
- 2) E. Aghion, B. Bronfin, F. V. Buch, S. Schumann and H. Friedrich: *JOM* **55**(2003) 30-33.
- 3) V. Sklenicka, M. Pahutova, K. Kucharova, M. Svoboda and T. G. Langdon: *Metall. Mater. Trans. A* **33A**(2002) 883-889.
- 4) N. Hort, Y. Huang and K. U. Kainer: *Adv. Eng. Mater.* **8**(2006) 235-240.
- 5) P. Bakke and H. Westengen: *Adv. Eng. Mater.* **5**(2003) 879-885.
- 6) Y. Terada, R. Sota, N. Ishimatsu, T. Sato and K. Ohori: *Metall. Mater. Trans. A* **35A**(2004) 3029-3032.
- 7) E. Evangelista, S. Spigarelli, M. Cabibbo, C. Scalabrini, O. Lohne and P. Ulseth: *Mater. Sci. Eng. A* **410-411**(2005) 62-66.
- 8) A. Suzuki, N. D. Saddock, L. Riester, E. Lara-Curzio, J. W. Jones and T. M. Pollock: *Metall. Mater. Trans. A* **38A**(2007) 420-427.
- 9) M. Kunst, A. Fischersworring-Bunk, G. L'Esperance, P. Plamondon and U. Glatzel: *Mater. Sci. Eng. A* **510-511**(2009) 387-392.
- 10) M. Vogel, O. Kraft and E. Arzt: *Metall. Mater. Trans. A* **36A**(2005) 1713-1719.
- 11) Y. Terada, N. Ishimatsu and T. Sato: *Mater. Trans.* **48**(2007) 2329-2335.
- 12) D. Amberger, P. Eisenlohr and M. Goken: *Mater. Sci. Eng. A* **510-511**(2009) 398-402.
- 13) H. Dieringa, Y. Huang, P. Wittke, M. Klein, F. Walther, M. Dikovits and C. Poletti: *Mater. Sci. Eng. A* **585**(2013) 430-438.
- 14) Y. Terada, Y. Murata and T. Sato: *Mater. Sci. Eng. A* **613**(2014) 136-140.
- 15) A. K. Mondal, D. Fechner, S. Kumar, H. Dieringa, P. Maier and K. U. Kainer: *Mater. Sci. Eng. A* **527**(2010) 2289-2296.
- 16) J. Grobner, D. Kevorkov, I. Chumak and R. Schmid-Fetzer: *Z. Metallkd.* **94**(2003) 976-982.
- 17) A. Suzuki, N. D. Saddock, J. W. Jones and T. M. Pollock: *Acta Mater.* **53**(2005) 2823-2834.
- 18) N. D. Saddock, A. Suzuki, J. W. Jones and T. M. Pollock: *Scr. Mater.* **63**(2010) 692-697.
- 19) T. Honma, S. Hirawatari, H. Sunohara and S. Kamado: *Mater. Sci. Eng. A* **539**(2012) 163-169.
- 20) B. Kondori and R. Mahmudi: *Mater. Sci. Eng. A* **700**(2017) 438-447.
- 21) A. A. Luo, M. P. Balogh and B. R. Powell: *Metall. Mater. Trans. A* **33A**(2002) 567-574.
- 22) A. Suzuki, N. D. Saddock, J. W. Jones and T. M. Pollock: *Metall. Mater. Trans. A* **37A**(2006) 975-983.
- 23) A. Suzuki, N. D. Saddock, J. W. Jones and T. M. Pollock: *Scr. Mater.* **51**(2004) 1005-1010.
- 24) A. Suzuki, N. D. Saddock, J. R. TerBush, B. R. Powell, J. W. Jones and T. M. Pollock: *Metall. Mater. Trans. A* **39A**(2008) 696-702.
- 25) J. F. Nie: *Metall. Mater. Trans. A* **43A**(2012) 3891-3939.
- 26) T. Honma, S. Nakawaki, K. Oh-ishi, K. Hono and S. Kamado: *Acta Mater.* **59**(2011) 7662-7672.
- 27) R. M. Wang, A. Eliezer and E. M. Gutman: *Mater. Sci. Eng. A* **355**(2003) 201-207.
- 28) W. Blum, B. Watzinger and P. Zhang: *Adv. Eng. Mater.* **2**(2000) 349-355.
- 29) S. R. Agnew, J. A. Horton and M. H. Yoo: *Metall. Mater. Trans. A* **33A**(2002) 851-858.
- 30) T. Shintani, Y. Murata, Y. Terada and M. Morinaga: *Mater. Trans.* **51**(2010) 1067-1071.
- 31) J. R. TerBush, A. Suzuki, N. D. Saddock, J. W. Jones and T. M. Pollock: *Scr. Mater.* **58**(2008) 914-917.
- 32) Y. Terada, Y. Murata and T. Sato: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **77**(2013) 391-397.