

Mg-Al-Ca 合金における C15-Al₂Ca 析出相の三次元的形状

柏瀬早季子^{1,*1} 畝川真梨子^{1,*2} 久澤大夢² 寺田芳弘^{1,*3}

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. 83, No. 6 (2019), pp. 193-197

© 2019 The Japan Institute of Metals and Materials

Three-Dimensional Morphology of C15-Al₂Ca Precipitates in a Mg-Al-Ca Alloy

Sakiko Kashiwase^{1,*1}, Mariko Unekawa^{1,*2}, Hiromu Hisazawa² and Yoshihiro Terada^{1,*3}

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

The three-dimensional morphology and thickness of the C15-Al₂Ca Laves phase, which precipitated within the primary α -Mg grains, were investigated for the Mg-5Al-1.5Ca alloy over-aged at 523 K for 100 h using the high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The C15-Al₂Ca phase precipitated with a hexagonal plate-like morphology along the (0001) _{α} basal plane of the α -Mg matrix phase, where the sides of the hexagonal plates were parallel to the second columnar plane {11 $\bar{2}$ 0} _{α} of the α matrix. The typical coffee bean contrast was clearly visible around the precipitates, indicative of coherent precipitation of the C15-Al₂Ca phase. The thickness of the C15-Al₂Ca precipitates, which corresponds to the six layers of (111)_{C15} plane composed of Ca atoms, was evaluated to be approximately 1.5 nm. [doi:10.2320/jinstmet.J2019009]

(Received February 26, 2019; Accepted March 11, 2019; Published April 19, 2019)

Keywords: magnesium alloy, die-cast, Laves phase, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), morphology

1. 緒 言

マグネシウム合金は、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、自動車用および航空機用軽量構造材料としての適用が有望視されている^{1,2}。Mg-Al-Ca系は、高価で供給不安定なレアース元素を含まず、安価で難燃性能に優れた合金系であることが知られている。この十数年の間、高強度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³⁻⁵、優れた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⁶⁻⁹。Mg-Al-Ca系合金の組織は、一般に、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いる^{10,11}。ここで、Mg-Al-Ca系合金に対し448-623 Kの温度領域において時効熱処理を施すと、初晶 α -Mg粒内に、C15構造を有するAl₂Caラーベス相が(0001) _{α} 底面上に微細析出し、この微細ラーベス相による析出分散強化により、室温および高温における機械的強度

が上昇することが報告されている^{12,13}。

代表的なMg-Al-Ca系合金であるMg-5 mass% Al-1.5 mass% Ca合金を、ピーク時効条件である523 K/10 hにて時効熱処理を施した時の、初晶 α -Mg粒内の透過型電子顕微鏡組織を一例としてFig. 1に示す¹³。長さ約20 nmのC15-Al₂Caラーベス相が初晶 α -Mg相の(0001) _{α} 底面上に微細析出しており、個々の析出相に付随してひずみコントラストが認められる。しかし、C15-Al₂Ca析出相の厚さは極めて薄

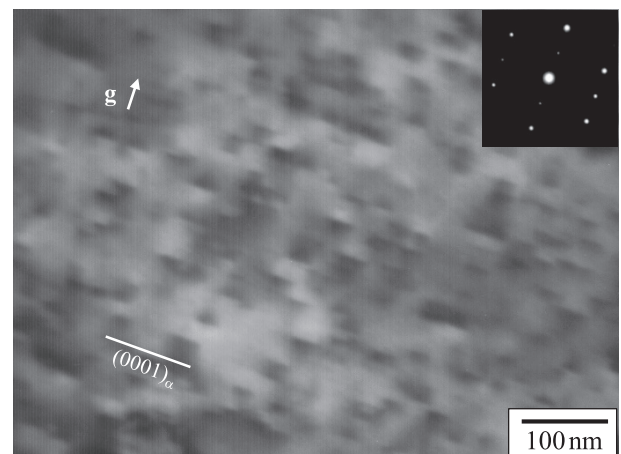


Fig. 1 TEM BFI of the Mg-5Al-1.5Ca alloy aged at 523 K for 10 h, taken with $\mathbf{B} = [11\bar{2}0]_{\alpha}$ and $\mathbf{g} = 0002_{\alpha}$ ¹³.

*1 東京工業大学大学院生、現在：(株)豊田自動織機(Graduate Student, Tokyo Institute of Technology, Present address: Toyota Industries Co.)

