Mg-3.6 wt%Zn 合金の時効析出物の X 線的研究

高橋 恒夫*・小島 陽*・鷹西 清**

Study of precipitates in an aged Mg-3.6 wt%Zn alloy by an X-ray method

UDC 669.7215'5:621.785.7:548.734

TAKAHASHI Tsuneo*, KOJIMA Yo* and TAKANISHI Kiyoshi**

Formation and growth of precipitates in a Mg-3.6 wt.%Zn alloy during aging between room temperature and 140°C were examined by means of an X-ray diffraction method. Two different types of G.P. zones as well as intermediate phases were formed during the aging. The precipitation process occurred in the following order: supersaturated solid solution → G.P. [1] → G.P. [2] → $\beta'_1 \rightarrow \beta'_2 \rightarrow \beta$. The plate-like G.P. [1], formed by the aging below 60°C was parallel to $\{11\bar{2}0\}$ planes of the magnesium matrix. The G.P. [2] appeared in the form of an oblate spheroid on the basal plane of the matrix below 80°C. The rod-shaped β'_1 was perpendicular to the basal plane, while the β'_2 , the other intermediate phase of rod shape, was formed perpendicular to $\{10\bar{1}0\}$ planes of the matrix. The β'_2 which had the same composition, structure, and shape as the β'_1 , was thought to be formed by the transformation stress of the β'_1 phase. Hardening of the present alloy was induced by the precipitation of the β'_1 and β'_2 , while it was hardly affected by the formation of the G.P. zones.

(Received June 4, 1973)

1. 緒 言

アルミニウム合金の時効現象は古くから研究され¹⁾²⁾, その時効硬化過程における時効生成物の構造および形態についてはかなり明らかにされている。しかし, Mg-Zn 合金の時効現象, とくに時効生成物については従来より研究が少なく³⁾⁴⁾, まだ明らかでない点が多い。

Sturkey ら⁵⁾ は, 比較的高温の時効では固溶体地の (0001) 面に垂直な棒状中間相 β'_1 が生じ, この合金が硬化することを報告し, また美馬ら⁶⁾ は β'_1 のほかに, その時効後期において β'_1 と異なる方位をとる中間相 β'_2 が生じることを電子顕微鏡観察により見出した。しかし, この β'_2 の形態はまだ明らかでない。いつぼう, 比較的低温の時効における研究はほとんどなく, 村上ら⁷⁾ が 70°C の時効で固溶体地の $\{10\bar{1}1\}$ 面に板状の G.P. ゾーンが生じることを報告しているのみである。そして長島⁷⁾ が, Mg-Ag 合金の常温時効において, 板状 G.P. [1] のほかに偏平だ円体の G.P. [2] が生じることを報告しており, Mg-Zn 合金においても G.P. [2] が生じることが推測される。

そこで本報告では, Mg-Zn 合金の従来あまり明らかにされていない比較的低温の時効過程における非平衡析出物^{1)*}の挙動を, 硬度測定, ラウエ写真および X 線小

角散乱像によって調べた。

2. 試料および実験方法

Mg-Zn 合金は, 黒鉛るつぼ中で溶湯をフラスコ (KCl40+MgCl₂60) で覆いながら溶製し, アルゴン雰囲気中で鉄製鑄型に鑄込んだ。この鑄塊を用いて, X線回折用の単結晶をブリッジマン法により作成した。得られた試料の化学組成は, Zn: 3.6%, Al: 0.6%, Si: 0.1 %, Fe: <0.001% であった。この単結晶から, 無歪切断によって固溶体地の主要な面に平行な厚さ 0.3 mm の板を切り出した。これを 360°C で 40 hr. アルゴン雰囲気中で溶体化処理し, その後氷水中に焼入れし, 室温 40, 70 および 140°C の各温度のシリコンオイル中で時効した。そして X線回折用試料として -15°C の溶中 (メチルアルコール 60+グリセリン 30+硝酸 10) において電圧約 20 V で電解研磨して厚さ 0.1 mm の薄板とした。

