研究論文

Al-8%Mg 合金における中間相の析出

伊藤 吾朗*・コテロ・ブルノ**・菅野 幹宏*

Precipitation of intermediate phase in an Al-8%Mg alloy

Goroh ITOH*, Bruno COTTEREAU** and Motohiro KANNO*

The precipitate structure of the intermediate phase β' , as well as the secondary defect structure, in an Al-8%Mg alloy was observed to clarify the nucleation process. Peculiar cares were allocated to reveal the effect of gas impurities by changing the casting procedure and the solution treatment atmosphere and by using the TEM tritium autoradiography technique. When the cooling rate during solidification was high enough, i.e. absence of porosity, regular-tetrahedron-shaped voids were newly observed as secondary defects. Some of these voids happened to be nucleation sites for β' and thus the precipitate density was relatively high. On the contrary when the cooling rate was slow, voids were replaced by dislocation loops which played no role with respect to the nucleation process. Furthermore, a solution treatment under water vapor stream resulted in a substantial increase in precipitate density owing to the enhancement of the efficiency of voids as nucleation sites. Consequently, void formation was thought to be promoted by hydrogen which was dissolved into the matrix during solidification and then retained inside voids. The relationship between β' precipitation and hydrogen through void formation was confirmed by tritium autoradiography.

Keywords: aluminum-magnesium alloy, precipitation, secondary defect, nucleation, hydrogen

(Received June 19, 1989)

1. 緒 言

高濃度 Al-Mg 合金の中間相 β' の析出については、古くは二次欠陥としての転位ループ上に不均一析出するといわれたが¹⁾、その後転位ループとは無関係に析出する²⁾とした研究結果が出されている²⁾。一方 β' の析出密度は溶体化温度によって大きく変化し³⁾、粒界²⁾・4) やすべり帯⁴⁾ の近傍の空洞枯渇域に β' の PFZ を生じるなど、 β' の析出が何らかの形で焼入れ過剰空洞の影響を受けていることは確かであるが、どのような形で受けているかは分かっていない。他方、圧延材の表面部の方が、中心部よりも析出密度が著しく高くなる³⁾現象も見出され、これは鋳造後の均質化時に生じる内部酸化が原因と考えられているが、内部酸化粒子は検出されておらず、したがって析出密度が不均一となる原因についてもなお検討の余地があるようである。そこで本研究では β' 相の析出組織を二次欠陥やガス不純物との関係で詳しく調

べ、 β' 相の核生成について明らかにしようとした。

2. 試料および実験方法

純度 99.999 mass% (以下組成はすべて mass%) の純アルミニウムおよび 99.9% の純マグネシウムを用い、Al-8.3%Mg 合金を大気中でアルゴンガスを吹き付けながら、 MgCl_2 によるフラックス処理、および C_2Cl_6 による脱ガス処理を施して溶解した後、鋳造した。なお研究の過程で、 β' 相の析出組織が凝固時の冷却速度に大きく影響されると思われたので、これを变化させる目的で、既報⁵⁾と同様に予熱したイソライト煉瓦および銅製の水冷チル・プレートを用いて、一方向凝固を行った。そして $30 \times 60 \times 200 \text{ mm}$ の普通の金型鋳塊と共に、上記の一方向凝固鋳塊を試料として用いた。いずれの鋳塊においても、主な不純物とその量はおよそ、Si : 0.01%, Fe : 0.002% であった。一方向凝固の方法を模式的に Fig. 1⁵⁾ に示したが、鋳塊寸法は $30 \times 110 \times 110 \text{ mm}$ で

* 東京大学工学部金属材料学科 (東京都)。Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo (Bunkyo-ku, Tokyo).

** 東京大学大学院 (東京都)。Graduate School, The University of Tokyo (Bunkyo-ku, Tokyo).

Fig. 1 Schematic representation of the experimental apparatus used for unidirectional casting. After casting, ingot was cut into three parts, i.e., Top, Middle and Bottom.

