

透過型電子顕微鏡法による Mg-Al-Ca 合金の転位解析

久澤 大夢*・野本 朝輝**・寺田 芳弘***

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 68, No. 10 (2018), 552-554
© 2018 The Japan Institute of Light Metals

Dislocation analysis of a Mg-Al-Ca alloy by transmission electron microscopy

Hiromu HISAZAWA*, Asahi NOMOTO** and Yoshihiro TERADA***

The dislocation structure was analyzed in a Mg-4.98Al-1.46Ca (mass%) alloy using invisible criterion with transmission electron microscopy. Basal and non-basal segment of dislocation induced during die-casting is determined as much $\langle a \rangle$ and a few $\langle a+c \rangle$ dislocation. After the aging at 523 K for 10 h and tensile deformation at 473 K, only basal $\langle a \rangle$ dislocation can be observed. This dislocation structure is not observed in crept specimens, which support the difference in dominant strengthening mechanism between creep and tensile deformation.

(Received June 27, 2018 Accepted August 16, 2018)

Keywords: magnesium alloy; die-cast; dislocation; transmission electron microscopy

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、自動車用軽量構造材料として有望視されている¹⁾。自動車のさらなる軽量化を促進するために、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²⁾。近年、これらを目的とした研究が活発に行われ、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³⁾。

Mg-Al-Ca ダイカスト合金は、A3 (hcp) 相と C36-(Mg, Al)₂Ca 金属間化合物相の共晶ラメラ組織が初晶 α -Mg 粒の周囲を被覆する組織を有する⁴⁾。また、初晶 α -Mg 中に多数の $\langle a \rangle$ 転位が存在し、これはクリープ変形によって底面上成分とそれが非底面にジョグした特異な転位組織を形成する⁵⁾。一方、温度 448~623 K にて等温時効熱処理を施すと、初晶 α -Mg 粒内に C15-Al₂Ca 微細析出相が (0001) 底面上に円盤状に析出し⁶⁾ 高温強度の向上に寄与する^{6),7)} が、高温引張変形による非底面上成分の転位性状は明らかではない。本研究では Mg-5Al-1.5Ca (mass%) ダイカスト合金について、時効熱処理後に高温引張変形を施した試料の転位組織を観察し、高温引張変形後における詳細な転位性状を、透過型電子顕微鏡法 (Transmission electron microscopy: TEM) を用いて明らかにする。

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

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.

囲気中にて行い、コールドチャンパ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。一部のダイカスト材について、ピーク時効条件である 523 K/10 h の時効熱処理を施した後、平行部サイズ 18×3×1 mm³ の引張試験片⁶⁾ を切出し、温度 473 K、ひずみ速度 4.6×10⁻⁵ s⁻¹ (=1.7×10⁻¹ h⁻¹) にて高温引張試験を行った。

ダイカスト材および時効熱処理後高温引張変形材から透過型電子顕微鏡観察用の薄膜を切出し、直径 3 mm の円盤状材料に加工した。機械研磨により厚さを 120 μ m 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ジェット式電解研磨装置により電解研磨した。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り転位組織および析出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 [1 $\bar{2}$ 10] 方向としている。

3. 実験結果および考察

電子線の入射ベクトルを **B**=[1 $\bar{2}$ 10]、回折ベクトルを **g**=10 $\bar{1}$ 0, 10 $\bar{1}$ 1 および 0002 とした時に、 $\langle a \rangle$ 、 $\langle a+c \rangle$ および $\langle c \rangle$ のバーガーズベクトルを有する完全転位を観察可能か否かについて、消滅則 **g**·**b** 値の計算から評価したものを Table 2 に示す⁸⁾。回折ベクトルを **g**=10 $\bar{1}$ 0 とすると、 $\langle a \rangle$ 転位の 2/3 およ

*徳島大学社会産業理工学研究部 (〒770-8506 徳島県徳島市南常三島町2-1) Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University (2-1 Minamijyosanjima-cho, Tokushima-shi, Tokushima 770-8506) E-mail: hisazawa.hiromu@tokushima-u.ac.jp

**東京工業大学大学院生 (横浜市) Graduate Student, Tokyo Institute of Technology (Yokohama-shi, Kanagawa)

***東京工業大学物質理工学院 (横浜市) School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology (Yokohama-shi, Kanagawa)

Table 2 The $g \cdot b$ invisibility criterion for perfect dislocations in the hexagonal close-packed crystals close to the $[\bar{1}210]$ zone axis.