ラウエ写真撮影には Cu 対陰極による X線を用い, スリットは直径 1 mm のピンホール, 試料-フィルム間距離は 45 mm とした。X 線小角散乱像撮影のために用いた光学系を Fig. 1 に示す。使用 X線は CuK α 線で, 第 1 コリメータには直径 0.5 mm, 第 2 コリメータには直

^{1)*} 本報告では, 本来の意味からすると析出物といえない G.P. ゾーンも析出物と呼ぶことにする。

* 東京工業大学(東京都) Tokyo Institute of Technology (Tokyo)

** 東京工業大学大学院(東京都)現在, ホクセアルミニウム株式会社(高岡市) Presently at Hokusei Aluminum Co., (Takaoka)

径 0.3 mm のピンホールを用い、試料—フィルム間距離を 200 mm とした。試料とフィルムの間は 10^{-2} mmHg 程度の真空通路とし、空気散乱を防いだ。

硬度測定にはX線回折用試料と同じ熱処理をした多結晶試料を用い、ビッカースかたさは荷重 200 g で測定した。

3. 実験結果

3.1 時効による硬度変化

時効による硬度変化を Fig. 2 に示す。時効にともなう硬度変化は、70℃と 140℃で著しく異なっている。70℃ではほとんど硬度変化は見られず、潜伏期間が非常に長いのに反し、140℃では約 4 hr. の潜伏期間の後急速に硬化する。これは時効過程が二つの場合で異なることを示している。また 140℃の時効では、4~20 hr. の時間にかけてと、100 hr. 以上の時間においての二つの硬度上昇過程があることがわかる。40℃の時効では、硬度上昇はほとんど認められない。

3.2 ラウエ写真における異常散乱

Fig. 2 に示した硬度曲線の各過程での時効生成物に起因してラウエ写真に現われる異常散乱を Photo 1~4 に示す。焼入直後には、固溶体地の強いはん点のほかには全く異常散乱は認められない。また、室温で 2,200 hr. 時効した場合にも明瞭な異常散乱は見られなかった。しかし、Photo 1 の矢印↑で示すように、40℃で 1,100 hr. 時効し、(0001) 面に垂直に X 線を入射すると、固溶体地の強いはん点のほかにだ円形の散漫はん点が、二つずつ対をなして $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向の大きな回折角のところに現われる。

70℃で 760 hr. 時効し、(11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 0), (0001) 面に垂直に X 線を入射した時の Photo 2 (a), (b), (c) においても、同様のはん点がより強くなって現われている。このような散漫はん点は、溶質原子が規則的に配列した微小領域によるもので、その構造から G.P.[2] が生じていることがわかる。だ円形のはん点形状は、G.P.[2] の形状を示している。さらに Photo 2 (a), (b) において、矢印⇐で示すようなストリークをともなつた別のはん点が新しく生じている。そのはん点は、矢印↑で示した G.P.

[2] のはん点の位置と非常に近いところに生じており、強度は弱い散漫性がない。ストリークは、[10 $\bar{1}$ 0] または [11 $\bar{2}$ 0] 方向に長く伸びている。これらの新しく生じたはん点は、G.P.[2] の次の過程である中間相によるものと考えられる。この時効時点で、はじめて硬度上昇が見られる (Fig. 2)。またその異常散乱より、逆格子空間において [0001] に垂直な板状の散漫散乱領域が生じていることがわかり、この中間相は (0001) 面に垂直な棒状であることがわかる。

Photo 3 (a), (b) は、140℃で 150 hr. 時効した時のラウエ写真である。Photo 2 (a), (b) において矢印⇐で示したのと同じストリークが見られ、強度がより強くなっている。しかし、Photo 1 および 2 でみられた散漫はん点は認められない。G.P.[2] の散漫はん点は、80℃までみられた。