あり、これを高さ方向に3等分して使用し、上からTop, Middle, Bottomと呼ぶことにした。デンドライトアーム間隔の測定を行うことにより、各铸塊の冷却速度はそれぞれ0.26, 0.53, $2.19 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ と見積もられた。

铸塊のMiddleとBottomは大気中703 Kで65 ks均質化処理の後、各面を2 mm面削し、次に473 Kでの温間圧延、703 Kで3.6 ksの焼鈍、冷間圧延などにより1 mm厚の板材とした後、これより $10 \times 10 \text{ mm}$ の試片を切り出した。しかしTop材はポロシティ量が著しく多いので、圧延不可能であった。これら圧延材の試片、および均質化処理後の各铸塊の高さ方向中央部から切り出した同寸法($10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$)の試片を、主にアルゴン気流中673, 703, 733 Kで10.8 ks、または773 Kで7.2 ks溶体化処理し、293 Kの水中に焼入れした後、ただちに473 Kの塩浴中で65 ks以内の各時間時効した。Bottom材の一部はさらに0.2 mm厚まで冷間圧延し、溶体化処理時の雰囲気の影響を調べる目的で、アルゴン気流以外に、酸素気流、0.1 MPa (1 気圧)の水蒸気気流、約0.07 Paの真空の計4種類の雰囲気中で溶体化し、以下上記と同様に焼入れ・時効処理を行った。

時効後、まず試片断面の光顕組織を調べ、次いでTEM組織の観察を詳しく行った。またさらに研究を進めた結果、凝固時に固溶する水素が析出組織に大きく影響するのではないかと考えられたので、一方向凝固铸塊の各部について、液相抽出法により以下の水素分析を行った。まず铸塊各部から $\phi 12 \times 40 \text{ mm}$ の円柱状試料を切り出し、これを乾式旋削により $\phi 9 \text{ mm}$ に仕上げた後、ただちに、仏アダメル社製 ITHAC-2002機を用いて水素の定量を行った。

さらに、水素の影響をより直接的に証明するために、水素の微視的分布状態を調べるのに最も有力な方法として知られているトリチウムオートラジオグラフィを行った。トリチウムオートラジオグラフィの原理や分解能などの詳細については、参考文献⁶⁾に譲ることにするが、試料中へのトリチウム(水素の放射性同位体、 ^3H)の

導入(チャージ)方法については、これまでは水溶液中での陰極チャージ法を初めとする固相状態でのチャージ方法のみ^{7),8)}が行われてきている。これらの方法は、応力腐食割れにおける水素の挙動解析などには応用できるが、凝固時に固溶する水素の分布を観察するには不適當である。そこでここでは、熔融状態のAl-Mg合金中にトリチウムを導入することにした。一般にアルミニウム合金における水素は、主に溶解時に大気中の少量の水分とアルミニウムとが反対することにより、合金中に混入する⁹⁾ので、ここではトリチウム水と熔融Al-Mg合金とを反応させることにより、合金中へのトリチウム導入を試みた。その方法を以下に述べる。

まずAl-9 mass%Mg合金を既述の溶湯処理などを施し、十分に脱ガスして溶解した後、黒鉛るつぼ(铸型)に約100 gを铸造した。次に内寸 $\phi 65 \times 170 \text{ mm}$ のステンレス容器に、 50 mm^{-3} のトリチウム水(トリチウム濃度、 $1.88 \times 10^{15} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$)または普通の水と共に、るつぼごと試料を入れた後、密閉した。そしてこれをそのまま1023 Kに加熱することにより試料を溶解し、3.6 ks保持した後、容器ごと試料を水冷した。普通の水を用いた試料では、最終的に得られた铸塊のMg量は8.7%であった。铸塊から $3 \times 3 \times 2.5 \text{ mm}$ の試片を切り出し、これを大気中703 Kで65 ks均質化処理した後、473 Kで鍛造し、0.6 mm厚さとした。これを耐水研磨紙を用いて0.2 mm厚とした後、 $\phi 3 \text{ mm}$ の円板状試片を切り取り、703 Kで7.2 ks溶体化・水焼入れした後、473 Kで36 ks時効した。時効後、電解研磨により薄膜とし、オートラジオグラフィに供した。オートラジオグラフィの方法は斎藤ら⁷⁾の方法とはほぼ同様とした。