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

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

く、汎用型の透過型電子顕微鏡における解像度では、析出相の厚さを同定することは困難である。本系合金における析出分散強化量を定量的に評価するにあたり、C15-Al₂Ca 析出相の三次元的形状および厚さといった、基本的な組織パラメータの知見が必要となる。本研究の目的は、高分解能電子顕微鏡(High-Resolution Transmission Electron Microscopy: HRTEM)を用いた高倍率での組織観察により、Mg-Al-Ca 系合金の時効熱処理中に析出する微細 C15-Al₂Ca ラーベス相における、三次元的形状および析出相厚さを明確化することである。

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。ダイカスト時の溶湯温度および鋳型温度は、それぞれ 993 K および 473 K としている。ダイカスト材について、温度 523 K の大気中にて 3.6 × 10⁵ s (100 h) の時効熱処理を施した。なお、本研究では C15-Al₂Ca 析出相のサイズを大きくし、観察をできる限り容易にすることを意図して、過時効の時効熱処理条件を選定した¹³⁾。時効熱処理を施した試料から、直径 3 mm および厚さ 120 μm の円盤状薄膜試料を切出し、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グジェット式電解研磨装置により電解研磨を施した。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、FEI 社製の収差補正走査透過型電子顕微鏡 Titan³ G2 60-300 を用いて、複数の電子線入射方向について組織観察を行った。なお、電子線の加速電圧は 300 kV としている。

3. 実験結果および考察

3.1 C15-Al₂Ca 析出相の三次元的形状

Mg-5Al-1.5Ca 合金の 523 K/100 h 時効材における HRTEM 像を、制限視野回折図形(Selected-Area Diffraction Pattern: SADP)および主要な回折斑点の指数とあわせて Fig. 2 に示す。なお、観察にあたって電子線の入射ベクトルは、母相 α-Mg 相に対し $\mathbf{B} = [11\bar{2}0]_{\alpha}$ としている。C15-Al₂Ca 析出相は、母相 α-Mg 相の (0001)_α 底面上に平盤状に析出している。平盤状 C15-Al₂Ca 析出相の長さは 24 nm であり、厚さは 5-7 原子層に相当する 1-2 nm であることが見て取れる。析出相の上下両側において半円形のひずみコントラストが観察され、ひずみコントラストは平盤状 C15-Al₂Ca 析出相から最大で 12 nm 離れた位置にまで達している。このようなコーヒービーン状のひずみコントラストが明確に認められる

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.

ことから、平盤状 C15-Al₂Ca 析出相は、母相 α-Mg 相に対して整合に析出しているもの考えられる。なお、母相 α-Mg 相は六方晶系の hcp (A3) 構造を有するのに対し、Al₂Ca 析出相の結晶構造は立方晶系の C15 構造である。析出相における結晶構造の結晶系が、母相の結晶系と異なることから、平盤状 C15-Al₂Ca 相における析出のメカニズムは、スピノーダル分解ではなく核生成成長であるものと推察される。

母相 α-Mg 相における錐面垂直方向である $\mathbf{B} = [01\bar{1}]_{\alpha}$ にて観察した時の、523 K/100 h 時効材の HRTEM 像を SADP とあわせて Fig. 3 に示す。平盤状 C15-Al₂Ca 析出相は、円形または楕円形形状ではなく多角形状として観察される。また、平盤状 C15-Al₂Ca 析出相における多角形状の一辺が、母相 α-Mg 相の $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ 面と平行となることが見て取れる。以上の HRTEM 観察結果から、Mg-5Al-1.5Ca 合金の時効熱処理中において、母相 α-Mg 相中に析出する C15-Al₂Ca 相の三次元的形状は六角形平盤状であり、C15-Al₂Ca 析出相の平盤面は α-Mg 母相の (0001)_α 底面と平行となり、また、析出相の側面は $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ 第二柱面と平行となることが明らかとなった。

