

## 第 2 章

### Mg-6Al-3Ca(mass%)合金の クリープ変形機構



## 2-1 Mg-Al-Ca 系合金の概略

### 2-1-1 AX 鋳造材に見られるマイクロ組織

Mg-Al-Ca(以下 AX と称す)基合金は、近年研究・開発された耐熱マグネシウム合金の 1 つである。AX 合金は高価な希土類元素(Rare Earth: RE)を用いないため、AE(Mg-Al-RE)あるいは WE(Mg-Y-RE)合金に比べ安価な耐熱マグネシウム合金になることが期待できる。AX 鋳造材のマイクロ組織は、 $\alpha$ -Mg の母相と粒界に形成されたネットワーク状晶出相から構成されている。<sup>[1-7]</sup>上記のマイクロ組織の例として、Mg-(3, 6)Al-(1 ~ 5)Ca(mass%)鋳造合金のマイクロ組織を **Fig. 2-1** に示す。<sup>[2]</sup>これらの試料は高周波誘導炉にて溶解され、鋳造されたものである。粒界を晶出相によって被覆された $\alpha$ -Mg の母相が見られる。晶出相の構造についてはまだ結論には至っていないが、次のような報告がなされている。

Suzuki らは、様々なアルミニウムおよびカルシウム濃度の AX 合金(Mg-(2 ~ 20)Al-(2 ~ 20)Ca(mass%))の凝固過程を調査し、添加元素濃度と晶出相の関係について明らかにした。<sup>[3]</sup>これらの試料は、軟鋼るつぼ中で目標組成へ調整し、573 K 以下まで冷やした後、再溶解して鉄鑄型へ鑄込んで作製されたものである。**Table 2-1** はその関係の一部を抜粋したものであり、添加元素濃度によって形成される晶出相に違いが見られる。本研究で用いる AX 合金は AX63(Mg-6Al-3Ca(mass%))合金であり、Suzuki らの報告では同一組成についての報告は見当たらない。しかし、類似の組成である AX53(Mg-5Al-3Ca(mass%))合金では、その凝固過程が

(1)877.0 K で  $\alpha$ -Mg の初晶の形成

(2)800.3 K で  $\alpha$ -Mg と  $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$  を共晶反応にて形成

(3)785.9 K で  $\alpha$ -Mg と  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  を共晶反応にて形成

である。本研究に用いた AX63 合金においても、そのマイクロ組織は  $\alpha$ -Mg の母相と粒界に形成された 2 種類の晶出相 ( $\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$  および  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  から成ると予想される。

一方で、Ninomiya らによると、AX 合金中のアルミニウムとカルシウムの mass% の比 (Ca/Al 比) によって、形成される晶出相が異なることが報告されている。<sup>[2]</sup> Ca/Al (mass% 比) が 0.8 以上では  $\text{Al}_2\text{Ca}$  と  $\text{Mg}_2\text{Ca}$ 、0.8 以下では  $\text{Al}_2\text{Ca}$  のみが見られる (Table 2-2)。表中には、Ca/Al 比を at.% で計算した値を赤字で追記した。Ca/Al (at.% 比) が、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  中のアルミニウムとカルシウムの比  $\text{Al} : \text{Ca} = 2 : 1$  (Ca/Al = 0.5) よりも大きいか、それとも小さいかで  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  の形成を説明できる。Ca/Al (at.% 比) が 0.5 より大きい場合、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  に加えて余剰となったカルシウムがマグネシウムと結びついて  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  形成につながる。表中の AX65 合金は、その Ca/Al (at.% 比) が 0.56 であるため、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  と  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  が形成されたと考えられる。一方、Ca/Al (at.% 比) が 0.5 よりも小さい場合、カルシウムは全て  $\text{Al}_2\text{Ca}$  形成に費やされ、 $\text{Mg}_2\text{Ca}$  が形成されない。表中の AX31 合金および AX63 合金において、その Ca/Al (at.% 比) が 0.5 以下であるため、 $\text{Mg}_2\text{Ca}$  が形成されないと考えられ、これは Ninomiya らの

観察結果と一致している。

また Sakamoto らによると、半熔融射出成型機(チクソモールディング<sup>®</sup>成型機)にて成型した AX 合金(Mg-(3 ~ 6)Al-3Ca(mass%))中の晶出相は、 $Mg_2Ca$  を主として、Mg サイトにアルミニウムが置換型で固溶した  $(Mg, Al)_2(Ca, Al)$  であると報告されている。<sup>[4]</sup>

以上のように、AX 合金中に見られる晶出相については様々な報告があり、まだ結論に至っていない。ただし、アルミニウムおよびカルシウムを含む化合物であると予想される。

## 2-1-2 押し出し加工による粒界晶出相の分散が

### クリープ強度に及ぼす影響

AX 鋳造合金では、晶出相が粒界に形成され、高い割合で粒界を被覆することでクリープ強度が向上すると考えられる。<sup>[5・7]</sup>さらに、その晶出相の形状がネットワーク状であることが特にクリープ強化に有効であると考えられる(**Fig. 1-13**)。晶出相がネットワーク状の時、粒界がまったく被覆されていない場合(粒界被覆率が 0)に比べ、全体が被覆されている場合(粒界被覆率が 1)では最小ひずみ速度が 10000 倍低下すると見積もられる。一方、晶出相が球状である場合は、その強化能は 20 倍程度と見積もられ、その有効性に大きな差が有ることが分かる。

晶出相がネットワーク状で粒界上に存在する場合と、分散された状態の違いについて、Jing らは押し出し加工前後のマイクロ組織とクリープ強度の関係について報告している。<sup>[8]</sup>試料は AJC421(Mg-4Al-2Sr-1Ca-0.3Mn(mass%))合金を軟鋼るつぼで溶解し、水冷している銅鑄型で鑄造したものを用いている。633 K の下で、直径 60 mm のビレットを直径 20 mm の棒へと熱間押出した。鑄造まま材のマイクロ組織(**Fig. 2-2(a)**)は、AX 合金と類似の  $\alpha$ -Mg の母相と粒界の晶出相から構成されている。しかし、熱間押出加工によってこれら晶出相はネットワーク状から多数の塊状に分断され、分散させられる(**Fig. 2-2(b)**)。両者のクリープ強度を比較したところ、押し出し加工後の試料はその最小ひずみ速度が鑄造まま材よりもおよそ 3 桁増加する(**Fig. 2-3**)。粒界に形成された晶出相がクリ

ープ強化には重要な要素であることが改めて理解できる。

本研究試料である AX63 合金も、粒界晶出相によってクリープ強化が為されていると考えられるが、クリープ変形の支配機構についてはまだ不明な部分が多い。さらなるクリープ強化へつなげるためにも、クリープ変形支配機構の解明は重要である。

### 2-1-3 研究目的

粒界に形成されたネットワーク状晶出相によって AX 合金のクリープ強度が向上していることは、実験結果から明らかである。しかし、どのようなクリープ変形機構によってクリープ変形が支配されているかについては十分理解されていない。そこで本研究では、AX 合金の 1 つである AX63 合金を用いてクリープ変形を律速するメカニズムの解明を目的とした。

## 2-2 実験方法

### 2-2-1 合金組成

本研究に用いた試料は、株式会社日本製鋼所においてチクソモールディング（以下 TM と称す）<sup>®</sup>法で成形された AX63 合金である。本試料には、鉄などの不純物を除去する目的でマンガン(Mn)が添加されており、およそ 0.3 mass%が試料中に残留している。試料の成形条件は、シリンダ温度 903 K(固相率 0%)、射出速度 1.7 m/s、射出圧力 93 MPa、金型温度 443 K である。TM<sup>®</sup>法に関する詳細は、既に「1-3 チクソモールディング<sup>®</sup>法の特徴」に記しているため省略する。

## 2-2-2 ミクロ組織観察および分析

ミクロ組織観察は、電界放射走査型電子顕微鏡(Field emission - scanning electron microscopy: FE-SEM)および透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)にて行った。SEMは Philips 製 XL30FEG(加速電圧は 5 ~ 10 kV)を用い、TEMは日立製 H-800(加速電圧は 200 kV)を用いた。平均結晶粒径は直線交切法にて求めた。<sup>[9, 10]</sup>直線交切法では、平均結晶粒径  $d$  は次の式で表わされる。

$$d = 1.74 \times L \quad \text{eq. 2-1}$$

ここで  $L$  は、図中に描いた直線の長さを直線と粒界が交差した回数で除すことで求めた値である。FE-SEM で観察した試料は、鑄造まま材(as-TM とも称す)と、クリープ試験中の遷移・定常領域で中断したいくつかの試験片や、熱処理材である。観察する際には、粒界が晶出相によってどれだけの割合で被覆されているかに注目した。この割合のことを粒界被覆率( $C_{gb}$ )と定義しており、改めてその定義式を示す。<sup>[6]</sup>

$$C_{gb} = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{L} \quad \text{eq. 2-2}$$