3. 実験結果

まず普通の金型铸塊の表面部から $1.5 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ の試片をFig. 2(a)に示すように切り出し、この試片を大気中703 Kで65 ks均質化(溶体化)後、水焼入れし、473 Kで65 ks時効した。このときの铸塊表面から約2.5 mm離れた領域での光顕組織をFig. 2(b)に示した。図において黒く見える所は多数の析出相が食刻された所であり、析出密度の高い領域に対応する。そして析出密度は、铸塊中心部よりも表面部の方が著しく高くなっている。このことは、析出密度が均質化処理時の表面からの距離よりも、铸塊の表面からの距離に大きく影響されることを示唆する。したがって圧延板の板厚方向に対して析出密度が不均一になる現象³⁾は、铸造時にその原因を求めることができる。

上記の原因は凝固時の冷却速度にあるのではないかと考え、次に一方向凝固を行った。一方向凝固铸塊の各部分から切り出した試片を上記と同じ条件で均質化処理

Fig. 2 Heterogeneity in precipitate density in a specimen cut from an ingot, normally cast in an iron mold, homogenized at 703 K for 65 ks, water-quenched, and then aged at 473 K for 65 ks. The original ingot size, $30 \times 60 \times 200$ mm. (a) schematic representation of the observed area in the specimen, (b) optical micrograph.

後、773 K および 703 K のアルゴン気流中で溶体化し、473 K で 65 ks 時効した。各試片の光顕組織を Fig. 3 に示したが、いずれの溶体化温度の場合も、矢印で示したポロシティの量は鋳塊の上部ほど増加する。図より β' の析出密度は、溶体化温度によらず鋳塊下部の方が高くなること、すなわち予想通り、凝固時の冷却速度が速くなるほど、 β' が析出しやすくなることが分かる。

次に鋳塊各部から得られた 1 mm 厚の圧延材について、Fig. 3 と同一の溶体化・時効処理を行い、L-ST 面の光顕組織を Fig. 4 に示した。鋳塊に存在したポロシティは圧延により認められなくなるが、圧延材においても元の鋳塊の下部ほど β' の析出密度が高くなる。このことは、普通の金型鋳塊を圧延した場合に中心部の密度が表面部よりも低くなることに対応し、その原因が凝固時の冷却速度の差にあることを裏づけると思われる。なお Fig. 3 では分かりにくいですが、Fig. 4 によれば、既報³⁾の結果と同様、高温の 773 K で溶体化した場合の方が、析出密度が低くなることが明らかである。

各圧延材を 773 K で溶体化し、473 K で 9 ks 時効した

後の TEM 組織例を低倍率で Fig. 5 に示した。Bottom 材では、 β' が比較的均一に分布するが、Middle 材の場合は転位ループが多く見られ、 β' はほとんど認められない。次に短時間 (10 s) 時効組織を調べたが、Middle 材では Fig. 5 に比べ転位ループの寸法・密度が微細・高密になるのみで、大きな変化がなかった。そこで Fig. 6 には、Bottom 材の結果のみを示した。転位ループを生じないのは長時間時効の場合と同様であるが、細長い β' の端部に三角形のものが付帯している (矢印)。この三角形の 2 辺は母相の $\{111\}$ 面に平行で、かつ β' の晶癖面に一致している。しかし β' と無関係に存在する三角形も多数認められる。この三角形は、転位ループを生じない試料に見られること、溶体化温度の上昇と共に密度が増加すること (後述) から一種の二次欠陥と考えられた。

Fig. 7 は Fig. 6 の Bottom 材に対応する組織を、電子線の入射方向を $[100]$ として得た結果であるが、この場合は Fig. 6 で三角形に見えた二次欠陥が $[010]$ および $[001]$ を辺とする正方形となっている。したがってこれらは母相の $\{111\}$ 面で囲まれた四面体状の欠陥である。またこの写真は干渉稿が薄膜端に平行になるように撮影したものであるが、上記欠陥は、黒い干渉稿の境に膜厚の薄い側 (図で左側) で白く、厚い側で黒く現れている。純アルミニウムにおける二次欠陥に関する報文¹⁰⁾によれば、このようなコントラストの変化は欠陥がボイドであることを示すとされる。

