Al-0.2%Zr 合金の時効析出の組織観察*

堀 茂徳**・佐治 重興**・小林 富夫***

Optical and electron microscopic observation of structure changes during aging of an Al-0.2%Zr alloy*

UDC 669.715'296:621.785.7:620.186

HORI Shigenori, SAJI Shigeoki** and KOBAYASHI Tomio***

Structural changes during aging of an Al-0.22 wt % Zr alloy at 350, 400 and 450°C for 8~10000 hours were studied by means of optical and electron microscopes. In the initial stage of aging, dendritic or rod-shaped precipitates were formed behind moving boundaries. Growth of these precipitates due to a grain boundary reaction was retarded by development of precipitation within grains. The dendritic or rod-shaped precipitates had an ordered cubic crystal structure of $L1_2$ type, a metastable Al_3Zr which did not change during the aging interval employed in the present study.

Precipitation of the equilibrium phase of Al_3Zr with ordered tetragonal structure of DO_{23} type was also found at grain boundaries by prolonged aging. A new orientation relationship between the equilibrium Al_3Zr phase and the matrix was established.

Coherent spherical particles were also observed within grains. The particles were found to nucleate homogeneously at 350°C. However, at higher temperature aging, they showed tendency to nucleate preferentially at dislocations or original grain boundaries. Growth of these precipitates by prolonged aging accompanied loss of coherency and occurred preferentially along the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ matrix directions, resulting in formation of protrusions. It was found that these precipitate were Al_3Zr with $L1_2$ type structure.

Plate like coherent precipitates, elongating along the $\langle 100 \rangle$ matrix directions, were sparsely observed within grains. These precipitates grew large and lost coherency with the matrix by generations of interfacial dislocations around them.

(Received Feb. 3, 1973)

1. 緒 言

アルミニウムに少量のジルコニウムを添加すると、アルミニウムの結晶粒を微細化するとともに再結晶温度を著しく上昇せしめることが知られている^{1,2)}。そして、この合金の再結晶特性は析出現象と密接な関係にあることが指摘されている^{1)~3)}。最近、この合金の時効析出に関していくつかの研究結果が報告された^{3)~6)}。しかし、Zr 含有量や不純物濃度の違い、あるいは熱処理などの実験条件の違いからえられた結果に異なる点が多く、この合金の時効析出現象を解明するにはさらに多くの研究が必要である。これらの諸研究では、Zr 含有量はそれぞれ 0.5, 1.1, 0.18 wt% と大きく異なっているが、いずれも液体状態から急冷凝固した試料を用いている。したがって、時効前の状態における Zr 原子の偏在について

疑念がもたれる。そこで、著者らは Fe, Si などの不純物濃度が十分に低く、Zr 含有量が包晶成分よりも低い Al-0.22 wt.%Zr 合金の十分均質化された過飽和固溶体をえた。この試料について長時間にわたる時効処理を三つの異なる温度において行ない、組織変化の観察と析出物の構造解析を光学および透過電子顕微鏡法によつて行なった。その結果、新しい知見をえたのでここに報告する。

2. 試料および実験方法

合金は 99.9%Al と Al-5%Zr 母合金を高周波真空溶解炉中で黒鉛ルツボを用いて溶解、鑄造した。えられた 40×40 mm 角鑄塊をアルゴンガス雰囲気中、600°C で 1 時間加熱した後 15 mm の角棒にまで約 400°C で熱間鍛造した。これを再び 500°C で 1 時間アルゴンガス雰囲気中で焼鈍した後冷間圧延によつて厚さ 1.3 および 0.3 mm

* 軽金属学会第43回秋期大会 (48-11-9) にて発表した。

** 大阪大学工学部 (吹田市) Faculty of Engineering, University of Osaka. (Suita)

*** 大阪大学大学院 (吹田市) Graduate school, Osaka University. (Suita)

の板材を作製した。1.3 mm 厚の板材から光顕組織、0.3 mm 厚の板材からは透過電顕組織の観察用試験片をそれぞれ切り出した。板材試料の分析結果を **Table 1** に示したが、この合金の析出に大きい影響をおよぼすと言われている Fe, Si などの不純物の量は Ryum³⁾ や Nes⁶⁾ の研究に比べ、1～2桁小さい。