140℃でさらに 600 hr. 時効すると、Photo 4 (a), (b) に示すように、[10 $\bar{1}$ 0] および [11 $\bar{2}$ 0] 方向に長く伸びたストリークの強度がますます強くなり、Photo 4 (c) においてはこのストリークをともなつたはん点が、Photo 2 (a) におけるだ円形散漫はん点の位置とよく似た円周上に、はつきりとした棒状はん点となつて現われる。また Photo 4 (a), (b), (c) において、矢印↑で示すような強度の強い棒状はん点が、新しく生じているのが認められる。この異常散乱も中間相によるものと考えられる。硬度は、この後の時効で急激に上昇する。したがって、本合金において二種類の中間相が生じることになり、矢印⇐および↑で示したはん点は、おのおの β_1' および β_2' によるものである。 β_1' および β_2' のはん点は、いずれも六方格子の配列をとっている。そのはん点の配列より、固溶体地との方位関係は、 β_1' の C 軸が固溶体地の C 軸に垂直で、 β_2' の (0001) 面が地の (0001) 面に平行であると考えられる。Photo 4 (a), (b) において [10 $\bar{1}$ 0] および [11 $\bar{2}$ 0] 方向に長く伸びたストリークの間隔は、 β_1'

Fig. 1 Optical system and experimental apparatus of X-ray small angle scattering.

Fig. 2 Age hardening of a Mg-3.6 wt.% Zn alloy at several aging temperatures. Solution treatment: 40 hrs at 360°C followed by water quench.

の a 軸の長さに相当し、約 $5.1\text{\AA}$ である。

なお、さらに 200°C で 600 hr. 時効しても、方位のランダムな平衡相 β はラウエ写真に現われない。

3.3 X線小角散乱像

微小析出物の形態を調べるために、結晶の面方位を変化させてX線小角散乱像を撮影した。

Fig. 3 (a), (b) は 40°C で 1,100 hr. そして **Fig. 3 (c), (d)** は 55°C で 1,000 hr. 時効した試料のX線小角散乱像およびそのときの試料の固溶体単位胞格子を紙面に投影したものである。これより微小析出物による逆格子空間での散漫散乱領域の形状と方位を立体的に考えると、

Photo 1 A Laue photograph of single crystal aged for 1,100 hrs at 40°C . Arrows marks indicate the G.P. [2]. Incident beam is perpendicular to the (0001) plane.

$\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向の三つの逆格子棒と (0001) 面に垂直な偏平だ円体領域が生じていることがわかる。C軸方向に長い偏平だ円体は、ラウエ写真にも散漫な円形のはん点として回折角の大きなところに現われている。したがって、 $\{11\bar{2}0\}$ 面上に板状析出物が、また (0001) 面に偏平だ円体の析出物が生じていることがわかるが、前節のラウエ写真より、板状析出物は G.P.[1] であり、偏平だ円体の析出物は G.P.[2] であると考えられる。板状の G.P. [1] 生成量は、像の積分強度から推測すると、偏平だ円体の G.P.[2] に比べ非常にわずかである。一般にX線小角散乱像の大きさは、微小析出物のサイズ d に逆比例し、使用X線の波長 λ に比例するので、次式によってその大きさを概算することができる⁸⁾。

$$e_0 = k \cdot \lambda / d \quad (1)$$

ここで e_0 は像の強度が 0 になる位置であり、 k は微小析出物が板状の場合 1、球状の場合 1.22 の定数である。G.P.[1] による像は強度が非常に弱い上に、G.P.[2] による像におおわれているので、そのサイズを求めることは困難である。そこで **Fig. 3 (c), (d)** における G.P. [2] のサイズを(1)式により求めると、その長径は約 $90\text{\AA}$ 、短径は約 $70\text{\AA}$ である。

Fig. 4 (a), (b), (c) は 70°C で 760 hr. 時効したもので、だ円形領域が **Fig. 3 (c), (d)** のそれに比べますますC軸方向に長くなり、G.P.[2] が (0001) 面に偏平になっていくのがわかる。この場合の G.P.[2] のサイズを(1)式により求めると、長径が約 $120\text{\AA}$ 、短径が約 $80\text{\AA}$ である。また **Fig. 4 (a), (b)** において、強度が弱く明瞭には見られないが、入射点のまわりの大きなX線小角散乱像のわきに副極大の付随はん点が生じている。これはC軸に垂

(a) $(11\bar{2}0)$

(b) $(10\bar{1}0)$

(c) (0001)

Photo 2 Abnormal scatterings in Laue photographs of single crystals aged for 760 hrs at 70°C . Arrows of $\uparrow$ and $\uparrow$ indicate G.P. [2] and β'_1 phases respectively. Incident beam is perpendicular to the plane shown in each photograph.