3.2 平盤状 C15-Al₂Ca 析出相における厚さの評価

Mg-5Al-1.5Ca 合金の時効熱処理中に析出する六角形平盤状 C15-Al₂Ca 相の厚さを厳密に評価するために、Fig. 2(a) に

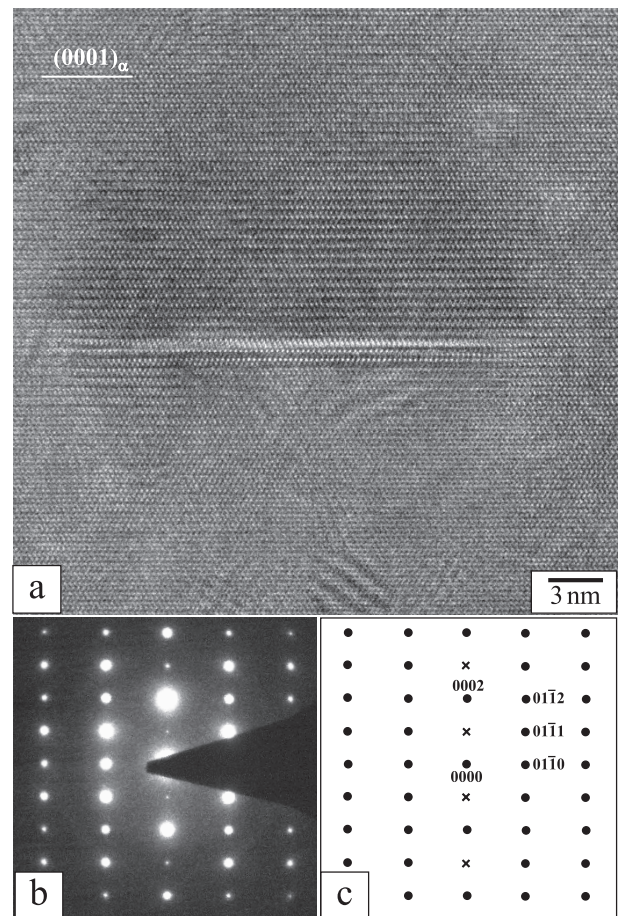


Fig. 2 HRTEM image of the C15-Al₂Ca precipitate observed in the Mg-5Al-1.5Ca alloy aged at 523 K for 100 h, taken with $\mathbf{B} = [11\bar{2}0]_{\alpha}$ (a). The SADP and its illustration with indices are shown in (b) and (c).

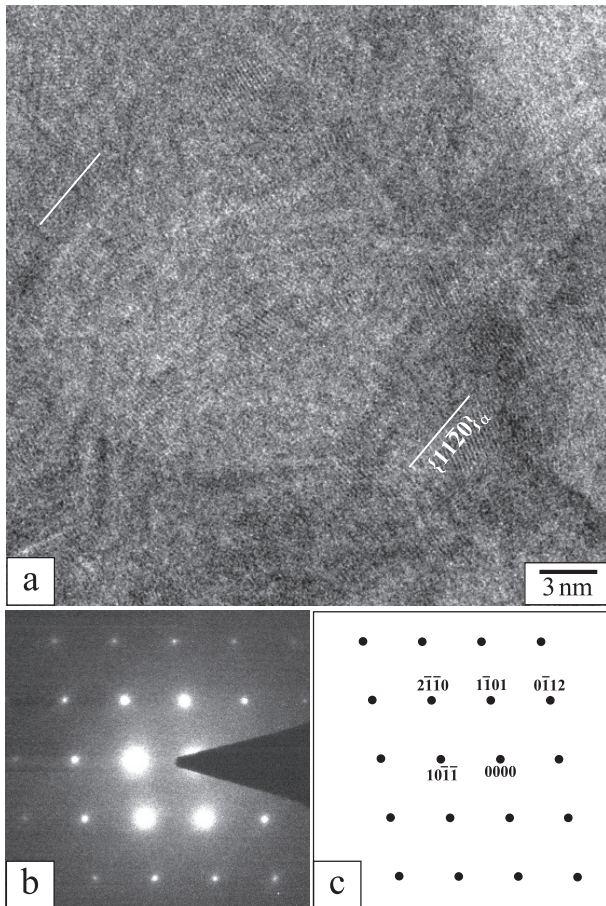


Fig. 3 HRTEM image of the C15-Al₂Ca precipitate observed in the Mg-5Al-1.5Ca alloy aged at 523 K for 100 h, taken with $\mathbf{B} = [01\bar{1}1]_{\alpha}$ (a). The SADP and its illustration with indices are shown in (b) and (c).

示した C15-Al₂Ca 析出相の端部に着目した. Fig. 2(a)における C15-Al₂Ca 析出相の右端部を拡大した HRTEM 像を Fig. 4(a)に示す. Fig. 4(a)中の大半の領域において白色のスポットが規則的に配列しており, 母相 α -Mg 相における hcp 構造の AB 積層が明確に認められる. これに対し, Fig. 4(a)中の四角で囲んだ領域において, 白色スポットの規則的配列は明らかに崩れている.