ここで、 $L$  は粒界の全長、 $N$  は粒界上の晶出相の数、 $d_i$  は各晶出相の長さである。粒界被覆率の模式図は **Fig. 1-12** に示してある。

ミクロ組織分析は、上記 FE-SEM に付属の EDAX 製エネルギー分散型 X 線分析装置(Energy dispersive X-ray spectrometry: EDX)を用いて行った。加速電圧は 25 kV に増加させて行った。SEM-EDX では、マッピングにて元素分布状況

を調査した。点分析では晶出相中の元素濃度を分析し、晶出相の同定を試みた。

TEM 観察は、母相中の転位と粒界晶出相の相互関係を明らかにするために行った。TEM 用観察試験片の作成手順は次のとおりである。

(1) ひずみが導入されないようにするため、ダイヤモンドカッターを用いて試験片を切り出す。

(2) 乾式研磨で試験片を 100  $\mu\text{m}$  以下になるまで薄膜化する。

(3) 試験片を直径 3 mm 程度のディスク状に成形する。

(4) 片面にモリブデン単孔メッシュ(外径 3 mm、内径 1.5 mm)を接着剤(エポキシ系)で貼り付け、試験片を補強する。

(5) モリブデン単孔メッシュの貼り付けていない面を乾式研磨し、試験片の厚さが 20 ~ 40  $\mu\text{m}$  になるまで薄膜化する。

(6) イオンミリング(Fischine 製 Low Angle Ion Milling & Polishing System Model 1010)にて観察領域を作成する。ビームは 5 kV で 5 mA の条件で試験片に穴が空き始め

るまでミリングし、3 kV で 3 mA の条件でジェントルミリングする。ビームの照射角度は 15°である。なお、低角(6°)でのイオンミリングも可能であるが、モリブデン単孔メッシュがビームの一部を遮るため、観察領域が狭まる。

観察対象は、鑄造まま材、クリープ試験中断材および熱処理材である。変形条件は温度 573 K、応力 20 MPa である。試験開始直後に停止した試験片は、その変形量が僅かである(変形量 1  $\mu\text{m}$  以下)。また、最小ひずみ速度が得られるひずみに到達するまで試験を継続し、到達した時点で試験を中断した試験片についても観察を行った。試験条件における定常領域はひずみが 1 ~ 2 %で得られている。熱処理材は、温度 573 K で 67 h の熱処理を施した。この 67 h は、温度 573 K 応力 20 MPa の条件下で、最小ひずみ速度が得られるひずみに到達するまでに経過した時間と同じである。各試料の転位密度を計算し、応力が負荷された場合とされていない場合で比較する。転位密度を比較することで、転位が粒界近傍に堆積する様子や、高温に曝されるだけで十分速やかに回復が進行するのか、それとも応力負荷された方が、回復が進行しやすいのかが検討できるものと期待できる。

### 2-2-3 クリープ試験

本研究におけるクリープ試験は、一定応力圧縮モードで行った。試験機は自家製レバー型クリープ試験機である。試験片の加熱にはカンタル電気炉を用い、自動調節装置にて試験中は試験片近傍が $\pm 1$  K以内になるよう保持した。目標試験温度まで3~5 hかけて昇温し、温度が安定するまで待機した。治具の装置への取り付け方によって、自動調節装置と試験片周辺の温度の差が違ってしまう。温度調整に費やした時間によって、昇温完了までに要する時間が異なり、上記のように昇温時間は一定とはならなかった。試験温度が高温であればこの昇温に要した時間の違いによっても粒界被覆率に影響が出てしまうことが危惧される。しかし、後の実験結果で明らかとなるが、試験温度 573 Kにおいてクリープ試験時間(昇温時間を除く)が1 h未満とおよそ24 hかけて最小ひずみ速度に達した場合の粒界被覆率の差が僅か(0.02)である。そのため、同じ温度においては2 h程度の高温暴露時間の差はミクロ組織に大きな違いをもたらさず、その影響は誤差に含まれるとみなした。応力は試験片の圧縮変形を考慮し、荷重補正することで $\pm 0.5$  %以内の誤差内に保つようにした。試験片の変位は差動トランス型変位計および記録計(ペンレコーダーおよびデジタルレコーダー)にて記録した。

クリープ試験片は、鑄造まま材の試料を湿式研磨にて $2 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$ の直方体に成形した。治具に取り付ける際にはムライト板および窒化ホウ素を使用することで、クリープ変形中に試験片にかかる摩擦を軽減させた。

応力指数を求めるための試験条件は、温度 473 ~ 573 K、  
応力 20 ~ 200 MPa である。活性化エネルギーを求めるための  
試験条件は、温度 473 ~ 673 K、応力 40 ~ 150 MPa である。  
各試験条件において、加速領域が得られるまで試験を継続し、  
最小ひずみ速度を計算した。本実験で得られた最小ひずみ速  
度の範囲は  $1 \times 10^{-2} / \text{s}^{-1}$  から  $1 \times 10^{-8} / \text{s}^{-1}$  であり、全ての試験条件  
で最小ひずみ速度を示すことを確認済みである。

得られたクリープ曲線から計算された最小ひずみ速度  
 $\dot{\epsilon}$  は次の式で表わされる。 [11, 12]

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \quad \text{eq. 2-3}$$

ここで、 $A$  は材料による定数、 $\sigma$  は応力、 $n$  は応力指数、 $Q_c$   
は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。  
この中の  $n$  および  $Q_c$  がクリープ変形機構を求める上で重要な  
パラメータとなる。

#### 2-2-4 熱処理材のクリープパラメータ

AX合金のマイクロ組織中に見られる晶出相は、高温に曝されるとその量が減少し、粒界被覆率が減少するとの報告がなされている。<sup>[6, 7]</sup>このため、クリープ試験中にマイクロ組織が変化し、所謂非定常クリープとなってしまうために、クリープパラメータに影響を及ぼしてしまう可能性がでてくる。そこで、一部の試験片についてはあらかじめ高温長時間の熱処理を加えることで晶出相の形状と構造を安定化させ、クリープ試験中の組織変化を抑えることで、粒界上化合物の形状変化の影響を検討した。

熱処理温度は 673 K で 100 h、大気雰囲気中で行った。なお、熱処理中に表面の酸化等は特に認められなかった。

熱処理材の試験条件(装置や試験片形状等)は前項「2-2-3 クリープ試験」と同じである。試験を行った温度は 473 および 498 K、応力は 70 ~ 130 MPa である。活性化エネルギーを求めるための試験条件は、温度 423 ~ 523 K、応力 90 および 110 MPa である。

### 2-3 ミクロ組織観察および分析

FE-SEMで観察したAX63合金のミクロ組織をFig. 2-4に示す。これまでの報告と類似の $\alpha$ -Mgの母相と粒界に形成されたネットワーク状の晶出相から構成されている様子が見られる。後方散乱電子像(Back Scattering Electron: BSE)であるため、原子番号の大きい元素ほど強い白のコントラストで観察される。そのため、AX63合金の構成元素であるアルミニウムおよびカルシウムが、粒界に形成されているネットワーク状晶出相に濃化していると考えられる。AX63合金の平均結晶粒径を直線交切法(eq. 2-1)で計算したところ、 $8.7 \mu\text{m}$ と微細であった。この晶出相による粒界被覆率(eq. 2-2)をSEM観察から求めると0.86であり、ネットワーク状晶出相の面積分率は0.15であった。

SEM-EDXによるマッピングの結果をFig. 2-5に示す。アルミニウムおよびカルシウムはネットワーク状晶出相に、マンガンはFig. 2-5(d)中の下方(図中の矢印)に見られる塊状粒子にのみ分布している。この元素分布状況から、ネットワーク状晶出相はアルミニウムとカルシウムを含むAl-Ca基化合物であることが分かる。マンガンが含まれている塊状粒子は極僅かであり、結晶粒の核となっている様子は見られない。そのため、マンガんと不純物(鉄等)が結びついて形成された化合物が塊状粒子として残留しているのみであると考えられる。

