

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

3-1 Misch metal 添加によるネットワーク状

晶出相の熱的安定性改善の可能性

第2章にて述べたように、チクソモールディング(以下TMと称す)[®]法で成形されたAX63(Mg-6Al-3Ca(mass%))合金のクリープ強度を向上させるためには、粒界晶出相をネットワーク状かつ高被覆率で導入することが求められる。これは、高い割合で粒界を被覆することで、母相中の転位の粒界への消滅、および粒界近傍に堆積した転位同士の相互作用(絡まり合い)によって合一消滅による回復が抑制されるためと考えられるからである。

しかし、AX63合金の鋳造まま材に見られるAl-Ca基ネットワーク状晶出相($(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ と考えられる)は473~673 Kでは非平衡相であるため、クリープ試験中に粒界被覆率の減少や球状化の進行が生じてしまう。耐熱マグネシウム合金の適用が期待されている自動車のエンジン部材の作動温度が473 K(エンジンブロック)から573 K(ピストン)であることから、この温度域における粒界晶出相の熱的安定性の改善が必要である。^[1]つまり、粒界晶出相の熱的安定性が改善されることで、高温に曝されても粒界被覆率が高く維持され、粒界被覆率減少によるクリープ強度減少の抑制につながることを期待できる。

AX63合金に見られる粒界晶出相の熱的安定性改善の方法として、ミッシュメタル(Misch metal: Mm)の添加が挙げられる。Mmとは、複数の希土類元素(Rare Earth: RE)から成る、いわば希土類元素合金である。従来マグネシウム鋳造材

の高温強度改善には RE が用いられてきた。^[2]RE を添加する理由は、RE がマグネシウムと結びつき、高温で安定な Mg_xRE を粒界に形成するためである。RE を添加する際に、多くの場合 Mm の形で添加されてきた。本研究においても Mm の形で添加している。アルミニウムを含む AX63 合金に添加する場合、Mm がアルミニウムと結びつき、Al-Mm 基化合物を形成する可能性がある。Al-Mm 基化合物(特に Al_2Mm)は、Al-Ca 化合物よりも高い融点を持つものが多い(**Table 3-1**)。^[3-5]そのため、これら Al-Mm 基化合物をネットワーク状で粒界に導入出来るのであれば、粒界晶出相の熱的安定性向上に寄与することが期待できる。

以上の理由から、RE(本研究では Mm)を AX63 合金に添加することで、粒界晶出相の熱的安定性向上に貢献出来ると考えられる。そして、クリープ強度の向上も併せて期待できる。しかし、AX 鋳造合金への Mm 添加によるミクロ組織やクリープ強度への影響については未知の部分が多い。さらには、Mm が AX63 合金の母相中に固溶し、格子拡散律速の転位上昇運動であったクリープ変形支配機構が、別の律速過程(転位芯拡散や交差すべり等)へ変化してしまう可能性もある。そこで、様々な濃度で Mm を添加し、ミクロ組織(特に粒界晶出相)の熱的安定性およびクリープ強度に与える影響について調査・検討を行った。同時に最も高濃度で Mm を添加した試料を用いて、クリープ変形機構の調査も行った。

3-2 実験方法

3-2-1 合金組成

本研究に用いた試料の合金組成を **Table 3-2** に示す。AX63 合金に 0.1 ~ 2 mass% の濃度で Mm を添加している。試料は株式会社日本製鋼所にて TM[®]法を用いて成形されたものである。TM[®]法の詳細については「1-4 チクソモールディング[®]法の特徴」に記してあるため、ここでは省略する。Mm は複数の RE 元素を含み、セリウム (Ce) 53 mass%、ランタン (La) を 21 mass%、ネオジム (Nd) を 19 mass% およびプラセオジウム (Pr) 7 mass% から成る。試料には鉄などの不純物元素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 AX63 合金と同様シリンダ温度 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。

試料名は、各合金元素のシンボルと濃度で示す。アルミニウムは A、カルシウムは X、RE (本研究では Mm の形で添加) は E のシンボルで表わされ、その後に濃度を表わす数字が続く。アルミニウムとカルシウムの濃度は、各試料で同じであるため省略した。Mm の濃度については 0.1 mass% 単位で添加した試料を作製しており、その試料表記のために 0.1 mass% を 01、0.5 mass% を 05、1 mass% を 10 のようにした。例として AX63 合金に 0.5 mass% の Mm を添加した合金は、AXE05 と表記される。

3-2-2 ミクロ組織観察および分析

ミクロ組織観察は、電界放射型走査型電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscopy: FE-SEM)および透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)で行った。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。観察を行った試料は、鑄造まま材と熱処理材、そしてクリープ試験中断材である。

熱処理条件は 473 ~ 573 K で 24 h である。573 K 熱処理材においては、試料表面に酸化等の大きな変化が特に見られなかったため、大気中で熱処理を行った。組織観察する際には、粒界晶出相の形状および粒界被覆率(eq. 2-2)に注目した。また、同時に粒界晶出相の面積分率も求めた。

TEM 観察用試験片の作成方法は「2-2-2 ミクロ組織観察および分析」で示したものと同様である。ミクロ組織の分析は、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)にて行った。このとき加速電圧は 25 kV に増加させた。元素分布状況はマッピング、晶出相の同定は点分析で試みた。

3-2-3 クリープ試験

クリープ試験装置や試験片サイズ等についての詳細は「2-2-3 クリープ試験」で述べているので省略する。

Mm 添加によってクリープ変形機構が変化している可能性があるため、AXE20 合金を用いて Mm 添加材のクリープ変形機構を調査した。第 2 章において、AX63 合金では格子拡散律速による転位上昇運動がクリープ変形の律速過程であると結論付けた。「2-4-3 活性化エネルギー」にて述べたが、マグネシウムにおける活性化エネルギーは、高温・低温において異なり、低温側から転位芯拡散、格子拡散そして交差すべりの値を示す。もし Mm 添加によって律速過程が格子拡散から転位芯拡散に変わると、格子拡散よりも低い活性化エネルギーで転位の回復が進行することになる。高温側(格子拡散)から見ると、試料の強度が減少したことで転位芯拡散を示す最小ひずみ速度が増加し、格子拡散律速であった温度まで転位芯拡散の温度領域が広がり、試料が格子拡散律速の場合よりも変形しやすくなると考えられる。一方、低温側(転位芯拡散)から見ると、試料の強度が増加したために、格子拡散を示す最小ひずみ速度が減少し、格子拡散律速であった温度まで転位芯拡散の温度領域が広がり、試料が格子拡散律速の場合よりも変形しにくくなると考えられる。また、律速過程が格子拡散から交差すべりへ変わった場合は、格子拡散よりも高い活性化エネルギーで転位の回復が進行することになる。高温側(交差すべり)から見ると、試料の強度が増加したため、格子拡散を示す最小ひずみ速度が減少し、格子拡散律速であ

った温度まで交差すべりの温度領域が広がり、試料が格子拡散律速の場合よりも変形しにくくなる。一方、低温側(格子拡散)から見ると、試料の強度が減少したために交差すべりを示す最小ひずみ速度が増加し、格子拡散律速であった温度まで交差滑りの温度範囲が広がり、試料が変形しやすくなると考えられる。

応力指数 n を求めるための試験条件は温度 473 ~ 573 K で応力 50 ~ 170 MPa である。一方、活性化エネルギー Q_c を求めるための試験条件は、温度 473 ~ 623 K で応力 50 ~ 130 MPa である。

Mm 添加によって、粒界晶出相が熱的に安定となることや、粒界被覆率および晶出相の形状変化が生じると考えられる。第 2 章で述べたが、粒界晶出相による粒界被覆率がクリープ試験中に減少すると、活性化エネルギーが高く計算されてしまう。つまり、粒界晶出相が安定ならばその活性化エネルギーはクリープ変形律速過程(格子拡散、転位芯拡散、交差すべり)の活性化エネルギーに近い値を示すと考えられる。そこで、各合金の活性化エネルギーを比較することで、Mm 添加による粒界晶出相の安定性が向上しているか調査した。活性化エネルギーを求めるためのクリープ試験条件は、温度 473 ~ 573 K で応力 100 MPa である。同時に、ミクロ組織観察から高温に曝されたことによる粒界被覆率の減少量を求め、粒界晶出相の安定性と活性化エネルギーの関係についても検討した。

3-2-4 熱処理材のクリープパラメータ

第2章において、AX63合金に熱処理を施すことで粒界晶出相を安定化させた試験片を用いて、真のクリープパラメータを求めた。Mmを添加している本章の試料では、クリープ変形機構が変化している可能性がある。最も高濃度でMmを添加したAXE20合金に熱処理を施すことで、試料中の粒界晶出相を安定化させ、真のクリープパラメータを求めた。この真のクリープパラメータから、クリープ変形機構が変化しているかを判断する。