Fig. 4(a)中の四角で囲んだ領域における拡大像を Fig. 4(b)に示す. 視野中における上部 5 層の結晶格子面は, 左端から右端にわたり明らかに連続的であるのに対し, 視野中央部の左側半分において結晶面は不明瞭となる. これを観察し易くするために, Fig. 4(b)を高速フーリエ変換(Fast-Fourier Transformation: FFT)することにより得られる FFT 像において, 母相 α -Mg 相の周期構造に由来する高強度点以外をマスキングし, これを逆変換した. 得られた逆フーリエ変換(Inverse Fast-Fourier Transformation: IFFT)像を Fig. 4(c)に示す. Fig. 4(c)の右側半分の母相 α -Mg 相において(0001)_α面の面間隔は一定となることが見て取れる. これに対し, 視野の左側半分では, 斑点自体の強度が低下するとともに, 黒い矢印にて示す広い面間隔と白い矢印にて示す狭い面間隔が交互に出現する領域が認められる.

Mg-Al-Ca 系合金の時効熱処理中に析出する微細 C15-Al₂Ca 相は, 母相 α -Mg 相に対し, 最密面および最密方向が互いに平行な(111)_{C15}//(0001)_α, [01 $\bar{1}$]_{C15}//[0 $\bar{1}$ 10]_αなる結晶方位関係を有することが, 透過型電子顕微鏡を用いた SADP 解析によって, Suzuki らにより明らかにされている¹²⁾. C15 構造を有する Al₂Ca 析出相における, 単位胞の模式図を Fig. 5(a)に示す¹⁴⁾. Ca 原子は, 単位胞の各頂点 8 カ所, 各面心 6 カ所および単位胞内 4 カ所に位置し, ダイヤモンド構造に

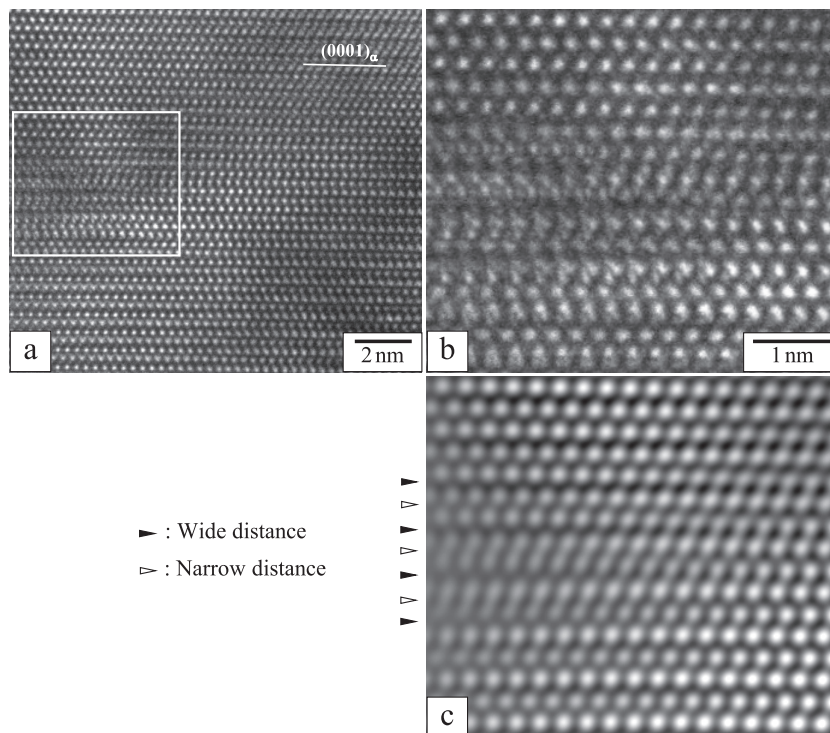


Fig. 4 HRTEM image of the Mg-5Al-1.5Ca alloy aged at 523 K for 100 h, taken with $\mathbf{B} = [11\bar{2}0]_{\alpha}$ (a). The edge portion of the C15-Al₂Ca precipitate, surrounded by the square in (a), is magnified in (b). The inverse fast-Fourier transformation (IFFT) image of (b) is shown in (c).