Fig. 8 は、普通の金型鋳塊から得られた 1 mm 厚の圧延板の表面部 (表面から約 0.1 mm) および中心部について、Fig. 5 に対応する組織を示したものである。表面部と Bottom 材および中心部と Middle 材とが、それぞれ同様の組織を示しており、TEM レベルの微視組織においても、一方向凝固材の結果は金型鋳造材の結果と対応することが分かる。

Fig. 9 には、圧延した Bottom 材試料を低温の 703 K で溶体化した場合の短時間時効組織を、模式図と共に示したが、高温溶体化の場合 (Fig. 6) に見られた細長い β' はほとんど見られず、代ってボイドに付帯した微少な粒状の β' が見られる (矢印)。そして Fig. 6 に比べボイドの密度は著しく低くなる。図は略したが、773 ~ 673 K の範囲内では溶体化温度の低下と共に、ボイド密度は単調に低下した。

ところで、純アルミニウム¹¹⁾や Al-Cu 合金¹²⁾では、焼入れ前に水素や水蒸気雰囲気中で熱処理することにより、試料中に水素が固溶し、生じる二次欠陥がループからボイドへ変化するといわれている。そこで Bottom 材の 0.2 mm 厚圧延板について溶体化雰囲気の影響を検討した。まず約 0.1 MPa (1 気圧)、703 K の水蒸気気流中

* 電子線回折により 6 ~ 65 ks の時効では、粒内に生じる析出相は β' のみであることを確認した。ここでは、より短時間の時効により生じる析出相も β' とみなした。

Fig. 3 Optical microstructures of three ingot specimens shown in Fig. 1. Homogenized, solution-treated at 773 K for 7.2 ks or 703 K for 11 ks and finally aged at 473 K for 65 ks.

Fig. 4 Structures of the L-ST section of rolled sheets obtained from the ingots of Bottom and Middle. Heat-treated as in Fig. 3.

で溶体化を行い、長時間時効した後の TEM 組織を、アルゴン気流中の溶体化の場合の組織と共に **Fig. 10** に示した。水蒸気気流の場合の方が析出密度が著しく高くなっている。酸素気流中でも溶体化処理を行ったが、アル

Fig. 5 TEM structures of rolled sheets of Bottom and Middle specimens solution-treated at 773 K and aged for 9 ks.

ゴン気流の場合と同様な時効組織が見られ、 β' の析出密度は変化しなかった。さらに真空中 (7×10^{-2} Pa) 溶体化の場合も検討したが、時効後の β' の密度は著しく低くなったものの、同時に Mg 濃度も約 6 % にまで低下し、この Mg 損失の影響を無視できなかった。しかし

Fig. 6 TEM structures of the Bottom specimen corresponding to Fig. 5 but observed at a very early stage of aging (10 s). Foil orientation, $[110]$.

ずれにしても上記結果は、 β' の析出に影響を及ぼすガス不純物は酸素ではなく、水素であることを示している。

本実験では一応溶湯の脱ガス処理を行っているが、Al-Mg 合金では Mg 量の増加と共に溶解時の水素吸収量が増大するといわれている¹³⁾。したがって Bottom 材では凝固時に水素が多量に強制固溶され、かつその水素が溶体化処理後も固溶状態にあるため、ポイドが生じやすくなったのではないかと考えられた。

そこでまず鋳塊各部について水素分析を行い、その結果を **Table 1** に示した。これによると水素量は、Middle 材と Bottom 材においては同等とみなされる。Table

Fig. 7 (a) TEM structure of Bottom specimen corresponding to Fig. 6, but in $[100]$ orientation. (b) Enlargement showing square-shaped defects.

Fig. 8 TEM structures of the surface and central regions of a rolled sheet, obtained from the normally cast ingot, solution-treated at 773 K and aged for 1.8 ks.

(a)

(b)

Fig. 9 (a) TEM structure of rolled sheet of Bottom specimen, solution-treated at 703 K and aged for 10 s. Foil orientation, $[110]$. (b) Schematic representation of the β' and tetrahedral void indicated by an arrow in (a).