熱処理温度や試験片サイズ等は「2-2-4 熱処理材のクリープパラメータ」と同様であるため省略する。応力指数を求めるための試験条件は、温度498 Kで応力70～110 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473～523 Kで応力90 MPaである。

3-3 Misch metal 添加によるクリープ強度の変化

3-3-1 クリープ強度の比較

Mm 添加によって、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相($(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ と考えられる)の熱的安定性が向上し、クリープ強度向上につながると期待される。各試料の試験温度と最小ひずみ速度を Fig. 3-1 に示す。試験温度 473 K では、AXE01 合金のみが AX63 合金に比べて最小ひずみ速度が低下し、一方で AXE05 ~ 20 合金では AX63 合金よりも増加している。もしも Mm 添加によって Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の熱的安定性が向上しているならば、Mm 濃度の増加に伴って最小ひずみ速度も低下すると考えられる。しかし、実験結果は予想とは異なる挙動を示しており、Mm 添加が単純に Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の熱的安定性を向上させているとは考えにくい。

試験温度増加に伴い、AX63 合金と AXE01 合金はその近似曲線が類似の挙動(近似曲線全体の傾きがほぼ同じ)を示すが、AXE05 ~ 20 合金はその傾きが AX63 合金よりも緩やかとなり、AX63 合金および AXE01 合金とは異なる挙動を示した。そして、試験温度が高温になるほど各試料間の最小ひずみ速度の差がほとんど見られなくなっている。AX63 合金では、第 2 章で述べたように、クリープ試験中に高温に曝されることで粒界被覆率が減少し、同時にネットワーク状であった形状が球状化することが、最小ひずみ速度の変化に影響を及ぼしている。つまり、AX63 合金で得られた最小ひずみ速度には、粒界によるクリープ強化の減少分が含まれている。AXE05 ~

20 合金の挙動が AX63 合金と異なることから、Mm 添加によって何らかの変化が生じていることが考えられる。可能性として、Mm 添加によってクリープ変形機構 (AX63 合金では格子拡散律速の転位上昇運動) が変わってしまったことや、マイクロ組織 (粒界被覆率や晶出相の形状) が変わってしまったことが考えられる。クリープ変形機構については「3-4 Mg-6Al-3Ca-2Mm (mass%) 合金のクリープ変形機構」で、マイクロ組織への影響については「3-5 各合金のマイクロ組織変化に及ぼす Mm 濃度の影響」で述べる。

3-3-2 塊状化合物の形成

最も高濃度に Mm が添加されている AXE20 合金のマイクロ組織を Fig. 3-2 に示す。直線交切法で求めた平均結晶粒径は 12.2 μm と微細であり、AX63(8.7 μm)と同程度であった。AXE20 合金の粒界晶出相は、AX63 合金に見られたネットワーク状晶出相が観察されたが、同時に AX63 合金には存在しなかった塊状化合物(図中の矢印)の存在が観察された。このマイクロ組織は SEM の後方散乱電子像(Back Scattering Electron: BSE)で観察されているため、原子番号の大きい元素ほど強い白いコントラストで見られる。そのため、塊状化合物が特に強い白コントラストを示すことから、Mm が濃化していると考えられる。ネットワーク状および塊状を合わせた全体の粒界被覆率は 0.66 であった。

SEM-EDX で調査した AXE20 合金中の元素分布状況を Fig. 3-3 に示す。Mm を構成する元素(セリウム、ランタン、ネオジウムおよびプラセオジウム)は全て同様の傾向を示したため、セリウムおよびランタンの分布状況を Mm の代表として示す。ネットワーク状晶出相には、AX63 合金と同様にアルミニウムとカルシウムが濃化している様子が見られ、 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ であると考えられる。一方塊状化合物にはアルミニウムと Mm が濃化している様子が見られ、Al-Mm 基化合物であると明らかとなった。

Al-RE(RE = Ce, La, Nd, Pr)二元系状態図(Fig. 3-4 および Fig. 3-5)によると、RE 濃度が低い領域では $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ 、 Al_3RE または Al_2RE が形成されると考えられる。^[2, 5] 晶出相(ネット

ワーク状および塊状)について、SEM-EDX 点分析を行った結果を Fig. 3-6 に示す。塊状化合物(Fig. 3-6 中の A ~ C)に含まれている Mm は 1.27 ~ 1.42 at.% であり、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相(Fig. 3-6 中の D および E)中の 0.22 ~ 0.23 at.% よりも高濃度であった。このため、Mm の合金中での存在形態は、主にアルミニウムと結びついた Al-Mm 基塊状化合物であると考えられる。点分析結果から得られたアルミニウムと Mm の at.% 比から、 $Al_{13}Mm$ や $Al_{14}Mm$ 、 Al_4Mm が Al-Mm 基化合物として考えられる。 Al_4Mm はネオジウムおよびプラセオジウムの状態図(Fig. 3-5)に見られることから形成されている可能性が高いが、Mm 中のネオジウムやプラセオジウムの含有量が少ないため、主な Al-Mm 基化合物とは言いきれない。一方 $Al_{13}Mm$ や $Al_{14}Mm$ 中の at.% 比に近い化合物は状態図中に見られない(Fig. 3-4 および Fig. 3-5)ため、本研究の SEM-EDX 分析では Al-Mm 基化合物の同定には至らなかった。Al-Mm 基塊状化合物が形成される理由として、アルミニウムがカルシウムよりも Mm と結びつきやすいためと考えられる。これは Al-Mm 化合物の融点が Al-Ca 化合物よりも高いこと(Table 3-1)、および生成エンタルピーを比較した報告から伺える。^[6] Al_2Ca (Al-Ca 化合物の代表)と Al_2RE (RE = Ce, La, Nd, Pr)の温度 0 K における生成エンタルピーを、第一原理計算で求めた結果を Table 3-3 に示す。 Al_2Ca および Al_2Mm では、 Al_2Mm の生成エンタルピー(-44.2 ~ -51.7 kJ/mol)が Al_2Ca の生成エンタルピー(-32.7 kJ/mol)よりも低く、RE がアルミニウムと結びつきやすいことが分かる。

Mm は Al-Mm 基塊状化合物だけではなく、ネットワーク状晶出相中にも存在しており (Fig.3-6)、その理由として次の2つが考えられる。

(1)Mm がマグネシウム中に固溶しにくいこと

Mg-RE(RE = Ce, La, Nd, Pr)二元系状態図 (Fig. 3-7 および Fig. 3-8) から、本研究に用いた Mm 構成元素のなかで、ネオジウムのみが僅かに (821 K でおおよそ 0.4 at.%) マグネシウム中へ固溶することが出来るが、他の Mm 構成元素にはマグネシウム固溶体の領域が見られない。^[2, 5] そのため、本実験で用いた Mm はマグネシウム中にほとんど固溶しないことが分かる。

(2)Al-Ca 基および Al-Mm 基化合物の結晶構造が同じ

Al-Ca 化合物の1つである Al₂Ca の結晶構造は、MgCu₂ 型で格子定数は 0.804 nm である。^[7] 一方、Al-Mm 化合物である Al₂Ce および Al₂La の結晶構造は、両者とも MgCu₂ 型で格子定数はそれぞれ 0.8064 および 0.8148 nm である。^[8] 本研究では Al-Ca 基晶出相の同定には至っていないが、Mm は Al-Ca 基化合物中へ固溶しやすく、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の点分析結果に表れたと考えられる。

Mm の α -Mg 母相中へ固溶しにくいこと、および Al-Ca 基化合物と Al-Mm 基化合物には結晶構造が同じものが存在することから、一部の Mm が Al-Ca 基ネットワーク状晶出相に固溶

し、 $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Mm})_2\text{Ca}$ のような化合物を形成していると考えられる。

アルミニウムと Mm が結びついて Al-Mm 基塊状化合物を形成する一方で、カルシウムの存在形態についても検討しなければならない。Mg-Ca および Mg-Al 二元系状態図 (Fig. 3-9) によると、両者共にマグネシウム固溶体の領域が見られるが、カルシウムの固溶量 (789.5 K で 1.34 mass% (0.82 at.)) がアルミニウム (710 K で 13 mass% (11.86 at.)) の 10 % 以下と小さく、アルミニウムに比べてマグネシウム中に固溶しにくいことが分かる。^[2, 5] 最終凝固部である粒界では、Al-Mm 基塊状化合物が形成されることで、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相を形成するために利用可能なアルミニウム量が減少し、カルシウムが余剰となる。余剰カルシウムは、 Mg_2Ca を形成していると考えられる。実際、比較的カルシウム濃度の高い AX 合金において、 Mg_2Ca が形成されることが報告されている。^[9] このため、AXE20 合金ではネットワーク状晶出相として Al-Ca-Mm 基化合物だけではなく、 Mg_2Ca も形成されていると考えられる。状態図 (Fig. 3-9) からも、カルシウムとマグネシウムは固溶体ではなく、 Mg_2Ca を形成すると考えられる。^[2, 5] ミクロ組織観察や各元素の存在形態についての検討から、AXE 合金の凝固過程について提案できるが、その詳細は「3-5 各合金のミクロ組織に及ぼす Mm 濃度の影響」にて AXE20 合金以外 (AXE01 ~ 10 合金) と合わせて述べることにする。