直な偏平異物 (G.P.[2]) が, $[0001]$ 方向に等しい間隔をもつて並んでいる場合, その板面に平行に X 線を入射すると周期性のために干渉を起こす, いわゆる変調構造によるものと考えられる。このような変調構造に対し, 次式によつて偏平だ円体 G.P.[2] の間隔を求めることができる⁹⁾。

$$\xi = \pm a/L \quad (2)$$

ξ は第 1 随伴点の位置, a は格子面間隔, そして L は正弦波の波長としての周期間隔である。(2) 式によつて G.P.[2] 間の距離を求めると約 $120\text{\AA}$ となる。Fig. 4 (a), (b), (c) における強度の弱いストリークは, Photo 2 (a),

(b) のラウエ写真より中間相 β'_1 によるものであることがわかる。

140°C で 140 hr. 時効した単結晶試料について, 逆格子空間における散漫散乱領域を立体的にとらえると, Fig. 5 (a), (b) のようになる。結晶格子投影図とあわせて考えると, 逆格子空間においてこれまでに述べたものと異なる板状の強度領域が (0001) 面に生じていることが明らかで, 中間相 β'_1 は (0001) 面に垂直な棒状であることがわかる。また 600 hr. 時効すると, Fig. 6 (a), (b), (c) に示すように β'_1 による像の強度がいっそう強くなり, Fig. 6 (a), (b) では円形の像が, Fig. 6 (c) では

(a) $(11\bar{2}0)$ (b) $(10\bar{1}0)$

Photo 3 Laue photographs of single crystals aged for 150 hrs at 140°C . Arrows of $\uparrow$ indicate the β'_1 phases. Incident beam is perpendicular to the plane shown in each photograph.

(a) $(11\bar{2}0)$ (b) $(10\bar{1}0)$ (c) (0001)

Photo 4 Abnormal scatterings in Laue photographs of single crystals aged for 600 hrs at 140°C . Arrows of $\uparrow$ and $\blacktriangledown$ indicate the β'_1 and β'_2 phases respectively. Incident beam is perpendicular to the plane shown in each photograph.

三本のストリークが新しく現われている。これを解析すると、棒状析出物が固溶体地の等価な三つの $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に生じていることがわかる。この析出物は、Photo 4 (a) のラウエ写真より中間相 β'_2 と考えられる。したがって、中間相にも G.P. ゾーンと同様二つの形態があるわけで、本合金においてはそれらの挙動が混同することなく観察できた。Fig. 6 (a), (b), (c) における棒状 β'_1 の

Fig. 3 Small angle diffraction patterns of the G.P. [1] and G.P. [2]. (a) and (b): aged for 1,100 hrs at 40°C. (c) and (d): aged for 1,000 hrs at 55°C. Incident beam is perpendicular to the plane shown in the right.

サイズを(1)式により見積ると、長さが約 350Å, 直径が約 60Å である。

4. 考 察

4.1 時効過程

本系合金においてこれまで美馬²⁹, 村上³⁰ らによって明らかにされている時効過程は、過飽和固溶体 $\rightarrow$ G.P. ゾーン $\rightarrow \beta'_1 \rightarrow \beta'_2 \rightarrow \beta$ であったが、本実験によつて二種類の G.P. ゾーンが生じることが明らかになり、したがつて本系合金の時効過程は、過飽和固溶体 $\rightarrow$ G.P.[1] $\rightarrow$ G.P.[2] $\rightarrow \beta'_1 \rightarrow \beta'_2 \rightarrow \beta$ である。

Fig. 7 は、40, 70および 140°C における時効過程、硬度曲線とそのときの時効生成物を概略的に示したものである。G.P.[1] および G.P.[2] による硬化はほとんど見られず、本合金は β'_1 の生成によつてはじめて硬度が上昇し、ついで生じる β'_2 によつてさらに急速に硬化する。G.P.[1] は約 60°C 以下の低温時効で生じるが、X線回折による強度から推測すれば、その生成量は非常にわ

Fig. 4 Small angle diffraction patterns of the G.P. [2] and β'_1 phase. (a), (b) and (c): aged for 760 hrs at 70°C. Incident beam is perpendicular to the plane shown in the right.