Table 1 Hydrogen and magnesium content and density of each ingot part

	H ₂ (cc/100 g)	Density (Mg·m ⁻³)	Mg (%)
Top	7.55	2.52	7.26
Middle	0.14	2.57	8.28
Bottom	0.13	2.59	8.22

1には鋳塊各部の密度も示したが、鋳塊の上部ほど多量のポロシティが見られたこと (Fig. 3 参照) に対応して、上部ほど低密度となる。ポロシティは水素ガスを含むとされている⁹⁾ので、Bottom 材の方が Middle 材よりも多量に水素を強制固溶しているものと考えられた。以上の結果は、Middle 材よりも Bottom 材の方が析出密度が高くなったのは、凝固時に固溶する水素量が多かったためであることを間接的に裏付けている。

Table 1 の密度の値から鋳塊各部のポロシティ内に含まれる水素量を求め、これと水素量の分析値 (総水素量) から、固溶水素量の算出を一応試みた。しかし Bottom 材ではポロシティがほとんど存在しないことになり、Middle, Top 材では、ポロシティ内の水素圧力を 933 K で 2.5 MPa⁹⁾ とすると、合金中の水素量の分析値 (Table 1) よりもポロシティ内の水素量の方が多くなった。これは主に密度の測定精度が低いためと思われたが、いずれにしてもこのような方法で固溶水素量を見積もることは困難である。なお Table 1 には鋳塊各部の Mg の化学分析値を併示したが、Middle 材と Bottom 材においては Mg 濃度に有意差は認められない。

β' の析出と水素の関係をより直接的に確かめる目的で、TEM によるトリチウムオートラジオグラフィを行い、Fig. 11を得た。トリチウムの崩壊により生じたフィラメント状の銀粒子 (A, EDS 分析により確認) に付帯して、 β' (B) が存在することが明らかである。図では分かりにくい、銀粒子が付帯していない β' も多数見られた。これは、試料中の全水素 (¹H と ³H) 量に対する崩壊トリチウム量の割合が、露出時間 4.6 Ms で 1×10^{-7} にしかならないことによる。また矢印 C で例示した円形のもののは試料調製過程で生じたコンタミネーションである。トリチウムオートラジオグラフィの結果の詳細については後報¹⁴⁾で述べる予定である。

H₂O

Ar

Fig. 10 TEM structures of rolled sheet of 0.2 mm thickness, obtained from Bottom specimen, solution-treated under water vapor stream or argon stream, and finally aged for 60 ks.

Fig. 11 Tritium autoradiograph by TEM. The tritiated specimen was homogenized at 703 K for 65 ks, water-quenched and aged for 36 ks. A: silver grains, B: β' -precipitates, C: an example of contaminations. Note the silver grains accompanied by β' .

4. 考 察

本研究により、まず①高濃度 Al-Mg 合金の β' の析出は、時効初期に生じる二次欠陥の種類に大きく影響されること、すなわち β' は、同じ二次欠陥でも、転位ループ上には核生成しないが、新たに見出された四面体形状のポイド上には核生成することが示された。そして②二次欠陥組織は凝固時の冷却速度に大きく影響され、それが速い場合にのみポイド組織となることが分かり、その原因は凝固時に水素が強制固溶されるためではないかと考えられた。以下では便宜上②から先に考察する。

4.1 水素と二次欠陥組織との関係

本研究により、Al-Mg 合金において初めてポイドが見出されたが、すでに純アルミニウム¹¹⁾や Al-Cu 合金¹²⁾などにおいては、水蒸気中での溶体化（焼鈍）を行った場合に、水蒸気が分解して生じた原子状水素が試料内に侵入し、ポイドを安定化させると報告されている。本研究においても、(i)水蒸気気流中での溶体化によりポイド形成が助長され、結果的に析出する β' の密度が高くなった；(ii) Middle 材と比べて、水素量が同等でポロシティが少なかった Bottom 材*において、ポイドが生じやすくなった；(iii)トリチウムオートラジオグラフィにおいて、トリチウムの崩壊によって生じた銀粒子に β' 相が付帯して見られた。以上の3つの事実から、Al-Mg 合金においてもポイド形成に水素が関係しているのは確実である。