Mm 添加がクリープ変形機構に及ぼす影響については、組織観察および分析からではまだ言及できないが、少なくとも

も 0.5 mass%以上の Mm 添加は粒界被覆率や晶出相の形状を大きく変化させると考えられる。「3-4 Mg-6Al-3Ca-2Mm(mass%)合金のクリープ変形機構」にて、Mm がクリープ変形機構に及ぼす影響、「3-5 各合金のマイクロ組織変化に及ぼす Mm 濃度の影響」にて Mm がマイクロ組織(特に粒界晶出相)に及ぼす影響について検討した結果を述べる。

3-4 Mg-6Al-3Ca-2Mm(mass%)合金のクリープ変形機構

3-4-1 クリープ曲線

前節で述べたように、Mm 添加によって Al-Mm 基塊状化合物が形成され、粒界晶出相の形状や粒界被覆率に影響を及ぼしている。粒界被覆率や粒界晶出相の形状変化そのものはクリープ変形機構に影響を及ぼさないと考えられる。これは、粒界晶出相そのものは母相中で転位運動に対する障害物となるような働き、例えば固溶原子のような働きをしていないためである。しかし、Mm が母相中に固溶することで、クリープ変形機構についても影響が及んでいる可能性がある。そこで、最も Mm 濃度の高い AXE20 合金のクリープ変形機構について調査し、Mm が AX63 合金のクリープ変形機構に影響を及ぼしているか検討した。本項では、鑄造まま材から得られたクリープ曲線について述べ、3-4-2 では応力指数、3-4-3 で活性化エネルギー、3-4-4 で熱処理材から得られたクリープパラメータ、3-4-5 で AXE20 合金のクリープ変形機構について考察する。

AXE20 合金の温度一定(473、523 および 573 K)で得られたクリープ曲線(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. 3-10** に示す。示した曲線の試験条件は温度 523 K 応力 100 ~ 130 MPa である。さらに、応力一定(50 ~ 130 MPa)で得られたクリープ曲線の典型的な例を **Fig. 3-11** に示す。温度一定または応力一定条件下において、最小ひずみ速度に達するまでに要するひずみ量について、第 2 章で述べた AX63 合金と同様の傾向が見られた。また、同じ

試験条件において、最小ひずみ速度を示すひずみ量に大きな違いは見られなかった。

温度一定または応力一定の条件下で、最小ひずみ速度を示すひずみ量が変化することについては、既に「2-4-1 クリープ曲線」で述べているため、概略に留めることとする。応力負荷直後に導入される転位密度は高応力ほど大きいため、最小ひずみ速度を示すひずみに達するまでに必要なひずみが大きくなる。

AX63 合金と AXE20 合金において、最小ひずみ速度を示すひずみが同程度である理由は、粒界被覆率と新たな転位の導入しやすさのバランスによるものと考えられる。本研究では瞬間塑性ひずみを求めていないため、AX63 合金と AXE20 合金の具体的な瞬間塑性ひずみ量を比較することはできない。しかし、AXE20 合金の粒界被覆率(0.66)が AX63 合金のそれ(0.86)よりも低いため、粒界晶出相による強化能が低く、試験開始時に導入される瞬間塑性ひずみ量が AX63 合金よりも大きいと考えられる。AXE20 合金では、AX63 合金よりも低い粒界被覆率ゆえに、転位の粒界への消滅が容易であり、回復が速やかに進行する。ところが、上記の瞬間塑性ひずみによって導入される転位密度が高いため、結局は AX63 合金と同程度のひずみで最小ひずみ速度を示すと考えられる。

3-4-2 応力指数

温度一定条件下のクリープ曲線から得られた最小ひずみ速度を基に、応力指数 n について検討する。各温度における最小ひずみ速度の応力依存性を Fig. 3-12 に示す。473、523 および 573 K における応力指数 n は、それぞれ 11、9 および 8 である。AXE20 合金の鑄造まま材で得られた値 ($n = 8 \sim 11$) から、回復が律速過程となっている転位クリープがクリープ変形支配機構であると考えられる。

応力指数が $n = 7$ よりも高い値となったことについては、「2-4-2 応力指数」にて述べた AX63 合金と同様に、粒界晶出相が転位の粒界への消滅を抑制し、同時に粒界近傍に堆積している転位同士の相互作用(絡まり合い)のために転位の回復が抑制されているためであると考えられる。^[10] 高温に曝されたことによる粒内析出物の導入もその要因の 1 つである可能性があるが、この場合しきい応力が存在するはずである。^[11] ^[12] しかし、本実験条件ではしきい応力の存在を示唆(応力が減少するほど応力依存性が急激に増加)する様子が見られない。^[13] AX63 合金に Mm とストロンチウム (Sr) を添加した AXEJ (Mg-6Al-3Ca-0.5Mm-0.01Sr(mass%)) 合金において、鑄造まま材の状態でも母相中に析出物が導入されていることが報告されている。^[14] AXEJ 合金中に観察された析出物は、底面に平行なディスク状である。そのため、Mm が添加されている本試料では析出物によってオロワン応力が増加し、しきい挙動につながると考えることができる。底面に平行なディスク状析出物によるオロワン応力の増加は、次式によって計算さ

れると報告されている。[15]

$$\Delta\tau = \frac{Gb}{2\pi\sqrt{1-\nu}\left(\frac{0.953}{\sqrt{f}}-1\right)d_t} \ln \frac{d_t}{b} \quad \text{eq. 3-3}$$

ここで、 $\Delta\tau$ は増加したオロワン応力、 G は剛性率、 b はバースベクトル、 ν はポアソン比、 f は析出物の体積分率、 d_t は析出物の直径である。本研究において析出物の存在によるオロワン応力の増加が示唆されているが、しきい挙動が生じる様子が見られない理由は次の2つが考えられる。

(1) 析出物の体積分率が低い場合

上記の eq. 3-3 より、析出物によるオロワン応力の増加は析出物の体積分率 f に大きく依存する。析出物の数密度が低い(疎である)ことは、体積分率 f が小さく、オロワン応力の増加 $\Delta\tau$ が小さいことを意味する。そのため、しきい挙動が発現するまでには至らなかったと考えられる。

(2) 析出物の体積分率が高い場合

析出物の体積分率 f が高いことは、オロワン応力の増加 $\Delta\tau$ が大きいことを意味する。そのため、しきい挙動の発現の可能性が高い。ところが、析出物は底面に平行なディスク状であることから、高温環境では底面上をすべり運動している転位は上昇運動によって析出物を容易に乗り越えていくことが出来る。そのため、析出物の体積分率 f が高いことによるオロワン応力の増加が、しきい挙動を示すまでには達しない

ことが考えられる。

AXE20 合金の結晶粒径は 12.2 μm であり、同程度の粒径を有するマグネシウム合金では超塑性の発現が報告されている。^[16・18]この超塑性は粒界すべりによってクリープ変形が律速されていると考えられており、応力指数として $n = 2$ が得られると報告されている。AXE20 合金においても、微細な結晶粒径ゆえに超塑性の発現が考えられるが、応力指数が $n = 8 \sim 11$ であり、粒界すべりの場合に得られる $n = 2$ よりも大きな値であった。そのため、AXE20 合金では超塑性は発現しておらず、粒界すべりがクリープ変形の律速機構ではないとみなせる。粒界すべりが律速機構とならない理由として、粒界晶出相の存在が挙げられる。粒界に晶出相が形成されることで、粒界すべりが生じることが困難となったためである。AXE20 合金では、粒界晶出相はネットワーク状と塊状の2つの形状が混在している。AX63 合金ではネットワーク状のみが観察され、粒界すべり抑制に効果を発揮していた。AXE20 合金においても粒界すべりが効果的に抑制されていることから、ネットワーク状と塊状の形状が混在していても十分に粒界すべり抑制に効果を発揮することが分かった。

従って、AXE20 合金における高い応力指数の原因は、AX63 合金と同様に、粒界晶出相による転位の粒界への消滅および粒界近傍へ堆積した転位同士の相互作用による転位の回復の抑制の高価であると考えられることができる。