溶体化処理は試料を石英管に真空封入し、650℃に8時間保持した後氷水中に投入と同時に石英管を破碎して急冷した。なお、試料と石英管が接触しないよう管の内壁にアルミニウム箔をはりめぐらした。時効処理は溶体化焼入れした試料をパイレックス管に真空封入した後350、400 および 450℃の各温度で8時間から10⁴時間の長時間にわたって等温加熱を行ない、その後氷水中へ急冷した。

光顕観察用試験片はエチルアルコール (70 cc), エチレングリコール (20 cc), 過塩素酸 (10 cc) の電解液中、0℃近傍の液温にて約25ボルトの電圧で電解研磨した。腐食はふつ酸 (1 cc), 塩酸 (1 cc), 硝酸 (2 cc), 純水 (96 cc) の混酸溶液中で約60～90秒行なつた。

透過電顕観察用の試験片は上述の電解研磨液を用いて研磨した後ジェット法にて薄膜試片を作製し、加速電圧100 kV で観察した。

3. 実験結果

溶体化したままの試料を透過電顕法で観察した結果、**Photo 1** にもみられるように析出物らしきものは認められなかつた。また、これをX線マイクロアナライザーを用いて調べたがジルコニウム原子の偏在は認められなかつた。

Table 1 Chemical analysis of the sheet specimen.

element	Zr	Fe	Si	Cu	Al
wt. %	0.22	0.007	0.005	0.002	bal

Photo 1 Electron microstructure of the as-quenched specimen.

3.1 粒界反応型析出物

いずれの時効温度においても時効初期から一部の結晶粒界に沿って粒界反応型析出物の進展が光顕観察によって認められた。(Photo 2 参照)しかし、この粒界反応型析出物の成長は比較的早く停滞し、高温で長時間時効した試料中でも **Photo 2 (b)** にみるように、高々10%程度を占めるにすぎない。**Photo 2 (c)** あるいは **(a)** から、この種の析出物は時効前に存在した元の結晶粒界から結晶粒界の移動に従って成長したもののようにみえる。

Photo 2 Optical microstructures of the dendritic or rod-shaped precipitates formed behind the moving grain boundaries.

(a) Specimen aged for 8 hrs at 350°C.

(b) Specimen aged for 10000 hrs at 450°C.

(c) Specimen aged for 5400 hrs at 450°C.

Photo 3 Electron micrographs of the dendritic or rod-shaped precipitates. Various contrast effects are observed.

- (a) Specimen aged for 6300 hrs at 350°C.
- (b) Specimen aged for 500 hrs at 350°C.
- (c) Specimen aged for 815 hrs at 400°C.
- (d) Specimen aged for 4400 hrs at 450°C.

Photo 3 (a)~(d) は粒界反応型析出物の代表的な形状および特徴を示す透過電顕組織である。写真から、粒界反応型析出物は元の結晶粒界から幾本もの長い樹枝状あるいは棒状になつていて、移動した粒界線まで伸びているものと考えられる。粒界線につながらないように見えるものは試料面に対して傾きをもつて伸びているため、粒界線近傍では試料薄膜の外に出てしまうことになり、みえないのであろう。とくに、Photo 3 (d) では析出物が短く切れてみえるが、これは大部分の析出物が試料面に対して急な傾きをもつて伸びているためであり、矢印で示した析出物の両端では析出物が試料面に出る部分でのコントラスト効果と思われるコントラストがみられる。

Photo 3 (a)~(d) にみられるように、1本の析出物でもそのコントラスト像は回折条件によって異なる。(b)におけるように、2、3本のよじれ線のようにみえる場合、(c)のように、2本の平行な黒い線とその間のコントラストのない部分から成る場合、また、(d)にみえるように、同一視部に入る狭い領域内でのわずかな回折条件の違いによつても幾つかの黒い斑点の列(A)、1本の黒い線(B)、2本の平行な黒い線などとコントラスト効果

Photo 4 Dark field image of the dendritic precipitates in the specimen aged for 4400 hrs at 350°C, (a), and diffraction pattern from the selected area containing the precipitate (b).