Al-Ca基ネットワーク状晶出相の同定を試みるために行ったSEM-EDX点分析結果をFig. 2-6に示す。Al-Ca基ネッ

トワーク状晶出相にはマンガンが濃化している様子が見られないため、分析元素としてマグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムを選択した。分析箇所を Fig. 2-6 中に A ~ E で示し、それぞれのアルミニウムとカルシウムの at.%濃度の比 (Al : Ca) を計算した。濃度比が 1 : 1 ならば  $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ 、2 : 1 ならば  $\text{Al}_2\text{Ca}$  であると考えられる。しかし、本実験結果から得られた濃度比は上記の比とは異なる  $\text{Al} : \text{Ca} = 3 : 1$  が多くみられる。この濃度比が異なってしまった原因として、次の理由が考えられる。

(1)測定範囲(電子線の照射面積や侵入深さ)が晶出相よりも広いため、周囲(母相)の情報を多く含んでしまった。

(2)鑄造まま材であるために、形成された晶出相が非平衡状態であり、構成元素の at.%の比率が異なっている。

このため、本研究では SEM-EDX 点分析で Al-Ca 基ネットワーク状晶出物の同定には至らなかったと考えられる。しかし、アルミニウムおよびカルシウムを含む化合物であることは明らかとなった。

本研究では Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の同定には至っていないが、次の報告から AX63 合金の Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が主に  $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$  であると推察できる。鈴木らの報告では、TM<sup>®</sup>法で成形した AX63 合金の熱処理前後の粒界晶出相の分析を行っている。<sup>[6]</sup>熱処理条件は 673 K で 1 h

である。熱処理前の Al-Ca 基ネットワーク状晶出相は、EDX 分析の結果アルミニウムとカルシウムの at.% がそれぞれ 25 at.% および 19 at.% であり、比較的 Al : Ca = 1 : 1 に近い。一方、熱処理後の Al-Ca 基ネットワーク状晶出相は、ネットワーク状から球状へと形状が変化し、EDX 分析と回折図形から  $\text{Al}_2\text{Ca}$  と確認されている。また、誘導炉にて溶解・鑄造された AX53 合金中では、粒界晶出相として  $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$  が形成されており、この晶出相は 573 K の熱処理によって  $\text{Al}_2\text{Ca}$  へと変化すると報告されている。<sup>[3]</sup> これらの報告から、本研究に用いた AX63 合金の鑄造まま材における Al-Ca 基ネットワーク状粒界晶出相は、 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$  であると考えられる。

Mg-Al-Ca 三元系状態図において、本研究のクリープ試験温度 (473 ~ 673 K) では  $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$  が非平衡相であり、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  が平衡相であると考えられる。<sup>[13]</sup> 報告されている Mg-Al-Ca 三元系状態図の垂直断面図は高カルシウム濃度 (44.0 ~ 45.0 mass%) においてマグネシウムとアルミニウムの組成を変化させた場合であるが、AX63 合金の最終凝固部 (粒界) においてはアルミニウムやカルシウムが高濃度で存在していると考えられる。そのため、報告にあるような高カルシウム濃度における垂直断面図の、さらに高アルミニウム濃度の領域に近い組成を参考にすることができる。カルシウムおよびアルミニウム濃度が高い領域においては、 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$  が形成され、冷却速度が速い (TM<sup>®</sup> 法) ことから凝固完了後においても存在し続けており、これは鑄造まま材の晶出相の調査結果と一致する。<sup>[3, 6]</sup> AX 合金が高温に曝されると、粒界被覆率の減少や、

晶出相の球状化が進行する理由は、その温度(本研究では 473 ~ 673 K)では非平衡相  $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$  が平衡相  $\text{Al}_2\text{Ca}$  に変化するためと考えられる。

Al-Ca 基ネットワーク状晶出相と  $\alpha$ -Mg 母相の界面エネルギーについてもここで考察する。鈴木らによって、TM<sup>®</sup>法で成形された AX63 合金中の Al-Ca 基ネットワーク状晶出相について詳細な TEM 観察が行われている。<sup>[6]</sup>その観察結果から、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相中には多量の欠陥(双晶や積層欠陥)が形成されている。そのため、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相と  $\alpha$ -Mg 母相の界面エネルギーも上記の欠陥が存在しない場合と比較すると高くなっていると考えられる。これは「2-4-2 応力指数」で述べる AX63 合金の応力指数に影響を及ぼすと考えられる。

## 2-4 鑄造まま材のクリープパラメータ

### 2-4-1 クリープ曲線

温度一定(473、523 および 573 K)条件下で応力を変化させた場合のクリープ曲線(時間-ひずみ曲線およびひずみ-ひずみ速度曲線)の典型的な例を **Fig. 2-7** に示す。このクリープ曲線は温度 523 K 応力 110 ~ 150 MPa で変形させたものである。各温度に見られる共通した傾向として、応力増加に伴い最小ひずみ速度を得るために必要なひずみ量が増加している。つまり、高応力になるほどひずみ-ひずみ速度曲線において最小ひずみ速度を示すひずみ量が高ひずみ側へ移動している。クリープ試験中では、鑄造時に導入されていた転位と変形中に新たに導入される転位による加工硬化が生じる。同時に転位の同一消滅や粒界への消滅(まとめて組織の回復と呼ぶこととする)が生じる。最小ひずみ速度を示す時は、両者が釣り合っている場合である。高応力では応力によって回復が促進されるが、負荷直後に導入される転位によって、転位密度が大きく増加するため、加工硬化と組織の回復が釣り合うまでに要する時間が長くなる。そして、高応力ではひずみ速度も大きいため、結果として最小ひずみ速度を示すひずみが大きくなる。一方低応力の場合は、高応力の場合よりも負荷直後に導入される転位による転位密度増加が小さく、ひずみ速度も低いため、最小ひずみ速度を示すひずみが小さくて済む。この結果として、高応力であるほど遷移領域の拡大と最小ひずみ速度を示すために必要なひずみの高ひずみ側への移動をもたらしたと考えることができる。

応力一定(40 ~ 150MPa)条件下で温度を変化させた場合のクリープ曲線(時間-ひずみ曲線およびひずみ-ひずみ速度曲線)の典型的な例を **Fig. 2-8** に示す。このクリープ曲線は温度 523 ~ 573 K 応力 50 MPa で変形させたものである。各応力のひずみ-ひずみ速度曲線において、温度増加に伴い最小ひずみ速度を示すまでに必要なひずみ量が増加している様子が見られる。温度が高いほど強度が減少するため、同じ応力でも転位が導入しやすくなると考えられる。そのため、温度一定の場合と同様に、加工硬化と組織の回復が釣り合うまでに必要なひずみ量が、初期ひずみの影響のために異なる。結果として、高温であるほどひずみ量の高ひずみ側への移動を生じさせてしまっていると考えられる。

## 2-4-2 応力指数

前節「2-4-1 クリープ曲線」における温度一定条件下で得られた最小ひずみ速度を用い、クリープパラメータの1つである応力指数  $n$  を求める。最小ひずみ速度の構成方程式 eq. 2-3 から、応力指数を求めるためには、試験温度が一定のもとで応力を変化させた試験を行う必要がある。応力と最小ひずみ速度の関係をプロットし、その近似曲線の傾きが応力指数  $n$  に該当する。各温度(473、523 および 573 K)における最小ひずみ速度の応力依存性を **Fig. 2-9** に示す。プロットされたデータ点に対して近似曲線を描き、その傾きが応力指数  $n$  である。473 K における応力指数は 11、523 K では 9、573 K では 7 が得られた。これらの値は **Table 2-3** に示したマグネシウムのクリープ変形機構とクリープパラメータ(応力指数と活性化エネルギー)の関係から、回復が変形を律速している転位クリープであると考えられる。

本研究では、試料サイズが  $2 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$  と小さいため、荷重負荷直後に導入される瞬間塑性変形量が僅かであり、試料が降伏しているかを判断することは困難である。また、最大負荷応力が 200 MPa(473 K の試験において)と大きいため、降伏応力以上の応力を負荷してしまっている可能性がある。そこで、これまでに報告されている AX63 合金の降伏応力と比較する。附田らによって報告されている AX63 合金の引張降伏強度を **Fig. 2-10** に示す。<sup>[5]</sup>この報告では、473 K までの実験データが報告されているため、523 および 573 K の値は近似曲線を外挿して得た予想値である(**Fig. 2-10** 中の矢印)。