二次欠陥の核生成と水素との関係については、これまでの研究結果により、水素と単空孔^{15)~17)}または水素と

微小な空孔集合体（おそらく3次元的集合体、各種二次欠陥の核となる）¹⁸⁾との結合エネルギーがきわめて高いとされていることを考えると、焼入れ中に生じた微小空孔集合体中に水素が含まれ、この集合体がつぶれるのを抑制することにより、ポイドを発達させる¹⁹⁾と考えてよからう。

以上、固溶水素と二次欠陥組織との関係について考察してきたが、注目すべき点は本研究では主に凝固時に固溶した水素が二次欠陥を変えたことにある。ここで、強制固溶された水素が、703 K 以上の温度での均質化・溶体化処理や温間加工によっても、固溶状態を維持できることが問題となるが、これについては一応表面水和酸化膜が水素の試料外への拡散を抑制しているとすれば理解できる。表面水和酸化膜は、水蒸気雰囲気と同様に、焼鈍時に水素の侵入源となるとされている⁹⁾からである。

ところでポイドはこれまで純アルミニウム^{10),11)}、Al-Cu 合金¹²⁾、金¹⁹⁾などですでに観察されているが、多くの場合その形状は{111}面で囲まれた正八面体である。ここで見出されたポイドの形状が正八面体でなく正四面体となったのは興味深い現象であり、今後の基礎的検討課題としたい。

4.2 二次欠陥組織と析出組織との関係

まずループ上に β' が核生成しなかったことについては、Al-Mg 合金では Al-Cu 合金²⁰⁾や Al-Cu-Mg 合金²¹⁾と異なり、最近ではもっぱら中間相 β' がループ^{2),3)}や単独の転位線⁴⁾上には析出しないとする報告がなされているので、問題がなかろう。

これに対してポイドが β' の核生成サイトとなった理由については、まず β' と母相とのミスマッチが大きい²²⁾ため、線欠陥としての転位ループよりも面欠陥としてのポイドの方が、核生成サイトとしてより有効に作用したことが考えられる。また、図は略したが、転位ループは時効温度において急速に成長するのに対して、ポイドの寸法は1s以後ほとんど変化しなかった。このこともポイド上に β' が生成しやすくなることの一因と思われる。

しかし溶体化温度を高くしポイドの密度を高くしても、 β' の析出密度は逆に低下した (Fig. 4)。この理由として、低温溶体化の場合の方が、一定寸法以上のポイドがより多く生じ、 β' はそのような粗大ポイド上に核生成するのではないかとまず考えられた。そこでポイドの寸法分布に及ぼす溶体化温度の影響を調べ、結果を溶体化雰囲気の影響と共に Fig. 12 に示した。なお寸法は $\langle 110 \rangle$ 方向から観察したときの三角形の一辺の長さとして求めた。全ポイド密度を測定した結果、773 K の場合約 $3.5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 、703 K の場合約 $1.7 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ となった。Fig. 12 より高温溶体化の場合の方が、分布は寸法

* Bottom 材において、ポロシティがより少なかったことには、凝固時の冷却速度以外に、圧力が高かった（押し湯の効果が大きい）ことも影響している。

Fig. 12 Effect of solution-treatment temperature and atmosphere on the size distribution of voids. Specimens were aged for 60s and observed in [110] orientation.

の小さい側に大きく移行するものの、ボイドの数は全寸法域において多くなり、最大寸法もほとんど変化せず約20 nmとなっている。したがってボイドが β' の核生成サイトとして作用するか否かは、単にボイドの寸法によって決まるのではないことが分かる。一方、溶体化雰囲気の影響については、Fig. 12には703 Kの場合のみ示したが、これによると、ボイドの最大寸法はいずれの雰囲気の場合も約20 nmであり、また全ボイド密度を測定した結果、密度も雰囲気にはほとんど影響されることが分かった。これに対し寸法分布は水蒸気気流中の溶体化により、寸法のより大きい側に明らかに移動している。