を異にする。このようなコントラスト効果の存在は析出物が地質と整合関係にあることを示すものと考え^{3),7)}。なお、**Photo 3 (c)** において元の結晶粒界と思われる所に多数の微細な析出物がみられる。これらは後述するように、球状粒子が結晶粒界に優先析出したものであり、その成長は粒界反応型析出物に比し、著しく遅れている。

Photo 4 (b) は粒界反応型析出物を含む制限視野からの回折図形の一つであり、試料面は $(100)_M$ で、地質からの回折斑点の他に矢印で示した規則格子斑点がみられる。**Photo 4 (a)** は **(b)** に示した規則格子斑点の一つを使つて撮った暗視野像である。多くの回折図形を解析した結果、この種の析出物は地質と整合で、その格子定数が地質のそれとほとんど変わらず、 $L1_2$ 型規則構造を有す

Photo 5 The precipitate particles on a grain boundary in the specimen aged for 4400 hrs at 450°C.

- (a) The foil surface is parallel to a (100) matrix plane.
- (b) Diffraction pattern from the selected area containing particle A.
- (c) One of the orientation relationship between the Al_3Zr -phase of the Do_{23} type crystal structure and the Al-matrix.
- (d) Diffraction pattern from the selected area containing particle B.
- (e) Another orientation relationship between the Al_3Zr -phase of the Do_{23} type structure and the Al-matrix.

ることがわかった。したがって、本合金系では準安定相として知られている面心立方晶の Al_3Zr 相であると考え³⁾⁻⁶⁾。

Photo 5 (a) に一例を示したように、比較的長時間時効した試料中の結晶粒界に沿って相当数の析出粒子が観察される。この種の析出粒子は前述の樹枝状あるいは棒状析出物と生成の機構が異なっていることはその形状から明らかである。粒子Aを含む制限視野からの回折図形を **Photo 5 (b)**、粒子Bを含む制限視野からの回折図形を **Photo 5 (d)** に示した。これらの回折図形は析出物が DO_{23} 型規則構造を有することを示している。したがって、析出物は平衡相として知られている体心正方晶 ($a = 4.01\text{\AA}$, $c = 17.28\text{\AA}$)⁸⁾ の Al_3Zr 相である^{3),4)}。 **Photo 5 (b)** と **(c)** から解るように、地質の(100)面は粒子Aの(100)面とほぼ平行であり、また、**(d)** と **(c)** から解るように地質の(100)面は粒子Bの(001)面とほぼ平行である。平衡析出相の Al_3Zr と地質との方位関係について後者の関係はこれまで報告されていない。

Photo 6 Electron micrographs for the plate like precipitate elongating in the $\langle 100 \rangle$ matrix directions.

- (a) Contrast effects due to the coherency strain field around the precipitates in the specimen aged for 500 hrs at 350°C .
- (b) Interfacial dislocations around the precipitates in the specimen aged for 6300 hrs at 350°C .

3.2 粒内・出物

一方、粒内では時効の比較的初期から **Photo 6 (a)** に示したような、主として地質の $\langle 100 \rangle$ 方向に長く伸長した板状の析出物がまばらに存在し、その周囲には地質との整合歪に因ると思われるコントラスト効果がみられる。この析出物は時効時間の増加とともに成長し、**Photo 6 (b)** にみるように多数の境界転位をその周囲に導入して不整合となる。境界転位の間隔はおよそ $240 \sim 450\text{\AA}$ である。この種の析出物は 400 および 450°C 時効においてもみられたが、より低温時効において多数観察された。この種の析出物を含む制限視野からの回折図形

Photo 7 Electron micrographs for the spherical coherent particles.

- (a) Homogeneous precipitation in the specimen aged for 1000 hrs at 350°C .
- (b) Precipitation on the dislocations in the specimen aged for 815 hrs at 400°C .
- (c) Precipitation on the grain boundary in the specimen aged for 4500 hrs at 450°C .

Photo 8 Electron micrographs showing changes in the shape of the spherical particles during aging at 450°C.

- (a) Specimen aged for 135 hrs Coherent particles.
- (b) Specimen aged for 260 hrs Non-coherent Particles with slight indication of the protrusion.
- (c) Specimen aged for 1900 hrs Some particles show large protrusions elongated to the definite directions.
- (d) Specimen aged for 10000 hrs Particles show the growth of the protrusion into the three dimensional directions.