g vector		$10\bar{1}0$	$10\bar{1}1$	0002
Dislocation mode	$\langle a \rangle$	2/3 visible 1/3 invisible	2/3 visible 1/3 invisible	invisible
	$\langle a+c \rangle$	4/6 visible 2/6 invisible	4/6 visible 2/6 invisible	visible
	$\langle c \rangle$	invisible	visible	visible

び $\langle a+c \rangle$ 転位の4/6が観察可能となるのに対し、 $\langle c \rangle$ 転位は観察されない。回折ベクトルが $g=10\bar{1}1$ の場合、 $\langle a \rangle$ 転位の2/3、 $\langle a+c \rangle$ 転位の4/6、および、すべての $\langle c \rangle$ 転位が観察可能となる。これに対し、 $g=0002$ とすると $\langle a \rangle$ 転位は観察されず、 $\langle a+c \rangle$ および $\langle c \rangle$ 転位はすべて観察可能となる。

3.1 ダイカスト材における転位解析

Mg-5Al-1.5Ca ダイカスト材における初晶 α -Mg 粒内を、 $B= [\bar{1}210]$ にて観察した時の TEM 明視野像を Fig. 1 に示す。Fig. 1 は回折ベクトルを $g=10\bar{1}0$ (a)、 $10\bar{1}1$ (b) および 0002 (c) とした時の同一視野を撮影している。回折ベクトルが $g=10\bar{1}0$ (Fig. 1(a)) および $g=10\bar{1}1$ (Fig. 1(b)) では同様の転位がすべて観察される。これに対し、回折ベクトルが $g=0002$ (Fig. 1(c)) では、Fig. 1(a) および (b) にて観察された転位の大部分は観察されない。この結果から、ダイカスト材の初晶 α -Mg 粒内にて観察される転位は、ほとんどが $\langle a \rangle$ 転位である。このうち大部分を占める直線状の転位セグメントの線方向は (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。すなわち、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おり、底面上に位置する転位の割合が大きい。

Fig. 1(c) 中に矢印にて示す転位セグメントは、Fig. 1(a) および (b) においても明確に認められる。この転位セグメントは、 $g=10\bar{1}0, 10\bar{1}1$ および 0002 のいずれの回折ベクトルにおいても観察されることから、 $\langle a+c \rangle$ 転位であると推定される。これに対し、回折ベクトルが $g=10\bar{1}1$ (Fig. 1(b)) および 0002 (Fig. 1(c)) において観察され、 $g=10\bar{1}0$ (Fig. 1(a)) において不可視となる転位セグメントはまったく認められない。このことから、 $\langle c \rangle$ 転位は本ダイカスト材中にほとんど含まれないと考えられる。なお、ピーク時効熱処理材は析出物の密度が特に高く、回折ベクトルを $g=0002$ とすると析出物のコントラストにより $\langle c \rangle$ 転位を観察することが困難である。

3.2 時効熱処理後高温変形材における転位解析

Mg-5Al-1.5Ca ダイカスト合金にピーク時効条件である 523K/10h の時効熱処理を施した後に、温度 473K、ひずみ速度 $4.6 \times 10^{-5} s^{-1}$ にて引張試験した試料の TEM 観察結果を Fig. 2 に示す。なお、高温引張試験にて試験片に加えられた塑性ひずみは 5.6% である。Fig. 2 は、回折ベクトルを $g=10\bar{1}0$ (a)、 $10\bar{1}1$ (b) および 0002 (c) とした時の同一視野である。回折ベクトルが $g=10\bar{1}0$ (Fig. 2(a)) において視野中に観察される 6 本の転位はいずれも直線的であり、転位線方向は (0001) 底面のトレースと平行である。高温変形材に