金属材料において、その降伏強度は温度上昇とともに急激に減少するものと考えられる。今回は直線近似を行ったため、実際の 523 および 573 K における降伏応力は見積もり値よりも低い可能性がある。本研究において、一部の試験応力は降伏応力の見積もり値を越えている。室温から 473 K にかけて、AX63 合金の降伏強度は緩やかに減少しているが、473 K でおよそ 145 MPa を示した。573 K においても 139 MPa を示すと外挿した近似曲線から推定できる。573 K では、全ての試験応力が推定降伏応力よりも小さいが、523 K では 150 MPa が、473 K では 150、170 および 200 MPa が推定降伏応力よりも大きい。しかし、降伏応力以上で急激に応力指数が増大するような挙動は見られない。Terada によると、AX52(Mg-5Al-2Ca(mass%))ダイカスト材の引張クリープ試験において、降伏応力を境に応力指数が異なる領域が得られており、本実験結果とは異なっている。<sup>[14]</sup>しかし、Moreno によると、引張および圧縮クリープ試験を行った MEZ(Mg-1.92RE-0.33Zn-0.26Mn(mass%))ダイカスト材において、両者の応力依存性に違いが見られる。<sup>[15]</sup>引張試験では、ある応力を境に高応力側の応力指数が著しく増加する。一方で、圧縮試験では急激な増加は見られない。なぜそのように異なる応力依存性を示すかについては明らかにされていないが、次のように考えられる。引張試験では、クリープ変形中にボイド等の試験片の破断に至る原因が生じてしまう。しかし圧縮試験の場合には、鍛造や圧延のようにボイド等の欠陥を消滅させていく。本研究では圧縮モードでクリープ試験を

行っているため、破断につながるような欠陥の導入が生じにくいため、応力指数の急激な増加が生じなかったと考えられる。

本研究では、応力指数が 7 を超える比較的大きな値が得られている。マグネシウムおよびその合金では、クリープ変形を支配する機構によって応力指数が **Table 2-3** に示したような値をとることが報告されている。<sup>[15 - 17]</sup>また、転位クリープには交差すべりが支配的な変形機構となる場合があり、応力指数は 5 ~ 7 よりも高い値を示すことも報告されており、**Table 2-3** に併せて記す。<sup>[18]</sup>本実験条件では AX63 合金は応力指数が 7 よりも大きな値となり、その原因として次に挙げる 2 つの可能性が挙げられる。

#### (1) 粒界晶出相による転位回復の抑制

AX63 合金は、粒界に Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が導入され、この晶出相が母相中の転位の同一消滅や粒界への消滅を抑制すると考えられる。粒界は方位の異なる結晶粒の境界であるため、転位に対する障害となると考えられるが、粒界が転位の発生および消滅する場所となる source-sink モデルが報告されている (**Fig. 2-11**)。<sup>[19]</sup>また、粒界拡散に必要な活性化エネルギー (92 kJ/mol) が格子拡散のそれ (135 kJ/mol) よりも小さいため、粒界拡散は活発かつ高速であることから、転位の粒界近傍への堆積がもたらす応力集中を緩和するため、転位が粒界へ消滅しやすいと考えられる。Itoh らによって、AM50 (Mn-5Al-0.3Mn (mass%)) ダイキャスト材に添加するカルシ

ウム濃度が増加するほど、試験を行った応力範囲で最小ひずみ速度が減少することが報告されている。<sup>[20]</sup>これは、カルシウム添加量増加によって晶出相量および粒界被覆率が増加し、転位の粒界への消滅を効果的に妨げるようになるためと考えられる。<sup>[20]</sup>さらに、粒界への消滅が抑制された転位が粒界近傍に堆積することで、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相近傍の転位密度が増加し、転位同士の相互作用(絡まり合い)によって転位の上昇運動がしにくくなる。これらの結果、最小ひずみ速度が減少するものと考えられる。

転位の粒界への消滅について述べてきたが、粒界晶出相を含む AX 合金の場合、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相と  $\alpha$ -Mg 母相の界面拡散についても考察する必要がある。これは、界面拡散が高速であれば、転位が粒界へ消滅するのと同様に、界面へ消滅することが可能であると考えられるからである。しかし、**Fig. 2-12** に示した拡散係数の差から、 $\alpha$ -Mg 母相と Al-Ca 基晶出相の界面において界面拡散は抑制されると考えられる。<sup>[21, 22]</sup> 図中の拡散係数は、マグネシウムとアルミニウムの格子自己拡散 (**Fig. 2-12(a)**) および粒界自己拡散 (**Fig. 2-12(b)**) である。粒界自己拡散係数の値には、粒界の幅 ( $\delta$ ) を乗じていることに注意が必要である。マグネシウムの格子自己拡散係数はアルミニウムのおよそ 3 倍であるのに対し、粒界自己拡散係数ではおよそ 30 倍の差があり、マグネシウムの粒界拡散が著しく高速であることが分かる。一方で、鑄造まま材に見られる Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が多量の欠陥を含み、高温下では拡散が活発であるとも考えることも出来る

が、実験結果から粒界の被覆によってもたらされるクリープ強化が著しいことを考え合わせると、 $\alpha$ -Mg 母相/Al-Ca 基晶出相界面での拡散速度は、 $\alpha$ -Mg 母相間に形成される粒界に比べて著しく小さく、母相中の転位は $\alpha$ -Mg/Al-Ca 基晶出相界面では消滅しにくいと考えられる。

晶出相で被覆されていない粒界では、転位の粒界への消滅が可能である。高応力下では、堆積した転位同士の回復(同一消滅)を応力が助けるため、高応力であるほど転位の回復が進行しやすい。この結果、高応力下では Al-Ca 基ネットワーク状粒界晶出相が存在するにも関わらず、クリープ変形が進行することができる。一方低応力では、高応力ほどの応力による助けがないため、回復に時間を要してしまう。この応力による回復のしやすさの差によって、最小ひずみ速度の応力依存性に描かれた近似曲線の傾きが急になり、応力指数  $n = 7$  を超えるに至ったと考えられる。

## (2)粒内析出物による影響

Zhang によって、 $Mg_2Si$  や  $Mg_{17}Al_{12}$  といった析出物で強化された AS21(Mg-2Al-1Si(mass%))ダイカスト材の応力指数が報告されている。<sup>[23]</sup>AS21 合金の応力指数は、試験温度 343 ~ 423 K の範囲で  $n = 13 \sim 19$  を示した。これは  $n = 7$  よりも大きく、AS21 合金が  $Mg_2Si$  析出物によって強化されたためであると考えられる。このように分散強化された合金において、その最小ひずみ速度は

$$\dot{\epsilon}_m = \frac{ADGb}{kT} \left( \frac{\sigma - \sigma_0}{G} \right)^n \quad \text{eq. 2-4}$$

で表わされる。ここで、 $A$  は定数、 $D$  は拡散係数、 $b$  はバーガースベクトル、 $k$  はボルツマン定数、 $G$  は剛性率そして  $\sigma_0$  はしきい応力である。しきい応力は、 $\dot{\epsilon}_m^{1/n} - \sigma$  プロットにおいて  $\dot{\epsilon}_m^{1/n} = 0$  のときの応力  $\sigma$  である。応力指数  $n$  を用いて再プロットを行い、プロット点が最も良く直線関係となった応力指数を採用する。なお、応力指数の値としては  $n = 2, 3$  そして  $5$  を用いる。それぞれ粒界すべり、粘性すべりそして転位上昇運動である。直線関係からしきい応力を求め、改めて最小ひずみ速度と真の応力  $(\sigma - \sigma_0)$  の関係をプロットし、その傾きが真の応力指数となる。なお、AS21 合金の場合は応力指数  $n = 5$  が得られている。

本研究に用いた AX63 合金は鑄造まま材であるため、その母相中に合金元素が過飽和に固溶し、クリープ試験中に析出する可能性がある。しかし、eq. 2-4 を適用し、真の応力指数を求めるためには、しきい応力が存在しなければならない。しきい応力が存在する場合、応力と最小ひずみ速度の関係が **Fig. 2-13** に示した模式図中の曲線 A または B のようになる。<sup>[24]</sup> 図中の  $\sigma_m$  がしきい応力、 $\sigma_{or}$  はオロワン応力である。しかし、曲線 C の場合はしきい応力が存在しないため、真の応力指数を求めることができない。Zhang の報告にある AS21 合金では、低応力になるほど最小ひずみ速度が急激に減少しているように見える (図中の曲線 A または B に近い挙動)。しかし、AX63 合金ではそのような様子は見られないため (図中の曲線

Cに近い挙動)、少なくとも本実験条件下では eq. 2-4 を用いて真の応力指数を求めることは困難である。粒内析出物によって応力指数が 7 よりも大きな値を示すことは考えられるが、本実験ではしきい応力を求めるに至らなかったため、応力指数が 7 よりも高い値を示したことを満足に説明することは困難である。

以上の 2 つの可能性についての検討から、「(1) 粒界晶出相による転位の粒界での消滅抑制」が AX63 合金の高い応力指数をもたらした有力な要因であると考えられる。