は複雑であり、結晶構造は未決定である。

また、粒内では **Photo 7 (a)~(c)** にみるような一対のD型からなる特徴のあるコントラスト像が観察された。これらのコントラスト像は地質と整合な球状粒子の周囲の地質中に作られた整合歪の場による回折効果であることはよく知られている^{9),10)}。回折コントラストの運動学的理論に基づく Livingston⁹⁾ の方法にしたがえば、**Photo 7 (a), (b)** および **(c)** 中にみられるコントラスト像に対応する析出粒子径は約 230, 450 および 1000Å である。350°C 時効の場合、500 時間で約 100Å の微細な球状粒子に対応するコントラスト像が多数みられるようになり、時効とともに成長するが 10^4 時間後において平均粒径は約 280Å に達する。析出粒子は粒内一面にほぼ均一に分散するが粒界反応型析出が進行した領域ではほとんどみられない。時効温度が高くなると球状粒子の数は減少し、析出は不均一となる。そして、**Photo 7 (b)** あるいは **(c)** でみるように転位線上に、あるいは元の結晶粒界上に沿って優先的に析出する傾向が大きくなる。

この種の析出粒子は成長すると地質との整合歪によるコントラストがみられなくなる。高温での時効がさらに

進むと **Photo 8 (b)~(d)** にみるように、特定の方向に突起を生じて成長するものが多くなる。**(d)** にみられる粒子はこれらの突起が3次的に伸長していることを示している。しかし、球状のまま成長しているもの、また、一方向にのみ棒状に伸長しているものも数は少ないが観察された。

Photo 9 (b) は **(a)** に示した析出粒子を含む制限視野からの回折図形である。矢印で示したように $L1_2$ 型の規則格子斑点がみられ、規則格子斑点を使つて撮った暗視野像では析出粒子のコントラストが反転した。この種の析出粒子は $L1_2$ 型規則構造を有する Al_3Zr 相である。450°C で 10^4 時間時効後も初期の球状整合粒子と同じ $L1_2$ 基規則構造を保持し、したがって準安定相として存在する。多くの回折図形の解析から、析出粒子の突起は地質の $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 方向に3次的に伸長していることがわかった。

4. 考 察

Photo 2 および **3** に示した粒界反応型析出物は、液体状態から急冷された Al-0.5 wt.%Zr 合金について

Photo 9 Electron micrograph for a particle with the protrusions in the specimen aged for 1000 hrs at 450°C, (a) and diffraction pattern, (b), containing the particle indicated in (a).

Ryum³⁾らによつて報告され、また Al-1.1 wt.% Zr 合金について Izumi ら^{4),5)}によつて報告された扇状に配列した棒状析出物にその形状が似ており、結晶構造も同じ $L1_2$ 型規則構造である。しかし、その形成機構についての考え方は全く異なっている。すなわち、Ryum は凝固時の Zr 原子の偏在に対応して析出したものであると述べ、一方、Izumi らは鑄造組織の樹枝状セルの内部に統計的に分散した微細な球状粒子が成長した棒状につながり、扇状に配列したものであると述べているが、本研究においては結晶粒界の移動を伴つて成長して粒界反応型の析出物であると考ええる。多分、粒界拡散によつて、粒内析出に比し、著しく速く成長したものである。また、準安定相であるため、粒内析出の進展によつて成長の駆動力を消失し、その成長はほとんど停滞してしまうのであろう。Al-0.18 wt.% Zr 合金の 460°C 時効における析出物を調べた Nes⁶⁾ はこの種の粒界反応型析出物の存在について全く報告していない。

Nes⁶⁾ が観察した析出物の全ては $L1_2$ 型規則構造をもつた準安定相の Al_3Zr であり、それらは、

- (1) 転位や亜結晶粒界に析出した球状粒子
- (2) 地質の $\langle 100 \rangle$ 方向に伸長した棒状粒子
- (3) 地質の $\{100\}$ 面上に平行な一連の矩形の板からなる析出物の集合体

(4) 不規則な形状をした析出物の集合体として現われると報告している。彼はいずれの析出物の周囲にも整合歪によるコントラスト効果を観察しなかつたので、析出核は不整合であると考え、彼の研究における析出は転位線上への核生成に関する Cahn の理論¹¹⁾で説明できると述べている。しかし、本研究で観察された主な析出物は少なくとも時効初期においては地質と整合であり、Photo 7 (b) あるいは (c) に示したように、

転位や粒界上に析出した粒子の周囲にも整合歪によるコントラスト効果が明瞭にみられる。すなわち、著者らの結果は Cahn の理論の仮定である析出粒子が不整合という条件を満たさないで Cahn の理論¹¹⁾の適用外である。