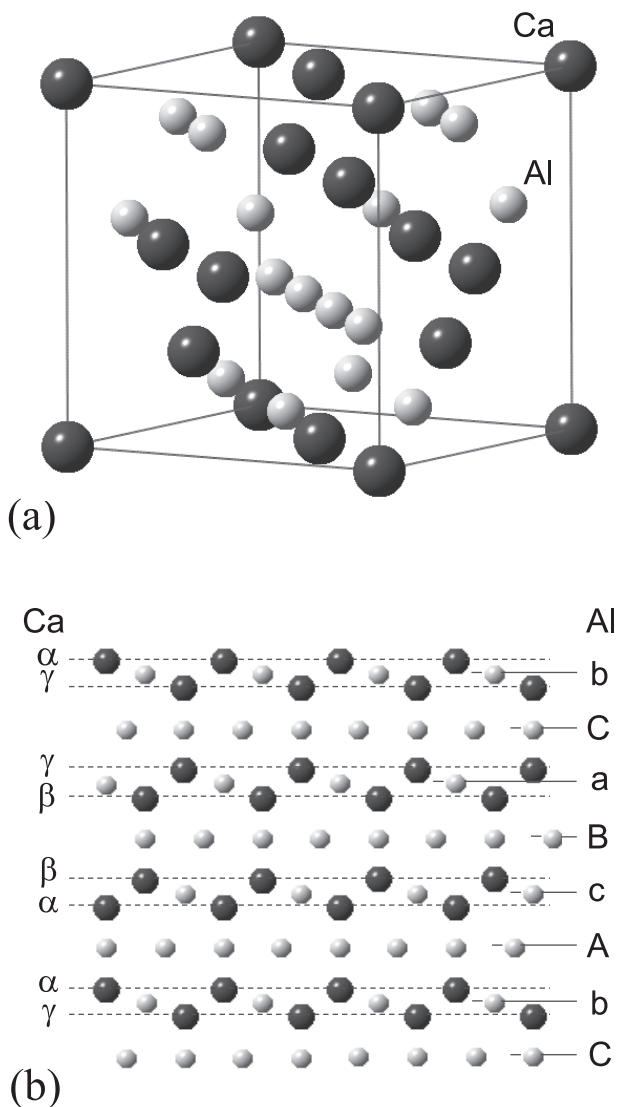


Fig. 5 A reduced-sphere unit cell (a) and $[110]$ projection (b) of the C15-Al₂Ca.

における原子位置と同一となる。これに対し、Al 原子は正四面体を構成し、これが、単位胞内部の 4 カ所に位置する Ca 原子と互い違いの位置に存在する¹⁵⁾。

C15 構造において、母相の $(0001)_\alpha$ 面と平行関係にある $(111)_{C15}$ 最密面における積層を明確に見るために、 $[\bar{1}10]_{C15}$ 投影図を Fig. 5(b) に示す。 $(111)_{C15}$ 面の積層は、一層の Al 原子(A, B, C)、および、二層の Ca 原子(α , β , γ)に挟まれた一層の Al 原子(a, b, c)から構成される。ここで、Al 原子から成る $(111)_{C15}$ 面は等間隔であるのに対し、Ca 原子から成る $(111)_{C15}$ 面は広い面間隔と狭い面間隔が交互に存在することが見て取れる。

C15-Al₂Ca 析出相において、Ca 原子から成る広い $(111)_{C15}$ 面間隔と狭い $(111)_{C15}$ 面間隔の長さの和は、Fig. 5(a) に示す C15 単位胞における対角線長さの 3 分の 1 に相当する。Al₂Ca 相の格子定数が 0.8005 nm であることから¹⁶⁾、Ca 原子から成る広い $(111)_{C15}$ 面間隔と狭い $(111)_{C15}$ 面間隔の長さの和は、0.4622 nm と量的に見積もられる。この値は、 α -Mg 母相における $(0001)_\alpha$ 面間隔の 2 倍、すなわち、hcp 構造の単位胞における c 軸長さである 0.5230 nm に近い¹⁷⁾。C15-

Al₂Ca 析出相は、Ca から成る 2 層の $(111)_{C15}$ 面が α -Mg 母相における 2 層の $(0001)_\alpha$ 面に対応するという関係を持ちながら、 α -Mg 母相中に整合析出しているものと考えられる。また、Fig. 4(c) の IFFT 像中において見られる広い面間隔と狭い面間隔が交互に出現する領域は、C15-Al₂Ca 析出相における Ca 原子から成る $(111)_{C15}$ 面間隔の周期を反映しているものと判断される。