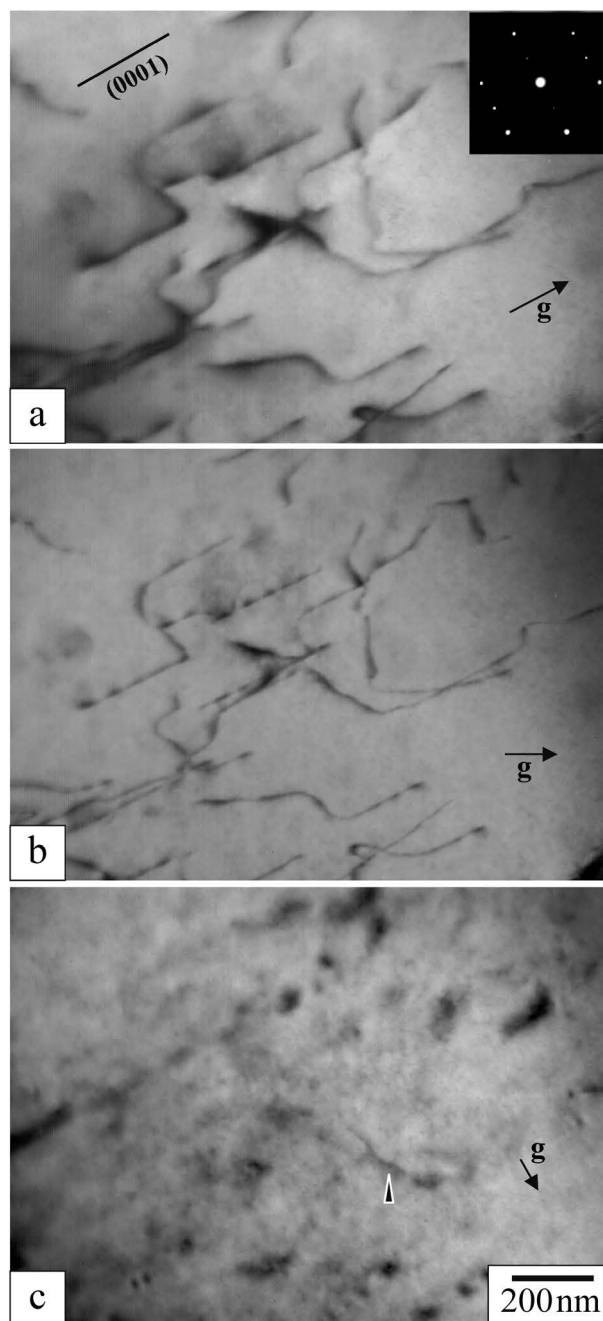


Fig. 1 TEM bright field images of the as die-cast Mg-5Al-1.5Ca alloy, taken with $B=[\bar{1}210]$. The g vector is $10\bar{1}0$ (a), $10\bar{1}1$ (b) and 0002 (c), respectively. The $\langle a+c \rangle$ dislocation is indicated with an arrowhead in (c).

含まれる転位は底面上に位置しており、非底面上に位置する転位成分はほとんど認められない。ダイカスト時に α -Mg 粒内に導入された非底面上転位は、時効熱処理の昇温中に速やかにジョグを形成し⁵⁾、高温引張変形中にその割合が低下すると考えられる。回折ベクトルが $g=10\bar{1}1$ (Fig. 2(b)) では、Fig. 2(a) にて観察される底面上転位はすべて観察される。これに対し、回折ベクトルが $g=0002$ (Fig. 2(c)) では、Fig. 2(a) および (b) にて観察された転位はまったく認められない。この結果から、時効熱処理後高温変形材において観察される転位はほとんどが $\langle a \rangle$ 転位であると判断される。なお、回折ベクトルが $g=0002$ (Fig. 2(c)) に、明瞭に認められるひずみコントラストは、底面上に微細析出した $C15-Al_2Ca$ 相で