Fig. 5 Small angle diffraction patterns of the β_1' phase. (a) and (b): aged for 140 hrs at 140°C . Incident beam is perpendicular to the plane shown in the right.

ずかである。これは、溶媒原子と溶質原子の原子半径差に基づくミスフィットが -15.3% であるので、G.P.[1] のひずみエネルギーがきわめて大きく、生成が困難なためと考えられる。G.P.[2] は約 80°C 以下の時効温度で生じるが、これは Al-Cu 合金や Mg-Ag 合金においても生じることが知られている。Al-Cu 合金および Mg-Ag 合金における G.P.[1] のミスフィットは、おのおの -11.5% , -10.0% でやはり非常に大きい。このことより G.P.[2] は、G.P.[1] のミスフィットが 10% 以上の合金において、ひずみエネルギーの解消過程として生じるのではないかと考えられる。また、Photo 2 (a), (b) において、G.P.[2] のはん点配置が全く同じであることから、

Fig. 7 Correlation between the precipitates formed during the aging and the age hardening curves.

Fig. 6 Small angle diffraction patterns of the β_1' and β_2' phases. (a), (b) and (c): aged for 600 hrs at 140°C . Incident beam is perpendicular to the plane shown in the right.

G.P. [2] が (0001) 面上に二次元的な構造をつくっていることがわかる。

ラウエ写真において β_1' のはん点は、Photo 2 (a), (b) に示したように、G.P.[2] のはん点 (矢印 $\uparrow$) と非常によく似た位置に現われる。このことは、 β_1' が G.P.[2] と似た構造を持ち、しかもその変態において密接なつながりを持っていることを意味しているものと考えられる。Gallot⁴⁾ は β_1' および β_2' の構造を調べ、いずれも MgZn_2 型のレープス相であり、パラメータは β_1' が $a = 5.2\text{\AA}$, $c = 8.5\text{\AA}$ そして β_2' が $a = 5.2\text{\AA}$, $c = 8.48\text{\AA}$ であることを報告している。したがって二つの中間相 β_1' および β_2' は、組成、構造、形状ともほぼ同じであるが、方位のみ異なっていることがわかる。美馬⁶⁾ らは 150°C の時効で β_1' が生じると、(0002) の格子面間隔が増加することを示しており、また Tien¹⁰⁾ らが Ni 基超合金単結晶に単軸応力を加えて時効して、析出物の形態を変えることができることを示していることから、 β_2' は β_1' に

よる変態応力に起因して生じるものではないかと考えられる。

4.2 時効生成物の形態

本系合金において G.P.[1] は、固溶体地の {11 $\bar{2}$ 0} 面上に板状に生じる。析出物の形態を左右する因子はいくつかあると思われるが、Mg-Zn 合金では溶媒原子と溶質原子の原子半径差に基づくミスフィットが-15.3%ときわめて大きいので、G.P.[1] はそのひずみエネルギーが最小になるような形態をとるものと考えられる。著者らが Eshelby の弾性理論¹¹⁾によつて、球状、板状、そして棒状の析出物のひずみエネルギーを算出した結果によると、析出物の剛性率 μ_I が地の剛性率 μ_M より小さい場合には、一定の析出量にともなうひずみエネルギーが、等方的なミスフィットを仮定するかぎり、球状>棒状>板状の順に小さくなり、 $\mu_I > \mu_M$ の場合には逆の結果となる。これらのことは、Laszlo¹²⁾の結果とも一致している。したがつてミスフィットが大きな析出物の形状は、形状または板状であることがわかる。ここで G.P.[1] の場合 $\mu_I < \mu_M$ を仮定すると、ひずみエネルギーが最も小さい球状は板状であるので、本実験結果におけるその形状をよく示しているものと考えられる。