以上のように、応力指数 n の値および粒界晶出相の存

在から、転位クリープが AXE20 合金のクリープ変形機構と考えられる。その律速過程については格子拡散(lattice diffusion)による転位の上昇運動、転位芯拡散(pipe diffusion)による転位の上昇運動、そして交差すべり(cross slip)が候補として挙げられる。^[19, 20]いずれが律速過程かを判断するために、次節で活性化エネルギーの調査を行った。

3-4-3 活性化エネルギー

応力指数 n の値から、AXE20 合金のクリープ変形が回復律速の転位クリープによって支配されていると考えられる。その律速過程を推測するために、最小ひずみ速度の温度依存性を調査した。律速過程によって異なる活性化エネルギーが示される。格子拡散律速 $Q_L = 135 \text{ kJ/mol}$ 、転位芯拡散 $Q_P = 92 \text{ kJ/mol}$ そして交差すべり $Q_{CS} = \sim 220 \text{ kJ/mol}$ であることが報告されている。[19, 20]

クリープ試験から得られた最小ひずみ速度の温度依存性を **Fig. 3-13** および **Fig. 3-14** に示す。温度依存性の傾きから活性化エネルギー Q_C を計算したところ、応力の増加に伴い活性化エネルギーが減少し、AX63 合金と同様の傾向を示した。活性化エネルギーの応力依存性を **Fig. 3-15** に示す。図中には、AX63 合金の結果を比較のために併記した。応力が増加するほど AXE20 合金の活性化エネルギーが減少し、格子拡散の活性化エネルギー $Q_L = 135 \text{ kJ/mol}$ に近づいている様子が見られる。

AX63 合金および AXE20 合金の活性化エネルギーの応力依存性を比較すると、高応力側 (100 MPa 前後) では AX63 合金および AXE20 合金ともに類似の挙動 (応力増加にともない活性化エネルギーが減少) を示し、AXE20 合金の方が AX63 合金に比べておよそ 50 kJ/mol 低い活性化エネルギーを示している。一方低応力側 (50 MPa 前後) では、AXE20 合金の方が AX63 合金よりもおよそ 30 kJ/mol 高い活性化エネルギーを示している。高応力および低応力に見られる活性化エネルギーの大小が、AX63 合金と AXE20 合金で逆となる原因は、Al-Ca

基ネットワーク状晶出相の熱的安定性の差と低応力におけるクリープ試験温度で説明できる。AXE20合金中の粒界晶出相にも Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が存在しているが、Mm が僅かに固溶している。そのため、AX63合金中に導入される Al-Ca 基ネットワーク状晶出相よりも、熱的安定性が向上していると考えられる。熱的に安定であればマイクロ組織変化(粒界被覆率の減少や球状化の進行)が生じにくくなるはずである。この結果、AXE20合金のマイクロ組織がクリープ試験中に変化しにくいため、活性化エネルギーは高応力では AX63合金よりも低い活性化エネルギーを示しと考えられる。一方低応力側では、高応力側とは逆に、AX63合金が低い活性化エネルギーを示した。低応力におけるクリープ試験温度が高応力側よりも高く、応力 50 MPa では最大 623 K、40 MPa では最大 673 K で試験を行っている。AX63合金の粒界晶出相では、この高い試験温度ゆえに、クリープ試験中に Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の分断箇所および球状化が早く進行し、AXE20合金よりも熱的安定状態に到達するためであると考えられる。一方、AXE20合金の Al-Ca 基ネットワーク状晶出相に Mm が固溶していることで熱的に安定化されており、粒界被覆率の減少や球状化が AX63合金に比べて緩やかに進行するためであると考えられる。つまり、Mm 添加材中の Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が高温に曝されると球状化するような変化が生じにくく、安定化するまで長時間を要する。AX63合金では Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が AXE20合金よりも早く高温暴露による安定化が完了するため、これ以上は変化

が生じなくなる。すなわち Mm 添加によって高温暴露による Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の熱的安定化が完了するまでの時間に差が生じるため、AX63 合金と AXE20 合金の活性化エネルギーの大小が、高温側とは逆になったのである。

AXE20 合金の粒界には、Al-Mm 基塊状化合物が形成されているが、同時に Al-Ca 基ネットワーク状晶出相も形成されている (Fig. 3-2)。AX63 合金では、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相による粒界被覆率がクリープ試験中に減少し、クリープ強度が低下するため、活性化エネルギーが律速過程である格子拡散 (135 kJ/mol) よりも高い値を示すと考えられる。AXE20 合金においても、粒界晶出相の量が減少することで粒界被覆率が減少し、活性化エネルギーが高く計算されると予想できる。 [21]

クリープ試験後の粒界晶出相を Fig. 3-16 に示す。変形後は 573 K で 50 MPa の条件下で変形を開始し、最小ひずみ速度を示した時点で試験を中断したものである (1.7 %変形させた)。粒界晶出相 (ネットワーク状および塊状) によって被覆されていない箇所が多く見られる (図中の矢印)。変形前は 0.66 であった全体の粒界被覆率が、変形後では 0.60 と低下した。このため、鑄造まま材を用いた活性化エネルギーは、AX63 合金場合と同様に、クリープ試験中のミクロ組織変化の影響を受け、本来示すと考えられる値よりも高くなったと考えられる。 [21] クリープ変形の律速過程を正確に反映した真の活性化エネルギーを得るには、粒界晶出相がクリープ変形中に変化しないようにする必要がある。そこで、AX63 合金の実験結

果に倣い、高温長時間(673 K で 100 h)の熱処理によって Al-Ca 基ネットワーク状晶出相を安定化させ、クリープ試験中の粒界被覆率減少を抑制した場合のクリープ試験を試みることにした。

3-4-4 熱処理材のクリープパラメータ

AXE20 合金においても、AX63 合金に見られたクリープ試験中の粒界被覆率減少が生じているため、クリープパラメータが見かけの値となってしまうている。そのため、高温長時間(673 K で 100 h)の熱処理を加えることで、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相を安定化させた試験片を用いてクリープ試験を行った。

熱処理(673 K で 100 h)を施した AXE20 合金のマイクロ組織を **Fig. 3-17** に示す。鑄造まま材で見られていた Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が見られず、球状化していた。コントラストの差が見られるものの、全ての粒界晶出相が球状(塊状)の形状をしている。鑄造まま材では Al-Ca 基ネットワーク状晶出相と Al-Mn 基塊状化合物の区別がついたが、熱処理材では区別が困難である。そこで、熱処理材においてはネットワーク状であった晶出相と塊状の区別をしないこととした。熱処理材の粒界被覆率は、鑄造まま材の 0.66 から 0.43 へと減少していた。

クリープ試験中にマイクロ組織変化が生じていないことを確認するため、熱処理材(673 K 100 h)におけるクリープ中のマイクロ組織安定性を調査した。試験片は、温度 473 K 応力 90 MPa の条件下で 3.7 %変形させたものである。ひずみが 3.7 %に達した時に試料を水冷し、マイクロ組織を凍結させたものを観察した。そのマイクロ組織を **Fig. 3-18** に示す。変形前後で大きな違いは見られず、変形後の粒界被覆率は 0.43 であった。この値は変形前と同等の値であるため、熱処理材ではク

リープ試験中にマイクロ組織変化が抑制されているとみなせる。そして、得られたクリープパラメータは、AXE20合金のクリープ変形律速機構を反映した値であると考えられる。

温度を 498 K で一定とし、応力を 90 ~ 110 MPa の範囲で変化させた場合のクリープ曲線を **Fig. 3-19** に示す。また、温度を 473 ~ 523 K の範囲で変化させ、応力を 90 MPa で一定とした場合のクリープ曲線を **Fig. 3-20** に示す。いずれの試験においても最小ひずみ速度が計算された。498 K での最小ひずみ速度の応力依存性を **Fig. 3-21** に示す。498 K では応力指数 $n = 10$ が得られた。AX63合金では熱処理によって粒界被覆率の減少量が 0.5 以上と大きいため、粒界晶出相が転位の回復を抑制する働きが著しく低い。この結果、応力指数が $n = 7$ に近づくと考えられた。一方、AXE20合金の熱処理前後における粒界被覆率の差は 0.23 と AX63合金よりも小さく、Al-Mn 基塊状化合物には変形後および熱処理後においても変化はほとんど認められない(**Fig. 3-17** および **Fig. 3-18**)。粒界晶出相の形状が球状であっても、まったく被覆されていないよりクリープ強度を向上させる。^[22]AXE20合金では熱処理後の粒界被覆率減少量が AX63合金よりも少ないため、粒界への転位の消滅や、粒界近傍に堆積した転位同士の相互作用(絡まり合い)による転位の回復抑制が熱処理前よりも僅かに減少した状態で生じると考えられる。そのため、AXE20合金では熱処理を施しても応力指数が $n = 7$ よりも高い値を示した。しかし、この値は転位クリープがクリープ変形の支配機構であるとき得られると報告されている値に近いいため、AXE20合