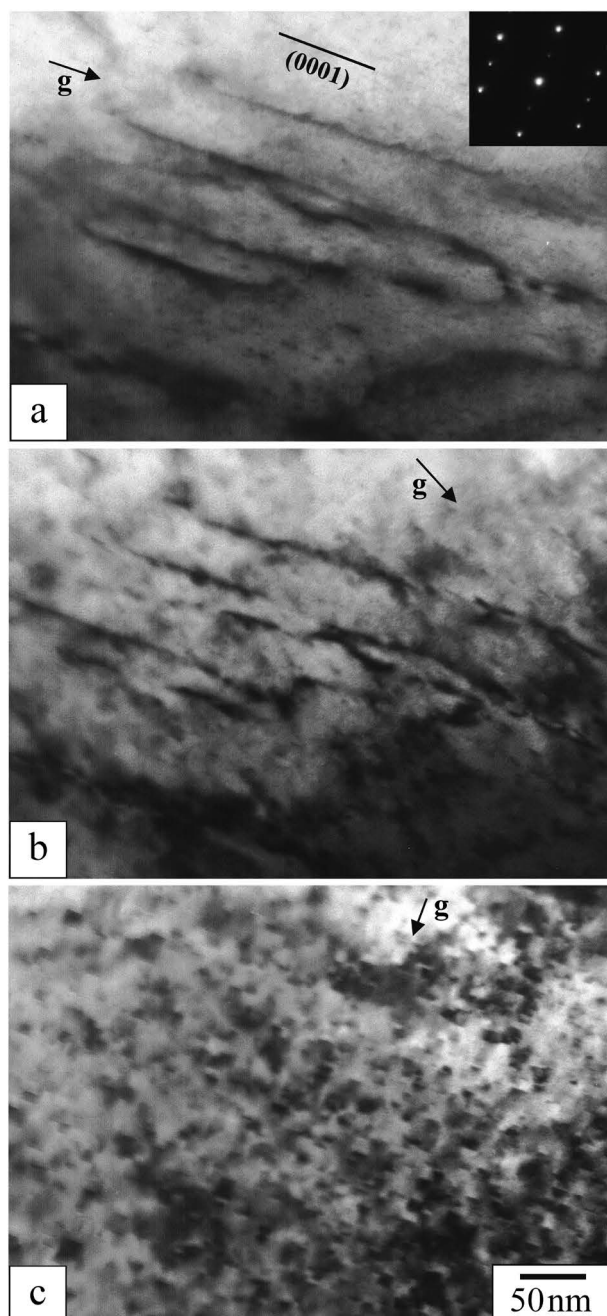


Fig. 2 Dislocation substructures developed after tensile test at 473 K/ $4.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for the Mg-5Al-1.5Ca alloy aged at 523 K for 10 h, taken with $\mathbf{B}=[1210]$. The \mathbf{g} vector is $10\bar{1}0$ (a), $10\bar{1}1$ (b) and 0002 (c), respectively. The introduced strain during tensile test is 5.6%.

あり、回折ベクトルが $\mathbf{g}=10\bar{1}0$ (Fig. 2(a)) および $10\bar{1}1$ (Fig. 2(b)) では不明瞭になる。

本合金は、同じ温度において最小クリープ速度 $5 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ という低速クリープ変形を施すことにより底面上成分とそれが非底面にジョグした特異な転位組織を形成する⁵⁾が、本研究でひずみ速度 $4.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($=1.7 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$) の高速引張変形を施した試料ではジョグの部分は認められない。ダイカスト時に導入された非底面上 $\langle a \rangle$ 転位や $\langle a+c \rangle$ 転位の割合にも高温引張変形により変化が生じ、そのほぼすべてが底面上 $\langle a \rangle$ 転位となる。野本ら⁶⁾は、同じ合金における引張強度の変形温度およびひずみ速度依存性から、相対的に低速で高温における変形と、高速で低温における変形では支配的な強化機構が異なる可能性を指摘しており、本研究の結果はこれを支持するものである。

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後高温引張変形材について、消滅則を用いて転位解析を行った。ダイカスト中に初晶 α -Mg 粒内に導入される転位は、底面上成分と非底面上成分の両者を含み、これらの転位の大半は $\langle a \rangle$ 転位である。また、 $\langle a+c \rangle$ 転位はわずかに観察されるのに対し、 $\langle c \rangle$ 転位はまったく観察されない。時効熱処理後高温引張変形材において観察される転位は、ほとんどが底面上 $\langle a \rangle$ 転位であり、非底面上 $\langle a \rangle$ 転位や $\langle a+c \rangle$ 転位は認められない。これはクリープ試験を供した試料とは大きく異なることから、両者の変形機構および支配的な強化機構は大きく異なることが示唆される。

謝 辞

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公益財団法人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 木村好里教授に対し感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) B. L. Mordike and T. Ebert: *Mater. Sci. Eng. A*, **302** (2001), 37–45.
- 2) N. Hort, Y. Huang and K. U. Kainer: *Adv. Eng. Mater.*, **8** (2006), 235–240.
- 3) J. F. Nie: *Metall. Mater. Trans. A*, **43A** (2012), 3891–3939.
- 4) A. Suzuki, N. D. Saddock, J. W. Jones and T. M. Pollock: *Scr. Mater.*, **51** (2004), 1005–1010.
- 5) 寺田芳弘, 村田純教, 里 達雄: *日本金属学会誌*, **77** (2013), 391–397.
- 6) 野本朝輝, 柏瀬早季子, 中川恭輔, 久澤大夢, 寺田芳弘: *日本金属学会誌*, **82** (2018), 94–101.
- 7) 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.
- 8) S. R. Agnew, J. A. Horton and M. H. Yoo: *Metall. Mater. Trans. A*, **33A** (2002), 851–858.