粒界晶出相による転位の回復抑制が実際に生じているかを検討するため、母相中(粒界近傍)の転位密度変化を観察した。各観察試料中の転位の様子を Fig. 2-14 に示す。観察は電子線を  $B=[0002]$  方向から入射し、 $g$  ベクトルを  $g=10\bar{1}0, g=1\bar{1}00, g=01\bar{1}0$  の 3 方向に変化させて行った。図中には 1 つの  $g$  ベクトルの場合を代表として示している。転位コントラストは、バーガスベクトル  $b$  と  $g$  ベクトルが  $g \cdot b = 0$  の条件を満たす時に消滅する。つまり、ある  $g_1$  ベクトルの場合に観察されていた転位コントラストが、別の  $g_2$  ベクトルでは消滅してしまった場合、その転位のバーガスベクトル  $b$  は  $g_2$  ベクトルと  $g \cdot b = 0$  の関係を有すると考えることができる。マグネシウムにおける転位は、 $a$  転位 ( $b=1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ )、 $a+c$  転位 ( $b=1/3\langle 11\bar{2}3 \rangle$ )そして  $c$  転位 ( $b=\langle 0001 \rangle$ )が知られている。観察を行った AX63 合金中の転位は、電子線入射方向  $B=[11\bar{2}0]$  で  $g=[0002]$  の時にはほとんど観察されなかったが、わずかに傾けると転

位コントラストが観察された。そのため、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ の関係を考慮すると AX63 合金に導入される転位は主に  $\mathbf{a}$  転位であると考えられる。

転位密度は、底面から観察した転位を用いて計算した。計算方法は Keh の方法と呼ばれている次の式を用いた。

$$\rho = \frac{\left( \frac{n_1}{L_1} + \frac{n_2}{L_2} \right)}{t} \quad \text{eq. 2-5}$$

ここで、 $\rho$  は転位密度、 $n_1$  は縦線と転位線との交点数、 $L_1$  は縦線の全長、 $n_2$  は横線と転位線の交点数、 $L_2$  は横線の全長そして  $t$  は膜厚である。<sup>[25]</sup>電子線入射方向が  $\mathbf{B} = [0002]$  の場合、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$  の条件を満たす時にコントラストが消滅することを考慮すると、1 つの  $\mathbf{g}$  ベクトルを決めた場合には全体の転位の 2/3 が観察されている。これを利用して、各  $\mathbf{g}$  ベクトルにおける転位密度の平均を 3/2 倍して全体の転位密度とした。各試料( casting material, heat-treated material, deformation (immediately after test start and about 1.1% deformation) material) の転位密度を Fig. 2-15 および Fig. 2-16 に示す。熱処理前後の転位密度は Fig. 2-15、変形前後は Fig. 2-16 であり、開始直後中断材はその変形量が 1  $\mu\text{m}$  以下で、ひずみはほぼ 0% である。熱処理材の熱処理時間(67 h)は、同じ試験条件で最小ひずみ速度を示すまでに要した時間である(Fig. 2-16 の 1.1% 変形材のこと)。膜厚は、等厚干渉縞を用い、Table 2-4 に示す各試料の電子線反射方向( $\mathbf{g}$  ベクトル)と加速電圧から計算した消衰距離を基に決定できる。<sup>[25]</sup>しかし本研究では、試験片の膜厚を正確に計算することはできなかった。そこで本観察では、次のように消衰距離を決定した。 $\mathbf{g}$  ベクトルを決定

した際に等厚干渉縞のコントラストが明瞭に見られない場合、異なる 3 つの  $g$  ベクトル (例えば  $B=[11\bar{2}0]$  の場合は  $g=0002, g=1\bar{1}00, g=1\bar{1}01$ ) それぞれにおける消衰距離の平均を、本観察における消衰距離とした。膜厚は 200 ~ 500 nm と計算された。鑄造まま材 (as-TM として図中に表記) における転位密度は、 $2.1 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$  と計算され、この値は AM50 (Mg-5Al-0.3Mn (mass%)) ダイカスト材に 1.72 mass% のカルシウムを添加した AX 合金の場合 ( $2 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ ) とほぼ同じである。<sup>[20]</sup> 鑄造まま材と比較して、熱処理 (573 K で 67 h) 材の転位密度は僅かながら減少している。これは、高温に曝されたことにより拡散が容易となり、転位の回復が進行し、転位密度が減少したと考えられる。一方、変形材の転位密度は、荷重負荷直後 (変形量 1  $\mu\text{m}$  以下) では鑄造まま材に比べておよそ 3.5 倍増加しているが、1.1 % まで変形させると鑄造まま材程度まで減少する様子が見られる。また、同図に併記されている各試料の粒界被覆率は、高温に曝された時間が長いほど減少している (試験開始直後停止材は、昇温のためおよそ 3 h 程度 573 K に曝されている)。この粒界被覆率は SEM による観察結果から求めた。

これらの結果から、Al-Ca 基ネットワーク状粒界晶出相が転位運動を抑制するために、AX63 合金が高い応力指数を示すことを説明できる。鑄造まま材の母相中には、既に転位が大量に導入されており、加工硬化を生じている。クリープ試験が開始されると、応力によって母相中の転位は粒界近傍へと移動し、堆積することで転位密度が増加する。これらの転

位は通常、粒界への消滅または粒界近傍で互いに異なる符号の転位同士による回復(同一消滅)を生じ、次のクリープ変形へとつながる。しかし、Al-Ca 基ネットワーク状粒界晶出相が存在すると、粒界への転位の消滅が抑制される。同時に、Al-Ca 基ネットワーク状粒界晶出相は粒界拡散に対する障害物となり、粒界拡散による変形も抑制すると期待できる。これは、本項の「(1) 粒界晶出相による転位回復の抑制」で検討した拡散係数(Fig. 2-12)から、 $\alpha$ -Mg 母相と Al-Ca 基晶出相の界面において、マグネシウムの界面拡散速度が低下すると考えられるためである。<sup>[21, 22]</sup>また、粒界近傍に高密度で堆積した転位は互いにタングルし、転位運動が抑制されてしまう。温度 523 K 応力 50 MPa の条件で 3  $\mu\text{m}$ (ひずみ 0.1%)変形させたときの転位組織を Fig. 2-17 に示す。電子線入射方向は  $B=[0002]$  で  $g$  ベクトルは決めていない。多くの転位が互いに絡まる(タングル)様子が見られる。このため、転位の上昇運動が、粒界晶出相が存在しない場合よりも困難となる。

粒界近傍が転位の堆積によって強化されている一方で、AX63 合金は高温に曝されると粒界被覆率が減少する。熱処理温度が高いほど、かつ長時間であるほど粒界被覆率の減少量は大きいため、その分 Al-Ca 基ネットワーク状粒界晶出相による転位への影響が減少し、粒界近傍の転位運動および粒界における転位の消滅が容易となる。<sup>[20]</sup>そのため、試験時間が長いほど母相中の転位密度が減少し、クリープ変形が進行するのである。

AX63 合金が  $n = 7$  よりも高い応力指数を示すことから、

粒界すべりに対しても効果的な障害物となっていると考えることができる。粒界すべりがクリープ変形を支配している場合、その応力指数は  $n = 2$  を示す(**Table 2-3**)。本研究で用いた AX63 合金と同程度の結晶粒径 ( $8.7 \mu\text{m}$ ) を有するマグネシウム展伸材では、粒界すべりがクリープ変形を支配している際に  $n = 2$  が得られるとの報告がされている。<sup>[16, 26, 27]</sup>このときの最小ひずみ速度の応力依存性を **Fig. 2-18** に示す。これらの合金では、押し出し加工等によって結晶粒微細化を施している。また、鋳造材に溶体化処理 ( $723 \text{ K}$  で  $30 \text{ min}$ ) を施した AM60 ( $\text{Mg-6Al-0.5Mn}(\text{mass}\%)$ ) 合金においても、粒界すべりがクリープ変形の支配機構であることが報告されている。<sup>[28]</sup>このため、微細な結晶粒径の点からは AX63 合金で粒界すべりが生じ、クリープ変形の支配機構となることが予想される。しかしながら、AX63 合金ではその応力指数が  $n = 7 \sim 11$  であり、粒界すべりの場合に得られると報告されている  $n = 2$  よりも高い。これは、粒界に導入された Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が効果的に粒界すべりを抑制したため、応力指数が  $n = 2$  よりも大きくなったと考えられる。また、**Fig. 2-19** に粒界すべり ( $n = 2$ ) がクリープ変形の支配機構となっている場合と、本実験で得られた AX63 合金の比較を示す。応力指数が 2 であった合金として、AZ91 ( $7.6 \mu\text{m}$ ) 合金の  $573 \text{ K}$  および ZK60 ( $6.5 \mu\text{m}$ ) 合金の  $473 \text{ K}$  を代表とした。<sup>[26, 27]</sup>同じ試験温度でクリープ強度を比較すると、同程度の最小ひずみ速度を得るために必要な応力が、AX63 合金の方が最大でおよそ 10 倍高い(**Fig. 2-19** 中の横向きの矢印)。また、 $573 \text{ K}$  で  $20 \text{ MPa}$  に