Photo 8 (c), (d) および Photo 9 の (a) に示した特異な形状を有する析出粒子は球状粒子が成長の過程で地質の $\langle 100 \rangle$ あるいは $\langle 110 \rangle$ 方向に突起状に伸長したものであるがこれらの方向はアルミニウムの弾性係数の最も小さい方向あるいは原子が最も密に並んでいる方向と一致する。したがつて、これらの方向に成長しやすいと考えられる。Nes もこの種の形状の析出物を観察し、前述のように、一連の矩形状の板からなる precipitate Cluster と呼んでいるが成長の過程については述べていない。Ryum³⁾ や Izumi ら⁵⁾ はこの種の形状の析出物の存在については報告していない。

Photo 5 に示した析出粒子は体心正方晶の DO_{23} 型規則構造を有する平衡相の Al_3Zr であるが、地質との方位関係については、まず、Izumi ら⁴⁾ が報告している

$$(100)_{Al_3Zr} // (100)_{Al} \quad \langle 001 \rangle_{Al_3Zr} // \langle 001 \rangle_{Al}$$

なる関係がほぼ成立つことを粒子 A の回折図形が示している。一方、

$$(001)_{Al_3Zr} // (100)_{Al}, \quad \langle 001 \rangle_{Al_3Zr} // \langle 100 \rangle_{Al}$$

なる方位関係も存在しうることを粒子 B の回折図形が示している。この種の平衡析出相はその後長時間にわたつて絶対多数の準安定相の Al_3Zr と共存しているので、時効過程中に準安定相から平衡相に移行したものではなく、平衡相の Al_3Zr として核生成したものであろう。

5. 結 言

Al-0.22 wt.% Zr 合金の 350°C ~ 450°C 時効に伴う析出物を主に透過電顕法で観察し、えられた結果をまとめ

るとつぎの通りである。

- 1) 時効初期においては粒界の移動に伴って成長する粒界反応型析出物が進展し、粒界析出の進展によつてその成長は停滞する。この粒界析出物は長時間にわたつて面心立方晶の $L1_2$ 型規則構造を有する準安定相の Al_3Zr として存在する。
- 2) 比較的長時間時効した試料中の結晶粒界に沿つて、体心正方晶の DO_{23} 型規則構造を有する平衡定相の Al_3Zr が存在する。 Al_3Zr 平衡相と Al 地質との方位関係については
 $(100)_{Al_3Zr} // (100)_{Al}, <001>_{Al_3Zr} // <001>_{Al}$
 なる関係の他に
 $(001)_{Al_3Zr} // (100)_{Al}, <100>_{Al_3Zr} // <001>_{Al}$
 なる関係も存在することがわかつた。
- 3) 粒内では地質と整合な球状粒子が $350^\circ C$ 時効の場合は均一に現われ、時効温度が高くなるほどその数は減少し、転位や結晶粒界上に優先析出する傾向が強くなる。この種の析出粒子は成長すると不整合となり、地質の $<100>$ および $<110>$ 方向に突起を伸長する。結晶構造は長時間にわたつて $L1_2$ 型規則構造である。
- 4) 地質の $<100>$ 方向に伸長した板状の析出物が時効の初期から粒内にまばらに分散しているのが観察された。この種の析出物は初期には地質と整合であるが成

長とともにその周囲に界面転位を発生して不整合となる。結晶構造は複雑で未確定である。

- 5) 従つて、本合金の均一過飽和固溶体からの析出過程は結晶構造が複雑で未確定である板状析出物を除いて、ほぼ明らかになつた。

参 考 文 献

- 1) 西川, 長島, 沢口, 小林: 軽金属, **18**(1968), 517.
- 2) 松田, 大麻, 横田: 軽金属, **19** (1969), 241.
- 3) N. Ryum: Acta Met., **17** (1969), 269.
- 4) O. Izumi and D. Oelschlagel: Scripta Met., **3** (1969), 619.
- 5) O. Izumi and D. Oelschlagel: Z. Metallkde, **60** (1969), 845.
- 6) E. Nes: Acta Met., **20** (1972), 499.
- 7) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. L. Whelan: Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths (1965), 317.
- 8) G. Brauer: Z. anorg. Chem., **242** (1934), 1.
- 9) J. D. Livingston: Trans. AIME, **215** (1959), 566.
- 10) M. F. Ashby and L. M. Brown: Phil. Mag., **8** (1963), 1083.
- 11) J. W. Cahn: Acta Met., **5** (1957), 169.