Fig. 4(c) の IFFT 像から、平盤状 C15-Al₂Ca 相の厚さは、Ca 原子から成る $(111)_{C15}$ 面の 6 層分に相当し、約 1.5 nm となるものと同定される。また、Ca 原子から成る 6 層の $(111)_{C15}$ 面は、 α -Mg 母相における 6 層の $(0001)_\alpha$ 面にそれぞれ対応することが見て取れる。六角形平盤状 C15-Al₂Ca 析出相の側面において、C15-Al₂Ca 析出相と α -Mg 母相との整合性は保たれているものと判断される。本研究の結果を踏まえ、時効時間の増加に伴う C15-Al₂Ca 析出相の成長および粗大化の速度論を定量的に明確化することは、今後の課題であるといえる。

4. 結 言

Mg-5Al-1.5Ca 合金を過時効条件である 523 K/100 h にて時効熱処理を施し、初晶 α -Mg 粒内に析出する C15-Al₂Ca ラーベス相の三次元的形状および厚さを、高分解能電子顕微鏡観察により調査し、以下の結果を得た。

(1) C15-Al₂Ca 析出相の三次元的形状は六角形平盤状であり、平盤面は α -Mg 母相の $(0001)_\alpha$ 底面に、また、側面は $\{11\bar{2}0\}_\alpha$ 第二柱面にそれぞれ平行となる。C15-Al₂Ca 析出相の周囲においてコーヒービーン状のひずみコントラストが観察されることから、C15-Al₂Ca 析出相は母相 α -Mg 相に対して整合に析出しているものと判断される。

(2) C15-Al₂Ca 析出相の厚さは、Ca 原子から成る $(111)_{C15}$ 面の 6 層分に相当し、約 1.5 nm と同定される。また、六角形平盤形状の側面においても、C15-Al₂Ca 析出相と α -Mg 母相との整合性は保たれている。

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谷川熱技術振興基金研究助成金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されたものであり、ここに謝意を表します。本研究は北海道大学において文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業を通じた技術的支援を受けて実施されました。電子顕微鏡を用いた組織観察にあたり御協力頂いた、北海道大学大久保賢二氏、大多亮氏に対し感謝の意を表します。

文 献

- 1) N. Hort, Y. Huang and K.U. Kainer: Adv. Eng. Mater. **8** (2006) 235-240.
- 2) J.F. Nie: Metall. Mater. Trans. A **43** (2012) 3891-3939.
- 3) Y.M. Zhu, A.J. Morton, M. Weyland and J.F. Nie: Acta Mater. **58** (2010) 464-475.
- 4) Y. Terada, Y. Murata and T. Sato: J. Japan Inst. Met. Mater. **77** (2013) 391-397.

- 5) Y. Terada, Y. Murata and T. Sato: *Mater. Sci. Eng. A* **613** (2014) 136–140.
- 6) A. Suzuki, N.D. Saddock, J.W. Jones and T.M. Pollock: *Acta Mater.* **53** (2005) 2823–2834.
- 7) J.R. TerBush, A. Suzuki, N.D. Saddock, J.W. Jones and T.M. Pollock: *Scr. Mater.* **58** (2008) 914–917.
- 8) S.M. Zhu, B.L. Mordike and J.F. Nie: *Mater. Sci. Eng. A* **483–484** (2008) 583–586.
- 9) T. Homma, S. Nakawaki, K. Oh-ishi, K. Hono and S. Kamado: *Acta Mater.* **59** (2011) 7662–7672.
- 10) A.A. Luo, B.R. Powell and M.P. Balogh: *Metall. Mater. Trans. A* **33** (2002) 567–574.
- 11) Y. Terada, N. Ishimatsu and T. Sato: *Mater. Trans.* **48** (2007) 2329–2335.
- 12) A. Suzuki, N.D. Saddock, J.R. TerBush, B.R. Powell, J.W. Jones and T.M. Pollock: *Metall. Mater. Trans. A* **39** (2008) 696–702.
- 13) A. Nomoto, S. Kashiwase, K. Nakagawa, H. Hisazawa and Y. Terada: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **82** (2018) 94–101.
- 14) Z.Q. Yang, M.F. Chisholm, B. Yang, X.L. Ma, Y.J. Wang, M.J. Zhuo and S.J. Pennycook: *Acta Mater.* **60** (2012) 2637–2646.
- 15) P. Villars: *Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, (ASM International, Materials Park, OH, 1998).
- 16) Y. Zhong, J. Liu, R.A. Witt, Y.-H. Sohn and Z.-K. Liu: *Scr. Mater.* **55** (2006) 573–576.
- 17) Q. Peng, J. Meng, Y. Li, Y. Huang and N. Hort: *Mater. Sci. Eng. A* **528** (2011) 2106–2109.