おける最小ひずみ速度を比較すると、AX63 合金の方がおよそ 4 桁低いことが分かる (Fig. 2-19 中の縦向きの矢印)。導入された粒界晶出相によって、マグネシウムのクリープ強度が著しく向上している様子が見られた。

以上の結果から、Al-Ca 基ネットワーク状粒界晶出相は転位の回復を抑制するだけではなく、微細な結晶粒径を有する場合に生じると考えられる粒界すべりに対して効果的な障害物であると考えられる。AX63 合金のクリープ変形を支配する機構としては、応力指数から回復律速の転位クリープであると考えられる。律速機構を推定・検討するためには、活性化エネルギー  $Q_c$  を求める必要がある。次節「2-4-3 活性化エネルギー」では、活性化エネルギーをもとにして律速機構について検討する。

### 2-4-3 活性化エネルギー

「2-4-1 クリープ曲線」にて得られた応力一定条件下での最小ひずみ速度を用いて、活性化エネルギーを計算した。クリープ速度の構成方程式 eq. 2-3 から活性化エネルギー  $Q_c$  を求めるためには、温度の逆数と最小ひずみ速度の関係をプロットし、その傾きから計算すればよい。このとき温度が変数となっているため、応力一定の条件で行う。

応力が一定の場合においても、低温側と高温側で活性化エネルギーが変化し、律速機構が変化することが報告されている。<sup>[16・18]</sup>回復律速の転位クリープにおいては3つの律速機構が考えられ、低温側から転位芯拡散(pipe diffusion)律速の転位上昇運動、格子拡散(lattice diffusion)律速による転位上昇運動そして交差すべり(cross-slip)である。それぞれの活性化エネルギーは転位芯拡散( $Q_p$ )が 92 kJ/mol、格子拡散( $Q_L$ )が 135 kJ/mol そして交差すべり( $Q_{cs}$ )が ~220 kJ/mol と報告されている。これらと近似曲線の値を比較することで、クリープ変形の律速機構を推定できる。

各応力における温度の逆数と最小ひずみ速度の関係を **Fig. 2-20** から **Fig. 2-22** に示す。これらプロットに描いた近似曲線の傾きから活性化エネルギーを計算し、各図中に併記する。活性化エネルギーが応力増加とともに減少する傾向が認められる。AX63 合金における応力と活性化エネルギーの関係を **Fig. 2-23** 示す。本実験条件(応力 40 ~ 150 MPa)内では活性化エネルギーが 180 kJ/mol を越え、 $Q_L = 135$  kJ/mol や  $Q_p = 92$  kJ/mol よりも高い値を示した。この値は、交差すべりの場合

( $Q_{cs} = \sim 220 \text{ kJ/mol}$ )に近い値であった。このことから、単純に活性化エネルギーを比較すると、AX63合金における回復律速転位クリープの律速機構は交差すべりに最も近い。しかし、**Fig. 2-23**に示した活性化エネルギーの応力依存性からは、高応力になるほど  $Q_L = 135 \text{ kJ/mol}$  に近づく様子が見られる。交差すべりが律速過程である場合、その活性化エネルギーに応力依存性が存在することが報告されているため、本研究で見られる挙動を示すことも十分考えられる。<sup>[18]</sup>しかし、交差すべり律速の場合に活性化エネルギーの応力依存性を示すとの報告は、純マグネシウム用いた研究であり、AX63合金のように高温にさらされた場合に組織が変化(Al-Ca基ネットワーク状晶出相の形状変化等)していない。<sup>[6, 7]</sup>AX63合金の活性化エネルギーは、何らかの原因によって本来の律速機構(この段階では格子拡散律速による転位の上昇運動と予想される)を示す活性化エネルギーよりも高い値となってしまったと考えられる。

活性化エネルギーが格子拡散( $Q_L = 135 \text{ kJ/mol}$ )および転位芯拡散( $Q_P = 92 \text{ kJ/mol}$ )よりも高い値を示した原因として、高温クリープ試験中におけるAl-Ca基ネットワーク状粒界晶出相の形状変化が考えられる。AX63合金において、クリープ試験中にAl-Ca基ネットワーク状粒界晶出相の分解や粒界被覆率の減少が生じているかを調査した。調査対象は短時間(昇温3~5hおよびクリープ変形1h以内)で最小ひずみ速度を示す3つの試験条件で行った場合と、長時間(昇温3~5hおよびクリープ変形約24h)で最小ひずみ速度に到達する1つ試

験条件の場合についてである。それぞれの試験条件は、短時間では 473 K で 170 MPa、523 K で 110 MPa および 573 K で 70 MPa である。一方、高温長時間は 573 K で 30 MPa である。それぞれが最小ひずみ速度を示すひずみ量に到達後、試験片を水冷して組織を凍結させた。変形後のミクロ組織を **Fig. 2-24** に示す。鑄造まま材と比較して Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が分断された箇所が増加し、粒界被覆率も減少している。これらの試料の粒界被覆率を **Fig. 2-25** に示す。試験時間が 1 h 以下の試験条件においても、鑄造まま材の粒界被覆率よりも僅かながら減少し、最も高温かつ長時間試験(573 K で 30 MPa)材で最も大きく減少した。この結果から、粒界被覆率の減少量が大きい程応力指数が低いことが分かる。ここで、粒界被覆率が減少することがひずみ速度を増加させているのではないかと予想を立てることが出来る。

Terada らによって、AX 合金の 1 つである AX52(Mg-5Al-2Ca(mass%))ダイカスト材のクリープパラメータ(応力指数および活性化エネルギー)と粒界被覆率の関係について報告されている。<sup>[14]</sup> Terada らによると、AX52 合金は AX63 合金の場合と同様に、温度 423 ~ 498 K において応力指数 9 ~ 16 と高い値を示す(**Fig. 2-26(a)**)。活性化エネルギーについても応力 50 ~ 110 MPa において 231 ~ 164 kJ/mol が得られ、格子拡散( $Q_L = 135$  kJ/mol)よりも高い値であった(**Fig. 2-26(b)**)。また、高応力になるほど格子拡散( $Q_L = 135$  kJ/mol)に近づいていく様子が見られる。この原因として、クリープ試験中に粒界に導入された晶出相が分解し、粒界被覆率が減

少したためと考えられている。更に、AX52合金においては、その晶出相による粒界被覆率は、高温環境に長時間暴露されるほど減少することが報告されている(Fig. 2-27)。<sup>[29]</sup>そのため、同一温度の試験においても、試験時間が長い(低応力)ほど粒界被覆率の減少量が大きくなる。粒界被覆率の減少はクリープ強度の低下を引き起こし、最小ひずみ速度を増加させてしまう。つまり、Fig. 2-28に示した模式図のように、本来示すと思われる最小ひずみ速度(破線)よりも実際の最小ひずみ速度(実線)が増加してしまうため、図中の赤矢印の分だけ差が生じる。活性化エネルギーは同一応力における最小ひずみ速度の変化から計算される。その差が大きければ、温度の逆数と最小ひずみ速度の関係をプロットしたときに近似曲線の傾きが急になり、大きな値として計算される。

AX63合金においてもAX52合金と同様にクリープ試験中のミクロ組織の変化により、クリープ強度の低下が生じていると考えられる。そして、Fig. 2-28に示した模式図のように最小ひずみ速度が上昇し、高い活性化エネルギーの値を示したのである。

Al-Ca基ネットワーク状晶出相の粒界被覆率低下や球状化が生じる理由は、鑄造まま材に見られる(Mg, Al)<sub>2</sub>Caが本研究のクリープ試験温度(473 ~ 673 K)では非平衡相であるためと考えられる。クリープ試験の温度範囲では、本系合金の平衡相はAl<sub>2</sub>Caであるため、高温に曝されると平衡相へ変化しようとする。その結果、Al-Ca基ネットワーク状晶出相構成元素の拡散によって、晶出相が分解および球状化し、粒界