金のクリープ変形機構は、回復が律速過程の転位クリープであると考えられる。^[13]

応力一定(90 MPa)条件下での試験結果を基に求めた、最小ひずみ速度の温度依存性を **Fig. 3-22** に示す。活性化エネルギーは $Q_c = 145 \text{ kJ/mol}$ が得られた。この活性化エネルギーは、格子拡散が律速過程である場合の活性化エネルギー $Q_L = 135 \text{ kJ/mol}$ に近い値である。そのため、本実験条件下における転位クリープの律速過程は、格子拡散律速であると考えられる。

3-4-5 Mg-6Al-3Ca-2Mm(mass%)合金のクリープ変形機構

AXE20 合金では、粒界に Al-Mm 基塊状化合物が新たに形成される様子が観察された。Mm を添加することで、粒界晶出相の形状は一部変化するが、粒界晶出相の役割は AX63 合金と同様、粒界近傍の転位の回復(粒界への消滅および転位同士の相互作用(絡み合い)による上昇運動の抑制)と粒界すべりの抑制であると考えられる。この粒界晶出相のクリープ強化能は、粒界晶出相の熱的安定性と形状に強く依存するため、見かけの活性化エネルギーは粒界晶出相のクリープ強化能に依存して大きく変化する。しかし、クリープ変形機構に影響するものではないと考えられる。一方で、RE は僅かな添加量でマグネシウムを強化することが知られており、微量の RE が母相に固溶することでクリープ変形機構に影響を及ぼしている可能性がある。そのため、AXE20 合金を用いて Mm 添加によるクリープ変形機構への影響を検証した。

鑄造まま材において、AXE20 合金のクリープパラメータは AX63 合金と同様に、回復が律速過程の転位クリープが支配的な場合の応力指数に近い値($n = 8 \sim 11$)を示すが、活性化エネルギーは格子拡散($Q_L = 135 \text{ kJ/mol}$)や転位芯拡散($Q_P = 92 \text{ kJ/mol}$)よりも高い値であった。^[19, 20]クリープ変形前後(573 K 50 MPa で 1.7 %変形)で粒界被覆率は 0.66 からおよそ 0.60 へ減少している。そのため、鑄造まま材を用いたクリープ試験から得られたこれらのクリープパラメータは見かけの値であり、直接クリープ変形の支配機構を求めることは困難である。

高温長時間の熱処理を加えられた AXE20 合金中の粒界晶出相は、Al-Mm 基塊状化合物と球状化した Al-Ca 基晶出相のみが観察され、粒界被覆率も熱処理前と比べ 0.23 減少していた。しかし、熱処理材のクリープ変形前後のミクロ組織観察から、試験中のミクロ組織変化は認められなかったため、熱的に安定化していると考えられる。AXE20 熱処理材のクリープパラメータは、応力指数 $n = 10$ (温度 498 K で応力 70 ~ 110 MPa)、活性化エネルギー $Q_c = 145$ kJ/mol (温度 473 ~ 523 K で応力 90 MPa) であった。応力指数は、回復が律速過程の転位クリープが支配機構である場合に得られると報告されている値 ($n = 3 \sim 7$) よりも大きい。これは、Al-Mm 基塊状化合物が熱処理を加えても粒界に安定して存在し続けているためと考えられる。そして AX63 合金よりも粒界被覆率の減少が少なく、転位の消滅 (同一消滅や粒界への消滅) や転位同士の相互作用による転位運動の抑制が生じたと考えられる。一方で、Al-Mm 基塊状化合物の形状は塊状であり、ネットワーク状晶出相に比べると粒界強化能は小さい。^[22] これらの値から、格子拡散律速 ($Q_c = 135$ kJ/mol) による転位の上昇運動がクリープ変形機構の支配機構であると考えられる。これは、第 2 章で述べた AX63 合金のクリープ変形機構と同じであり、Mm 添加によってクリープ変形機構が、少なくとも 2 mass% 程度の添加量では変化しないことが明らかとなった。そのため、他の Mm 添加材 (AXE01 ~ 10) においてもクリープ変形支配機構に変化は生じていないと考えられる。

3-5 各合金のマイクロ組織に及ぼす Mm 濃度の影響

前項で述べたように、AX63 合金に Mm を添加しても、そのクリープ変形機構は変わらないとの結論を得られた。そのため、**Fig. 3-1** に示すようなクリープ強度の変化をもたらす原因として、Mm 添加による粒界被覆率および粒界晶出相の形状変化が挙げられる。AXE20 合金のマイクロ組織観察では、Al-Mm 基塊状化合物が粒界に形成され、粒界被覆率も 0.86(AX63 合金)から 0.66 へと減少した。他の Mm 添加材 (AXE01 ~ 10) においても、AXE20 合金と同様に塊状化合物の形成や、粒界被覆率の変化が生じていると考えられる。しかしその変化は、AXE01 合金のみが AX63 合金よりも高いクリープ強度を示していることもあり、Mm 添加によって粒界晶出相の形状や粒界被覆率が複雑に変化していることが示唆される。本節では、Mm 濃度が粒界被覆率や粒界晶出相の形状に及ぼす影響について調査・検討を行った。

TEM で観察した AX63 合金および AXE01 ~ 20 合金の粒界晶出相を **Fig. 3-23** および **Fig. 3-24** に示す。前節までは SEM で観察し、粒界被覆率や面積分率を求めたが、本節からは TEM を用いている点に注意が必要である。TEM では、SEM よりも深さ方向の情報が少なくなるため(試料の厚さのため)、粒界被覆率が小さく計算されると考えられる。TEM 観察から、全ての試料において **Fig. 2-4** や **Fig. 3-2** のように SEM で観察されたものと同様の、ネットワーク状晶出相が観察された。Mm 添加によって形成されることが考えられる Al-Mm 基塊状化合物は AXE01 合金では認められず、AXE05 ~ 20 合金のみに観察

された(**Fig. 3-24**の矢印)。AXE01合金の母相中に塊状化合物に似たコントラストが見られるが、塊状化合物は主に粒界に形成されているため、母相中のコントラストは試料中に残留したマンガンと不純物元素の化合物と考えられる。粒界に形成されている塊状化合物の量は、Mm添加量増加に伴い増加している傾向が見られる。一方で、Al-Ca基ネットワーク状晶出相の量はMm添加量増加に伴い減少する。

TEM観察から求めた粒界被覆率(ネットワーク状晶出相および塊状化合物を区別して求めた)を**Fig. 3-25**に示す。また、粒界晶出相の面積分率(ネットワーク状および塊状を合わせた)を**Fig. 3-26**に示す。既に述べたが、これら粒界被覆率および面積分率はTEM観察から求めたものであり、先に示したSEM観察結果からの値に比べ僅かに小さい値を示す。全体(ネットワーク状と塊状を合わせた)の粒界被覆率は、AXE01合金で0.82であり、AX63合金の0.76よりも唯一増加していた。AXE05~20合金では、AX63合金よりも粒界被覆率が減少しており、AXE20合金が最も低い0.61であった。さらに、Mm濃度が増加するほどAl-Ca基ネットワーク状晶出相による粒界被覆率が減少し、Al-Mm基塊状化合物による粒界被覆率が増加している。粒界晶出相による面積分率は、Mm濃度増加とともに増加し、AX63合金では0.10、AXE20合金では0.14であった。面積分率が0.1や0.2増加するほどの劇的な増加は見られなかったが、僅かながら増加する傾向が見られた。