G.P.[2] は、固溶体地の (0001) 面上に扁平な円体として生じ、時効初期において球に近い円体であるが、時効が進むにつれてしだいに (0001) 面に扁平になつていくのが観察された。これは、Al-Zn 合金における球状 G.P. ゾーンが、その後の時効によつて固溶体地の {111} 面に扁平な円体に変化していく¹³⁾のと同様である。このような現象は、平野ら¹⁴⁾が示しているように、積層欠陥の寄与を受けて起こるのではないかと考えられる。

Gallot⁴⁾が報告している本系合金における析出物の構造に関するデータによると、 β'_1 の a 軸の長さ ($a = 5.2\text{\AA}$) と固溶体地の c 軸の長さ ($c = 5.1\text{\AA}$) がほぼ等しいので、 β'_1 と地との格子関係は地の [0001] 方向で整合であり、それと垂直な方向では不整合になつていていると思われる。したがつて、 β'_1 は界面転位を少なくするために地の (0001) 面に垂直な棒状として生じるものと考えられる。このように考えると、棒状 β'_1 が地の c 軸方向に成長するにつれて地の (0002) の格子面間隔が増大すること⁶⁾が理解できる。このような場合には、地の c 軸方向に単軸応力を加えて時効したのと同じ状態になり、次の過程として比較的安定な β'_1 が地の (0001) 面上に生じることが推測されるが、方向性が強いゆえに地の (0001) 面に平行な棒状 (β'_2) として生じるものと考えられる。本合金単結晶にいろいろな方向の単軸応力を加

えて時効した場合の中間相 β' の形態について、さらに検討する余地がある。

5. 総 括

Mg-3.6 wt.%Zn 合金における時効生成物の形成および成長を、硬度測定、ラウエ写真およびX線小角散乱像によつて調べ、以下の結果を得た。

- (1) 本系合金の時効過程は、過飽和固溶体 $\rightarrow$ G.P.[1] $\rightarrow$ G.P.[2] $\rightarrow \beta'_1 \rightarrow \beta'_2 \rightarrow \beta$ である。
- (2) G.P.[1] は、約60℃以下の時効温度で固溶体地の {11 $\bar{2}$ 0} 面上に板状として生じる。
- (3) G.P.[2] は、約80℃以下の時効温度で地の (0001) 面に扁平な円体として生じる。
- (4) β'_1 は、地の (0001) 面に垂直な棒状として生じ、G.P.[2] と密接な関連を持つている。
- (5) β'_2 は、地の {10 $\bar{1}$ 0} 面に垂直な同じ棒状であるが、これは β'_1 の変態応力に起因して生じるものと考えられる。
- (6) 本系合金は、 β'_1 および β'_2 の生成によつて硬化し、G.P.[1] および G.P.[2] は時効硬化にほとんど寄与しない。

参 考 文 献

- 1) A. Guinier: J. Metals, **8** (1956), 673.
- 2) V. Gerold: Z. Metallk., **45** (1954), 594, 599.
- 3) Y. Murakami, O. Kawano and H. Tamura: Kyoto Univ. Mem. Fac. Eng., **23** (1962), 93.
- 4) J. Gallot: Thesis. Univ. Rouen, 1966.
- 5) L. Sturkey and J. B. Clark: J. Inst. Metals, **88** (1959—60), 177.
- 6) 美馬, 田中: 日本金属学会誌, **33** (1967), 796.
- 7) 長島: 日本金属学会誌, **23** (1959), 381.
- 8) A. Guinier and G. Fournet: Small Angle Scattering of X-rays, Wiley, New York, (1955).
- 9) 仁田: X線結晶学, (1960)
- 10) J. K. Tien and S. M. Copley: Met. Trans., **2** (1971), 215.
- 11) J. D. Eshelby: Proc. Roy. Soc. London, **A 241** (1957), 376.
- 12) F. Laszlo: J. Iron Steel Inst., **164** (1950), 5.
- 13) W. Merz and V. Gerold: Z. Metallk., **57** (1966), 607.
- 14) K. Hirano, Y. Takagi and H. Maniwa: J. Phys. Soc. Japan, **10** (1955), 587.