被覆率減少につながると考えられる。

クリープ変形の律速機構を求めるためには、マイクロ組織変化の影響を除いた最小ひずみ速度に基づいた計算が必要である。Teradaらは、AX52合金の粒界被覆率が423 K以下ではほとんど変化していないことから、423 Kの場合と同様の傾きを有する直線(以下補正曲線と名付ける)を各温度に描き、活性化エネルギーの再計算を行った(Fig. 2-29)。<sup>[14]</sup>AX53合金の引張クリープ試験では、降伏応力(図中のオレンジ色の曲線)を境として急激に応力指数が増加する領域が見られるため、次のように補正曲線を描いた。高応力指数側(Region II)では、0.1 h以内に破断する最小ひずみ速度( $10^0 \text{ h}^{-1}$ )を基準として、各温度について423 Kの場合と同様の傾きと同じ補正曲線(点線)を描く。これらの補正曲線と降伏応力(オレンジ色の曲線)を結んで得られた応力指数の遷移点を求める。低応力指数側(Region I)では、これらの遷移点から423 Kと同様の傾きを有する補正曲線(点線)を各温度について描く。この補正曲線からクリープ強度の弱화를有さない場合の最小ひずみ速度を求め、活性化エネルギーを計算することができる。応力90 MPaにおける補正後の活性化エネルギーは143 kJ/molと再計算され、この値は格子拡散135 kJ/molに近い値であった。

本研究においても、上記のような補正を行うことで真の活性化エネルギーが計算できるものと考えられる。しかし、本研究結果においては応力指数の変換点が得られていないことや、基準となる妥当なひずみ速度を決定できなかった。Teradaらの手法によって活性化エネルギーを補正することは

困難であり、別の手法を模索しなければならない。

## 2-5 熱処理材のクリープパラメータ

前項において、AX合金ではクリープ試験中の粒界被覆率減少のため、最小ひずみ速度が上昇し、結果として実験点から見積もられた活性化エネルギーも増加してしまうことを述べた。そのため、鑄造まま材のクリープ試験結果から得られた活性化エネルギーはみかけの活性化エネルギーであり、クリープ変形の律速機構を正しく求めることが困難である。律速機構を求めるために必要な活性化エネルギーを計算するためには、クリープ変形中のマイクロ組織変化を抑制した安定状態でのプロットが必要である。

AX63合金のクリープ試験中の粒界被覆率の減少を抑制するため、高温で長時間の熱処理を施すことでAl-Ca基ネットワーク状晶出相の安定化を図った。高温長時間熱処理によって粒界被覆率が著しく減少し、クリープ強度の減少が予想される。しかし、熱処理によってAl-Ca基ネットワーク状晶出相は $\text{Al}_2\text{Ca}$ (平衡相)へと変化し、活性化エネルギー増加につながるクリープ変形中のマイクロ組織変化が生じにくくなると期待できる。<sup>[3. 6]</sup>

熱処理条件として、673 Kで100 hを設定した。予備試験として、723 Kで100 hの熱処理を施したが、試験片が著しく軟化し、試験片同士が接触しただけでも変形してしまった。おそらく、熱処理温度が共晶温度(AX53合金では最も低くて785.9 K、Table 2-1)に近すぎるのが原因ではないかと考えられる。そのため、熱処理温度を673 Kに下げて設定した。熱処理後のマイクロ組織をSEMで観察した様子をFig. 2-30に

示す。高温長時間熱処理によって、ネットワーク状であった晶出相が分解し、球状化している(図中の矢印)。粒界被覆率は 0.34 であり、鑄造まま材(0.86)よりも 0.5 以上減少していた。この球状化した晶出相を SEM-EDX の点分析で同定を試みたところ、アルミニウムとカルシウムの at.% の比が 2 : 1 であった。これまでの報告にあるように、熱処理によって Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が  $\text{Al}_2\text{Ca}$  へと変化していた。<sup>[3, 6]</sup>

Al-Ca 基ネットワーク状晶出相を平衡相である  $\text{Al}_2\text{Ca}$  へと変化させた AX63 熱処理材を用いてクリープ試験を行った。変形前後のミクロ組織も併せて示す(Fig. 3-31)。変形後の組織観察を行った試験片は、温度 523 K 応力 90 MPa で 11.8 % 変形した時点で中断したものである。変形前と比較して粒界被覆率および  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の形状はほとんど変化しない。このため、673 K で 100 h の熱処理を施すことで、Al-Ca 基ネットワーク状粒界晶出相はクリープ試験中に変化を生じさせない安定状態となると判断した。

上記熱処理材の温度 473 および 498 K で応力 70 ~ 130 MPa のクリープ曲線をそれぞれ Fig. 2-32 および Fig. 2-33 に示す。温度 423 ~ 523 K で応力 90 および 110 MP のクリープ曲線をそれぞれ Fig. 2-34 および Fig. 2-35 に示す。いずれのクリープ曲線においてもノーマルタイプのクリープ曲線が得られた。

最小ひずみ速度の応力依存性を Fig. 2-36 に示す。473 および 498 K で応力指数  $n = 7$  が得られた。鑄造まま材では、

温度 473 K で応力指数  $n = 11$ 、523 K で  $n = 9$  であり、熱処理によって応力指数が減少している。「2-4-2 応力指数」にて述べたが、応力指数増加の原因として Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が粒界近傍における転位の回復(上昇運動や粒界への消滅)を抑制することが考えられる。熱処理によって粒界被覆率が減少しており、転位の回復を抑制する能力が減少している。そのため casting material に見られる高い応力指数ではなく、**Table 2-3** に示した高温クリープ特性とよく一致した値となったと考えられる。

最小ひずみ速度の温度依存性を **Fig. 2-37** に示す。熱処理を施した AX63 合金では、その見かけの活性化エネルギーは応力 90 MPa のときに  $Q_c = 136$  kJ/mol、110 MPa のときに  $Q_c = 141$  kJ/mol と求めた。本熱処理材においては、活性化エネルギー  $Q_c$  が高く計算されてしまう原因である粒界被覆率の減少が見られないため、その値がクリープ変形律速機構を反映した真の活性化エネルギーであると考えられる。本実験で得られた値は casting material で求められた活性化エネルギー  $Q_c > 180$  kJ/mol よりも小さく、マグネシウムの格子拡散 ( $Q_L = 135$  kJ/mol) と類似の値であった。高温特性(**Table 2-3**)からも、熱処理を施した AX63 合金の律速過程は転位の上昇運動であると考えられる。

熱処理材のクリープ強度を同じ試験条件における casting material のものと比較した様子を **Fig. 2-38** に示す。図中の黒矢印に見られるように、高温長時間の熱処理を施すことで、その最小ひずみ速度がおよそ 3 桁上昇していることが分かる。

これは、熱処理によって粒界被覆率が鋳造まま材の半分以下に減少し、かつ形状がネットワーク状から球状へ変化し、粒界晶出相を利用したクリープ強化能が低下したためと考えられる。鋳造まま材(粒界被覆率 0.86 でネットワーク状)と熱処理材(粒界被覆率 0.34 で球状)の最小ひずみ速度の比較を **Fig. 2-39** に示す。鋳造まま材(as-TM)の方が低い最小ひずみ速度を有し、応力が減少するほどその差が広がっていく様子が見られた(90 MPa でおよそ 1000 倍)。この結果は次のように説明することができる。熱処理材(図中の青四角(aged))では粒界被覆率が低く、かつ球状化しているため、鋳造まま材(as-TM)に見られる Al-Ca 基ネットワーク状晶出相ほど転位運動に対する障害となれない(**Fig. 1-13** を参考)。高応力であればその助けによって Al-Ca 基ネットワーク状晶出相で被覆されていない粒界への転位の消滅および転位の上昇運動による合一消滅が進行し、両者の差が減少していく(130 MPa でおよそ 200 倍)。しかし、低応力であれば応力の助けが弱まるため、転位の回復が抑制され、その差が広がっていく。

熱処理前後の比較から、AX63 合金が高温に曝されると、粒界被覆率が減少し、同時に球状化が生じるために、クリープ強度が大きく減少してしまうことが明らかとなった。粒界からのクリープ強化を低下させないためには、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の熱的安定性向上が必要である。そこで、AX63 合金に Misch metal を添加し Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の熱的安定の改善、ひいてはクリープ強度向上を試みた。その結果については次章「第 3 章 Misch metal 添加による

Mg・6Al・3Ca(mass%)合金のクリープ強度向上」にて述べる。

## 2-6 Mg-6Al-3Ca(mass%)合金のクリープ変形機構

これまで述べてきた AX63 合金のクリープ変形機構についてまとめる。鑄造まま材の AX63 合金では、その応力指数は  $n = 7 \sim 11$  であり、見かけの活性化エネルギーは  $Q_c > 180$  kJ/mol であった。前述したように、これらのクリープパラメータはクリープ変形中の組織弱化(粒界被覆率の減少)を反映した見かけの値である。