Mm濃度によって粒界晶出相の形状や粒界被覆率、そし

て面積分率が複雑に変化している様子が見られた。この変化の理由を明らかにするためには、Mm のマイクロ組織中における分布状態を把握する必要がある。AXE01 合金では Mm を添加しているにも関わらず、Al-Mm 基塊状化合物は認められず、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相量の僅かな増加が見られる。Mm(ネオジウムは最大 0.4 at.% 固溶するが、セリウム、ランタン、プラセオジウムは固溶体領域が見られない)はマグネシウム中へほとんど固溶しないことから(**Fig. 3-7** および **Fig. 3-8**)、母相中にはほとんど存在しないと考えられる。このため、Mm は Al-Ca 基ネットワーク状の晶出相に固溶していると判断される。Al-Mm 化合物(Al_2Ce や Al_2La)と Al-Ca 化合物(Al_2Ca)には、その結晶構造が同じものが存在しており、Mm が Al-Ca 基化合物中に固溶することは比較的容易であると考えられる。^[7, 8]各 Mm 添加材中のネットワーク状晶出相について行った、SEM-EDX 点分析の結果を **Fig. 3-27** に示す。図中の Mm は、セリウム、ランタン、ネオジウムおよびプラセオジウムそれぞれの at.% 濃度の合計である。母相中への Mm の固溶は認められず、これは前項で述べた AX63 合金のクリープ変形機構に Mm の添加が影響しないという結果と一致している。一方でネットワーク状晶出相中に Mm が存在している様子が見られ、その at.% 濃度は 0.5 ~ 0.8 at.% でほぼ一定であった。ネットワーク状晶出相中のアルミニウム濃度もおよそ 12 at.% で一定であったが、カルシウムは Mm 濃度増加とともに 4.2 at.%(AX63 合金)から 7.2at.%(AXE20 合金)に増加する傾向が見られた。

試料中の Mm の存在形態や、Al-Mm 基塊状化合物の形成しやすさ、Mm 濃度増加にともなうカルシウム濃度変化から、Mm を添加した AX63 合金の凝固過程は次のように説明できる。多くの AX 合金の凝固過程は、初めに α -Mg 母相が凝固し、続いて主に共晶反応によって晶出相が粒界に形成される。^[9]そのため、晶出相は最終凝固部である粒界に形成される。最終凝固部では、マグネシウム濃度が母相の凝固によって減少しているため、合金元素(アルミニウム、カルシウムおよび Mm)濃度が増加している。しかし、**Fig. 3-9** に示した Mg-Al 二元系状態図に見られるように、アルミニウムはマグネシウムに固溶しやすいため(722 K で最大固溶量およそ 16 at.%)、最終凝固部での濃度はカルシウムや Mm よりも増加しにくい。そのため、最終凝固部の液相組成は Al-Ca(**Fig. 3-28**) および Al-RE(**Fig. 3-4** および **Fig. 3-5**)二元系状態図のカルシウムリッチおよび RE リッチ側へ移動する。^[2, 5]粒界晶出相は、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相、Mg₂Ca ネットワーク状晶出相および Al-Mm 基塊状晶出相の 3 種類であり、融点の高い Al-Mm 基塊状化合物が優先的に形成されることが考えられる。Al-Ca および Al-Mm 化合物(Mm としてセリウムとランタンを例とする)の融点は **Table 3-1** に示してあり、Al-Mm 化合物の融点が Al-Ca 化合物よりも高いことが分かる。^[5]凝固が進行すると、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が形成される。余剰となったカルシウムは、Mg₂Ca(その融点は Al-Mm 化合物や Al₂Ca よりも低い)を形成する。

上記の粒界晶出相形成の順と、成形時の固相率が 0 %

であること、更に塊状化合物の分散状態、SuzukiらのAX合金の凝固過程についての報告から、Mmを添加したAX63合金の凝固過程は次のように提案される。^[9]また、凝固過程の模式図をFig. 3-29に示す。

(1)試料を成形する際、その固相率0%の完全熔融状態で成形している。そのため、Mmがアルミニウムと結びつきやすいが、塊状化合物は凝固開始前の段階では形成されていない。

(2)塊状化合物が母相中に残留または凝固する際の核となる働きをしている様子は見られない。そのため、最終凝固部(粒界)にて形成されると考えられ、最初に α -Mg母相の凝固が始まる。

(3)液相である最終凝固部(粒界)において、粒界晶出相の形成が始まる。このとき、融点の最も高いAl-Mm基化合物が優先的に形成され、これが塊状化合物となる。ただし、Al-Mm基塊状化合物はMm濃度が0.5 mass%以上の試料においてのみ観察されている。

(4)Al-Mm基塊状化合物形成後、次に融点の高い Al_2Ca が状態図中に確認されるAl-Ca基ネットワーク状晶出相が形成される。このとき、Al-Ca基ネットワーク状晶出相中に僅かにMmが固溶出来る。

(5)アルミニウムと結びつくことができず、最終凝固部に残留していたカルシウムが、マグネシウムと結びつき、 Mg_2Ca の形成へと至る。 Mg_2Ca の融点はAl-Mm化合物および Al_2Ca よりも低い。

Mm 添加量 0.1 mass%では、その添加量が少ないため、凝固過程(3)における塊状化合物形成が生じるまでには至らない。凝固過程(4)のAl-Ca基ネットワーク状晶出相が形成される際に、同じ結晶構造を有する化合物が存在することから、MmはAl-Ca基晶出相中に固溶する。その結果、粒界被覆率の増加につながる。一方0.5 mass%以上のMm添加では、凝固過程(3)の段階で塊状化合物形成が生じ、Mm添加量が増加するほど塊状化合物量も増加する。その結果、Al-Ca基ネットワーク状晶出相の量が減少し、粒界被覆率の減少につながる。Mm濃度が高いほど晶出相の面積分率は増加するが(Fig. 3-26)、粒界被覆率と晶出相の面積分率に明瞭な相関関係は認められない。Al-Mm基塊状化合物がAl-Ca基ネットワーク状晶出相に用いられるはずのアルミニウムを消費してしまうことから、むしろ粒界被覆率は減少する。

以上の通り、Mmが粒界被覆率および粒界晶出相の形状への影響について以下の事が明らかとなった。0.1 mass%Mmの添加によって、粒界被覆率はAX63合金よりも増加するが、0.5 mass%以上ではAX63合金よりも減少する。粒界晶出相の形状は、0.1 mass%Mmではネットワーク状を維持しつつ粒界被覆率が増加し、0.5 ~ 2 mass%ではネットワーク状と塊状が

混在している。これら粒界被覆率および晶出相の形状が、クリープ強度の変化をもたらしていると考えられる。本節では粒界被覆率と晶出相の形状に焦点を当てて、Mm 添加の影響について検討した。次節「3-6 Mm 添加による粒界晶出相の安定性と活性化エネルギーへの影響」では、Mm 添加による粒界晶出相の熱的安定性について検討する。

3-6 Mm 添加による粒界晶出相の安定性と

活性化エネルギーへの影響

3-6-1 粒界被覆率による評価

本項では、Mm 添加による粒界晶出相の熱的安定性について検討する。熱処理による粒界被覆率の変化に加え、次項にて活性化エネルギーを用いての熱的安定性の評価を行った。AX63 合金および AXE20 合金において見られているが、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が高温に曝され、粒界被覆率が減少してしまう試料では、その活性化エネルギーがクリープ変形律速機構の活性化エネルギー(本研究では格子拡散 $Q_L = 135$ kJ/mol)よりも高く見積もられる。熱処理を施すことで粒界晶出相が安定化した場合、その活性化エネルギーは格子拡散 Q_L に近い値を示す。そのため、粒界晶出相が安定であれば、その活性化エネルギーが Q_L に近い値を示すはずであり、晶出相の熱的安定性の評価に用いることとした。

Mm 添加によって、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相中への Mm の固溶や、Al-Mm 基塊状化合物が新たに形成されるといった変化については前節で述べた。Mm が含まれていることから、これらの熱的安定性は高いものと考えられる。^[2, 5]しかし、Mm を添加していない AX63 合金と比較し、その熱的安定性がどれほど向上しているかについてはまだ不明である。本節では、各試料の熱的安定性を評価するため、様々な温度で熱処理を施し、その粒界被覆率の変化を観察した。

TEM で観察した各試料の鋳造まま材および熱処理材のマイクロ組織を、Fig. 3-30 から Fig. 3-34 に示す。熱処理条件は、

473、523 および 573 K で 24 h である。いずれの試料においても、熱処理温度が増加するほど未被覆の粒界割合の増加、つまり粒界被覆率が減少する(図中の矢印)。さらに、熱処理後においても観察される Al-Ca 基ネットワーク状粒界晶出相には、一部が丸みを帯び、球状化に向かっている様子が見られた。Mm 添加材に見られる Al-Mm 基塊状化合物については、熱処理温度によらず大きさの変化は特に見られなかった。

熱処理を施したことによる粒界被覆率の変化について、模式図を **Fig. 3-35** に示して次のように説明することができる。熱処理前は、 α -Mg 母相と晶出相(ネットワーク状および塊状)が見られる。熱処理を施すことで、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の球状化が始まる。Al-Mm 基塊状化合物は、熱処理後(**Fig. 3-17** に 673 K で 100 h で熱処理後のマイクロ組織を示す)のマイクロ組織に大きな変化が見られず、熱的に極めて安定であると考えられる。Al-Ca 基ネットワーク状晶出相は、423 K では長時間安定に存在するが、473 K 以上で変化が生じる。^[21] 本研究では、473 K 以上の温度範囲(熱処理温度)であるため、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の変化が生じてしまう。AX 合金の粒界被覆率減少を生じさせる原因は、鑄造まま材に見られる Al-Ca 基ネットワーク状晶出相($(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ または $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Mm})_2\text{Ca}$ と考えられる)が熱処理温度(473 ~ 573 K)では非平衡相であり、平衡相 Al_2Ca へ変化しようとするためと考えられる。^[22] 同時に表面エネルギーを減少させるために、球状化が始まる。Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の点分析を試みた際(**Fig. 3-27**)、いずれの測定箇所においても、その合金元素