そこで、673 K で 100 h の熱処理を施すことで粒界晶出相を熱的に安定化させ、マイクロ組織変化の効果を除外し、真のクリープパラメータを求めた。熱処理材における応力指数は試験温度 473 および 498 K のときに  $n = 7$  であり、活性化エネルギーは  $Q_c = 136 \sim 141$  kJ/mol であった。また、熱処理材の粒界被覆率はマイクロ組織観察からクリープ試験中に大きな変化が見られないことが確認されており、これらの値はクリープ変形律速機構を反映した活性化エネルギーであるとみなせる。このクリープパラメータは高温特性(**Table 2-3**)に示した転位の上昇運動による回復律速ともよく一致している。よって AX63 合金のクリープ変形機構は、転位の上昇運動が律速過程である回復機構が支配的であると明らかになった。

Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が及ぼすクリープ強度への影響については次のように考えることができる。高温環境では、粒界近傍における転位の回復(同一消滅や粒界への消滅)によってクリープ変形が進行する。しかし、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が存在することによって、粒界への転位の消滅が抑制され、粒界近傍へ転位が堆積しやすくなる。転位

密度が増加することで転位同士の相互作用(絡まり合い)が強まり(Fig. 2-16)、上昇運動が生じにくくなる。この結果、AX合金は優れたクリープ強度を示す。クリープ変形は、Al-Ca基ネットワーク状晶出相によって被覆されていない粒界への消滅および転位の上昇運動による合一消滅が応力の助けによって進行していく。AX合金に見られるAl-Ca基ネットワーク状晶出相は、高温に曝されると粒界被覆率の減少および球状化を生じ、クリープ変形に対する抵抗が弱まる。この抵抗弱化は高温長時間であるほど進行するため、クリープ変形が容易となる。

熱処理によってAl-Ca基ネットワーク状晶出相による粒界被覆率の減少、および同晶出相を球状化させた試料と比較した(Fig. 2-39)。粒界被覆率が減少することで、粒界晶出相による転位運動の抑制が弱まり、クリープ強度減少につながる。クリープ条件下で粒界被覆率を高く、かつネットワーク状を維持することが高クリープ強度には必要であり、AX63合金ではネットワーク状晶出相の熱的安定性を向上させる必要がある。

## 2-7 第 2 章のまとめ

AX63 チクソモールディング®成形材を用いて Mg-Al-Ca 系合金のクリープ変形機構の解明を試みた。

(1)AX63 合金のマイクロ組織は微細な結晶粒径(8.6  $\mu\text{m}$ )と粒界を連続的に被覆する形状で導入された Al-Ca 基ネットワーク状晶出相から形成されている。

(2)鋳造まま材を用いた一定応力圧縮クリープ試験の結果、応力指数  $n = 7 \sim 11$  活性化エネルギー  $Q_c > 180$  kJ/mol が得られた。応力指数から、粒界晶出相が効果的に粒界すべりを抑制している。クリープ試験中に粒界被覆率が減少するため、これらの応力指数や活性化エネルギーは見かけの値である。

(3)熱処理を施して晶出相を  $\text{Al}_2\text{Ca}$  平衡相とした場合、真のパラメータの値として応力指数  $n = 7$  と活性化エネルギー  $Q_c = 136 \sim 141$  kJ/mol が得られた。クリープ試験中にこの晶出相は安定であり、晶出相の組織変化を無視出来るため、この活性化エネルギーはクリープ変形律速機構を反映した活性化エネルギーと考えられる。すなわち、AX63 合金のクリープ変形律速過程は、格子拡散に律速された転位の上昇運動である。

(4)クリープ変形は、転位同士の回復(同一消滅)および

転位の粒界への消滅によって進行する。粒界晶出相は粒界における転位の消滅を抑制し、さらに粒界近傍に堆積した転位同士の相互作用によって上昇運動がしにくくなる。応力の助けにより、被覆されていない粒界への転位の消滅や転位の上昇運動による合一消滅が生じ、クリープ変形が進行する。高温に曝された場合、粒界被覆率が減少するため転位に対する抵抗が弱化し、クリープ変形が進行しやすくなる。

## 2-8 第 2 章の参考文献および資料

- [1]A. A. Luo: *Inter. Mater. Rev.* **49** (2004) 13-30.
- [2]R. Nonimiya, T. Ojio and K. Kubota: *Acta Metall. Mater.* **43** (1995) 669-674.
- [3]A. Suzuki, N. D. Saddock, J. W. Jones and T. M. Pollock: *Acta Mater.* **53** (2005) 2823-2834.
- [4]坂本 和夫および山本 研一: *軽金属* **52** (2002) 437-441. (in Japanese)
- [5]T. Tsukeda, R. Uchida, K. Saito, M. Suzuki, J. Koike, K. Maruyama and H. Kubo: *Magnesium Alloys and their Applications*, (Wiley-VCH, Weinheim, 2000) pp.47-52.
- [6]鈴木 真由美、附田 之欣、斉藤 研および丸山公一: *日本学術振興会耐熱金属第 123 委員会* **45** (2004) 255-262. (in Japanese)
- [7]柴田 顕弘、鈴木 真由美、附田 之欣、斉藤 研および丸山公一: *日本金属学会誌* **70** (2006) 968-974. (in Japanese)
- [8]B. Jing, S. Yangshan, X. Feng, X. Shan, Q. Jing and T. Weijian: *Scr. Mater.* **55** (2006) 1163-1166.
- [9]Y. H. Wei, Q. D. Wang, Y. P. Zhu, H. T. Zhou, W. J. Ding, Y. Chino and M. Mabuchi: *Mater. Sci. Eng.* **A360** (2003) 107-115.
- [10]H. Somekawa, K. Hirai, H. Watanabe, Y. Takigawa and K. Higashi: *Mater. Sci. Eng.* **A407** (2005) 53-61.
- [11]J. Guo, L. Chen, Y. Xu and F. Lian: *Mater. Sci. Eng.* **A443** (2007) 66-70.
- [12]K. Y. Zheng, Z. Q. Zeng, J. Dong and W. J. Ding: *Mater. Sci.*

Eng. **A492** (2008) 185-190.

[13]H. Cao, C. Zhang, J. Zhu, G. Cao, S. Kou, R. Schmid-Fetzer and Y. A. Chang: *Acta Mater.* **56** (2008) 5245-5254.

[14]Y. Terada, N. Ishimatsu and T. Sato: *Mater. Trans.* **48** (2007) 2329-2335.

[15]I. P. Moreno, T. K. Nandy, J. W. Jones, J. E. Allison and T. M. Pollock: *Scr. Mater.* **48** (2003) 1029-1034.

[16]H. Watanabe, T. Mukai, M. Kohzu, S. Tanabe and K. Higashi: *Acta Mater.* **47** (1999)3753-3758.

[17]H. Somekawa, K. Hirai, H. Watanabe, Y. Takigawa and K. Higashi: *Mater. Sci. Eng. A* **407** (2005) 53-61.

[18]S. S. Vagarali and T. G. Langdon: *Acta Metall.* **29** (1981) 1969-1982.

[19]M. A. Meyers, A. Mishra and D. J. Benson: *Prog. Mater. Sci.* **51** (2006) 427-556.

[20]D. Itoh, Y. Terada and T. Sato: *Mater. Trans.* **49** (2008) 1957-1962.

[21]日本金属学会編：金属データブック改訂第3版，(丸善，東京，1993)

[22]H. J. Frost and M. F. Ashby: *Deformation-mechanism maps*, (Oxford, New York, 1982).

[23]P. Zhang: *Scr. Mater.* **52** (2005) 277-282.

[24]丸山 公一および中島 英治：高温強度の材料科学，(内田老鶴圃，東京，2002). (in Japanese)

[25]堀内繁雄、弘津楨彦および朝倉健太郎：電子顕微鏡 Q&A

－先端材料解析のための手引き－，(アグネ承風社，東京，  
1996). (in Japanese)

[26]M. Mabuchi, J. Kubota and K. Higashi: Mater. Trans., JIM **36**  
(1995) 1249-1254.

[27]H. Wataneb and T. Mukai: Scr. Mater. **40** (1999) 477-484.

[28]J. A. del Valle and O. A. Ruano: Acta Mater. **55** (2007)  
455-466.

[29]Y. Mori, Y. Terada and T. Sato: Mater. Trans. **46** (2005)  
1749-1752.