濃度は良く類似していた。そのため、全体的に Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が丸みを帯びる。最終的には、表面エネルギーを最小にするため、全体が球状化に至る (Fig. 3-17)。

各試料に熱処理を施した場合の粒界被覆率を Fig. 3-36 に示す。上記の粒界被覆率は、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相(熱処理中に一部球状化)と Al-Mm 基塊状化合物を合わせたものである。全ての試料において、熱処理温度の増加とともに粒界被覆率が減少している様子が見られる。AX63 合金の粒界被覆率は、鑄造まま材では 0.76 であったが、473 K では 0.69、523 K では 0.49 そして 573 K では 0.39 である。最も Mm 添加量の少ない AXE01 合金では、鑄造まま材では 0.82 であったものが、473 K では 0.70、523 K では 0.62 そして 573 K では 0.58 である。一方、最も Mm 添加量の多い AXE20 合金では、鑄造まま材では 0.61 であったものが、473 K では 0.59、523 K では 0.52 そして 573 K では 0.51 である。AX63 合金では、その粒界被覆率が単調に減少している様子が見られる。一方、Mm 添加材の粒界被覆率は 0.5 に収束する挙動を示している。

各熱処理温度において、鑄造まま材から粒界被覆率がどれだけ減少したか、その減少量を Fig. 3-37 に示す。粒界被覆率の減少量は、熱処理温度の増加に伴い増加する様子が見られる。一方で、Mm 濃度が高いほど高温(573 K)での減少量が小さい傾向が見られる。Mm 添加によって形成された Al-Mm 基塊状化合物は高温に曝されても形状変化はほとんどなく (Fig. 3-34)、極めて安定に存在する。すなわち Al-Mm 基塊状化合物による粒界被覆率は熱処理中に一定の値を維持し

ていると考えられる。一方で、高温暴露による粒界被覆率減少は、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相にて生じている。粒界晶出相の全てがネットワーク状である AXE01 合金の粒界被覆率減少量は、AX63 合金(粒界晶出相の全てがネットワーク状)と同程度になるはずである。しかし、本研究では AXE01 合金の粒界被覆率減少量は、AX63 合金よりも低い。つまり、粒界被覆率減少量の点からは、Mm を添加された AXE01 合金の Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の方が熱的に安定であり、変化を生じにくいと考えられる。AXE01 合金においては、添加された Mm が Al-Ca 基ネットワーク状晶出相中に固溶する形で存在していることから、Mm が Al-Ca 基ネットワーク状晶出相に僅かに固溶することで、同晶出相の熱的安定性が向上していると考えられる。

以上より、Mm 添加が粒界被覆率の熱的安定性向上に効果的であることが、粒界被覆率の点からは考えられる。

3-6-2 活性化エネルギーによる評価

本項では、Mm 添加による粒界晶出相の熱的安定性について、活性化エネルギーの点から調査・検討した結果について述べる。AX 合金では、粒界晶出相が熱的に安定、つまりクリープ試験中に変化を生じなければ、その活性化エネルギーはクリープ変形機構を反映した真の値に近づくと考えられる。Terada らの AX52(Mg-5Al-2Ca(mass%))ダイカスト材を用いた研究結果から、粒界被覆率減少と活性化エネルギーの関係が見られる。^[21]粒界被覆率減少が起こりにくい場合(高応力のために試験時間が短い)は、そ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真の値に近づく。しかし、粒界被覆率減少が生じやすい(試験時間が長い)場合、その活性化エネルギーは真の値よりも高く計算される。本研究においても、類似の結果が得られており(**Fig. 2-20**)、高温長時間熱処理によって粒界晶出相を熱的に安定化させた場合、その活性化エネルギーは格子拡散 $Q_L = 135 \text{ kJ/mol}$ によく一致した値が得られた(**Fig. 2-34**)。これらの報告や結果から、粒界晶出相が熱的に安定ならば、活性化エネルギーがこれまで行ってきた実験と同じ条件下で $Q_L = 135 \text{ kJ/mol}$ に近い値を示すと考えられる。そこで、各試料の活性化エネルギーを比較することで、Mm 添加による粒界晶出相の熱的安定性の向上を検討した。

比較する活性化エネルギーは、温度 473 ~ 573 K で応力 100 MPa の試験条件で得られた最小ひずみ速度を用いる。AX63 合金および AXE01 ~ 20 合金において得られた最小ひずみ速度の温度依存性を **Fig. 3-38** に示す。活性化エネルギーは、

Mm 濃度の増加に伴い AX63 合金の $Q_c = 214 \text{ kJ/mol}$ から AXE20 合金の $Q_c = 165 \text{ kJ/mol}$ へと減少している様子が見られる。

活性化エネルギーの Mm 濃度依存性を **Fig. 3-39** に示す。Mm 濃度増加によって、活性化エネルギーが減少している様子が明らかとなった。さらに、活性化エネルギーが格子拡散 $Q_L = 135 \text{ kJ/mol}$ に近づく挙動が見られる。

活性化エネルギーの値は、クリープ試験中に高温に曝されることで生じるミクロ組織変化の影響を強く受けることが AX63 合金および AXE20 合金の活性化エネルギー変化から明らかである。本研究試料は、Mm 添加量の違いによって、粒界被覆率の形状や高温暴露による減少量が異なり、粒界晶出相の熱的安定性に差が生じている。このため、活性化エネルギーの値にも差が表れたと考えられる。活性化エネルギーと粒界被覆率の減少量の関係を **Fig. 3-40** に示す。粒界被覆率の減少量は、573 K で 24 h の熱処理を施した場合のものである。この温度は、今回実験を行ったクリープ試験温度の上限である。両者とも Mm 濃度が増加するほど減少する傾向が見られる。活性化エネルギーが線形な変化を示している一方で、粒界被覆率減少量は急峻な変化を示している。これは、活性化エネルギーが最小ひずみ速度から計算されているが、粒界被覆率減少量として測定した値は 573 K で 24 h と等温等時間熱処理を行った際のものであり、クリープ変形時における実際の組織弱化の値を反映したものではないためである。そのため、粒界被覆率減少量の変化が活性化エネルギーのような

線形にはならなかったと考えられる。

Mm 濃度増加によって、活性化エネルギーが格子拡散 $Q_L = 135 \text{ kJ/mol}$ に近付いていることは、鑄造時に導入される粒界晶出相が Mm 添加によって熱的に安定化したことを反映していると考えることが出来る。格子拡散の値と最も低い活性化エネルギーを示した AXE20 合金との間には、およそ 40 kJ/mol の差があるが、AXE20 合金中においても残存するネットワーク状晶出相がクリープ変形中に球状化等の組織変化を起こし、粒界被覆率が減少したためである。ミクロ組織が熱的に安定化し、活性化エネルギーが格子拡散の値に近づいている主な原因は、Al-Mm 基塊状化合物が高温に曝されても変化しないことと、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の減少量が抑制されたためと考えられる。

このように、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の熱的安定性は粒界被覆率減少量の点から、熱的安定化がなされていると考えられる (Fig. 3-35)。しかし、全ての Mm 添加材において、その Al-Ca 基ネットワーク状晶出相による粒界被覆率が、高温環境において減少することを完全に抑制するには至ってはいない。実際に計算された活性化エネルギーは、AX63 合金よりも減少する傾向にあるものの、格子拡散の活性化エネルギーよりも高くなったと考えられる。

全ての粒界晶出相がネットワーク状である AX63 合金と AXE01 合金を比較したが、その活性化エネルギーの差は 2 kJ/mol と小さい。前項の粒界被覆率を用いた粒界晶出相の熱的安定性評価によると、 0.1 mass\% の Mm 添加でも熱的安定性

は向上している様子が見られている。活性化エネルギーについてもその熱的安定性向上を反映し、格子拡散 $Q_L = 135$ kJ/mol に近づくと期待できる。しかし、活性化エネルギーは僅かに減少しているのみであり、粒界被覆率による評価の結果とは矛盾してしまう。そのため、活性化エネルギーの値から単純に粒界晶出相の熱的安定性を議論することは困難である。一方で、Mm 濃度が高いほど Al-Mm 基塊状化合物量が多く、これが熱的に著しく安定であるため、活性化エネルギーを AX63 合金よりも減少させているとの考え方もある。Mm 濃度増加とともに、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相による粒界被覆率は減少するが、一方で Al-Ca 基ネットワーク状晶出相中に Mm が固溶すると同晶出相の高温下での減少量も抑制される (Fig. 3-25 および Fig. 3-37)。Mm 濃度増加とともに粒界晶出相(ネットワーク状および塊状を合わせた)は熱的に安定化し、活性化エネルギーも格子拡散 ($Q_L = 135$ kJ/mol) に近づいている。Mm 添加によって活性化エネルギーが減少し、格子拡散 ($Q_L = 135$ kJ/mol) に近づいている原因は、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の熱的安定性向上よりも、Al-Mm 基塊状化合物が形成されたために、クリープ条件下で粒界晶出相に変化が生じにくくなったことが大きく影響しているためと考えられる。

3-7 Mm 添加によるクリープ強化

Mm 添加が AX63 合金のミクロ組織に及ぼす影響について述べてきた。粒界被覆率や粒界晶出相の形状、熱的安定性の評価(粒界被覆率および活性化エネルギーに基づく)から、AX63 合金の粒界晶出相の熱的安定性向上およびクリープ強化に適した Mm 添加量について検討する。

本研究では、Mm を 0.5 mass%以上添加することで、Al-Mm 基塊状化合物が新たに形成される。この Al-Mm 基塊状化合物は、少なくとも 673 K 以下において熱的に極めて安定である。一方、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につながってしまう。Mm は一部がネットワーク状晶出相に固溶し、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の熱的安定性を僅かに向上させると考えられる (Fig. 3-37)。

Mm 添加量が多いほど、粒界被覆率減少量および活性化エネルギーの点から、粒界晶出相の熱的安定性が増加し、クリープ強度向上につながるとみなせる。しかし、これらの熱的安定性の大部分は、Al-Mm 基塊状化合物に由来するものである。形状が同じである場合、熱的に安定である程クリープ強度向上に貢献することが期待されるが、クリープ強度に及ぼす粒界晶出相の形状の影響は非常に大きい。過剰な Mm の添加は粒界晶出相の形状をネットワーク状から塊状へと変化させるため、むしろクリープ強度減少につながっている (Fig. 3-1)。しかし、0.1 mass%の Mm 添加では、Al-Mm 基塊状化合物形成に至っておらず、鑄造まま材における粒界

被覆率増加および Al-Ca 基ネットワーク状晶出相中への Mm の固溶により、クリープ強度向上に貢献している。ただし、その Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の熱的安定性は、粒界被覆率の減少が完全に抑制されてはいないため、Al-Mm 基塊状化合物に及ばない。

これらの結果から、Mm 添加によって AX63 合金中の Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の熱的に安定化し、ひいてはクリープ強度向上につながるためには、0.1 mass%程度の微量添加が効果的であると考えられる。Mm を 0.5 mass%以上添加してしまうと、粒界晶出相の熱的な安定性は向上するものの、粒界晶出相の形状が変化し、クリープ強度減少を引き起こしてしまう。

3-8 第3章のまとめ

本章では、Mm を添加することで AX63 合金に見られる Al-Ca 基ネットワーク状晶出相の熱的安定性を向上させ、クリープ強度向上を試みた。その際、Mm 添加が粒界晶出相の形状や粒界被覆率、活性化エネルギー、クリープ強度に及ぼす影響について注目した。さらに、Mm 添加によるクリープ変形律速機構変化の可能性について、AXE20 合金を用いてクリープ変形機構を調査した。

(1)AXE20(Mg-6Al-3Ca-2Mm(mass%))合金の粒界晶出相は、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相と Al-Mm 基塊状化合物が混在したものである。高温長時間(673 K で 100 h)熱処理によって粒界晶出相を熱的に安定化させた試料において、応力指数 $n = 10$ と活性化エネルギー $Q_c = 145$ kJ/mol が得られた。AXE20 合金のクリープ変形機構は、格子拡散律速による転位の上昇運動であると考えられ、AX63 合金と類似であった。

(2)AXE01(Mg-6Al-3Ca-0.1Mm(mass%))合金の粒界晶出相は、鑄造状態ではネットワーク状を維持している。しかし、AXE05 ~ 20(Mg-6Al-3Ca-(0.5 ~ 2)Mm(mass%))合金では鑄造状態で既に Al-Mm 基塊状化合物が新たに形成され、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相が減少している。

(3)AXE01 合金の粒界被覆率は AX63 合金よりも高く、Al-Ca 基ネットワーク状晶出相によって被覆されている。AXE05 ~ 20 合金では Al-Mm 基塊状化合物が形成され、粒界被覆率が AX63 合金よりも減少する。

(4)Al-Mm 基塊状化合物は、高温暴露されてもその形状や大きさに変化が見られず、粒界被覆率の変化もごく僅かである。そのため、Al-Mm 基塊状化合物量の多い試料ほど粒界被覆率の減少量が少ない。また、活性化エネルギーもマグネシウムの格子自己拡散の活性化エネルギーに近づく。

(5)Al-Mm 基塊状化合物が熱的に安定であることから、高 Mm 濃度合金のクリープ強度が向上すると期待される。しかし、形状が塊状であるために、AX63 合金よりもクリープ強度が減少してしまう。

(6)Mm を用いて AX63 合金のクリープ強度を改善するためには、ネットワーク状晶出相で構成され、粒界被覆率が AX63 合金よりも増加する 0.1 mass%程度の微量 Mm 添加が適している。また、この際に期待される強化能は 3 倍程度である。

3-9 第3章の参考文献および資料

- [1] A. A. Luo: *Inter. Mater. Rev.* **49** (2004) 13-30.
- [2] 日本マグネシウム協会編: マグネシウム技術便覧, (カロス出版, 東京, 2000). (in Japanese)
- [3] A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark: *Phase Diagrams of Binary Magnesium alloys*, (ASM International, Ohio, 1987)
- [4] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak: *Binary Alloy Phase Diagrams 2nd ed.*, (ASM International, Ohio, 1990)
- [5] 物質・材料研究機構 データベースステーション 結晶基礎データベース
<https://mits.nims.go.jp/>
- Al-Pr 二元系状態図
J. H. N. van Vucht: *Philips Res. Rep.* **22** (1967) 233-245.
- Mg-Ce 二元系状態図
R. Vogel: *Z. Anorg. Chem.* **91** (1915) 277-298.
- Mg-La 二元系状態図
R. Ferro: *Metall. Trans. A*: **26** (1995) 5-10.
- Mg-Nd 二元系状態図
E. M. Savitskii: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdelenie Technicheskikh Nauk Metallurgiya Toplivo* (1960) 52-69.
- Mg-Pr 二元系状態図
R. Vogel: *Z. Metallk.* **35** (1943) 29-42.
- [6] M. C. Gao, A. D. Rollett and M. Widom: *Calphad* **30** (2006) 341-348.

- [7]A. Iandelli: J. Less-Common MET. **135** (1987) 195-198.
- [8]B. A. Rao, V. B. Sastry and P. Kistaiah: J. Less-Common MET. **139** (1988) 241-247.
- [9]A. Suzuki, N. D. Saddock, J. W. Jones and T. M. Pollock: Acta Mater. **53** (2005) 2823-2834.
- [10]M. A. Meyers, A. Mishra and D. J. Benson: Prog. Mater. Sci. **51** (2006) 427-556.
- [11]P. Zhang: Scr. Mater. **52** (2005) 277-282.
- [12]A. K. Mondal and S. Kumar: Compos. Sci. **68** (2008) 3251-3258.
- [13]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)
- [14]A. Shibata, M. Suzuki, T. Tsukeda, K. Saito and K. Maruyama: J. JIM **70** (2006) 968-974. (in Japanese)
- [15]J. F. Nie: Scr. Mater. **48** (2003) 1009-1015.
- [16]H. Watanabe, T. Mukai, M. Kohzu, S. Tanabe and K. Higashi: Acta Mater. **47** (1999)3753-3758.
- [17]M. Mabuchi, K. Kubota and K. Higashi: Mater. Trans., JIM **36** (1995) 1249-1254.
- [18]H. Watanabe, T. Mukai and K. Higashi: Scr. Mater. **40** (1999) 477-484.
- [19]H. Somekawa, K. Hirai, H. Watanabe, Y. Takigawa and K. Higashi: Mater. Sci. Eng. **A407** (2005) 53-61.
- [20]S. S. Vagarali and T. G. Langdon: Acta Metall. **29** (1981) 1969-1982.

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

[22]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)