さて、低温の703 Kで溶体化した場合の方が全寸法域においてボイド密度が低いにもかかわらず、析出密度が高くなった原因について再び考える。ここでこの場合に析出する β' の形状が棒状から粒状へと変化したこととあわせて、ボイド内の水素量（水素ガスの圧力）の点から考察してみた。すなわちTable 1に示したBottom材における水素0.13 cc/100 g (3.13原子 ppm) がすべてのボイドに均等に分配されると仮定すれば、時効温度でのボイド内の水素圧力は、溶体化温度773K（空孔がすべてボイド中に含まれるとしてFig. 12から空孔濃度を測定した結果、約 2×10^{-4} ）の場合は約3 MPa (30気圧)であるが、703 K（同じく空孔濃度、約 5×10^{-5} ）の場合は約12 MPa (120気圧)と高くなる。ここでBernoleら²³⁾によれば、 β' の析出は体積膨張を伴うという。こ

のことは一見水素圧力が高くなるほど核生成が困難になることを示すようである。しかし、 β' と母相との整合性を考えると、粒状の方が整合性は低いと判断される。これは、粒界上析出相の場合に、界面が整合または半整合の場合に明瞭な晶癖面が現れ、非整合の場合は半球状になるといわれているからである²⁴⁾。そこで内圧の高い低温溶体化の場合には、この界面にボイド内の水素が原子状態で偏析して系のエネルギーを低下させるのではないかと考えられる。電解チャージ方により導入した水素が整合性の低い界面に偏析する（トラップされる）ことは、トリチウム電顕オートラジオグラフィにより確かめられている²⁾。いまボイドの体積を V_V 、内圧を P 、生成する β' の体積を V_B 、核生成に伴う体積自由エネルギー変化（ひずみを含む）を Δg_V ($\Delta g_V < 0$)、整合界面の面積を A_C 、界面エネルギーを σ_C 、非整合界面の面積を A_I 、界面エネルギーを σ_I 、 β' がボイド上に核生成したときに、非整合界面に水素が偏析することによるボイド内の圧力減少分を ΔP とすれば、核生成に伴う全自由エネルギー変化 ΔG は、

$$\Delta G = \Delta g_V V_B + \sigma_C A_C + \sigma_I A_I - \Delta P V_V \quad (1)$$

となる。簡単のため、界面がすべて整合な場合 (ΔG_C) とすべて非整合な場合 (ΔG_I) とを考え、前者の場合は水素の偏析がなく、後者の場合はあるとすれば、

$$\Delta G_I - \Delta G_C = \sigma_I A_I - \sigma_C A_C - \Delta P V_V \quad (2)$$

となる。一般には $\sigma_I \gg \sigma_C$ と考えられるが、水素の偏析により σ_I が小さくなり σ_C に近い値となれば、(2)式の第三項の寄与、および V_B が一定のとき $A_I < A_C$ となることにより、 $\Delta G_I < \Delta G_C$ となることが理解できる。以上の β' の核生成に関する考えは今後検討すべき点が多数あると思われるが、ここでは取りあえず現在最も妥当と考えられる説として提示したい。

なおFig. 2やFig. 3に示されているように、鋳塊の析出組織にはしばしば多数のPFZが見られ、それらの多くは粒界近傍に生じるPFZと異なり、PFZの中央に不均一析出が見られない。これはその間隔から推測するとデンドライト・セル境界に対応するようであるが、なぜセル境界にPFZを生じるかについては、セル境界の両側の母相の傾角が小さい²²⁾ため、これが過剰空孔のsinkとして作用するものの、 β' の不均一析出サイトとしては作用しないためと思われた。なおこのセル境界は最終凝固部に対応するので、Fig. 3など光顕では検出できないような微小ポロシティを生じ、周囲に水素欠乏領域を形成する可能性もある。

以上本研究により、高濃度Al-Mg合金において凝固時に固溶する水素が、加工・熱処理後の析出組織を大きく変化させることが示されたが、ここで他のアルミニウム合金を考えると、高濃度Al-Mg合金に比べて溶湯へ

の水素の溶解量が少ない合金が多いので、強制固溶水素の影響はあまり問題にはならない可能性が高い。しかし Al-Li 合金は、Al-Mg 合金と同様に水素溶解量が多いといわれるので、詳しく検討の必要があろう。また本合金に知られる高温脆性の現象²⁵⁾は、著者らの以前の研究²⁶⁾により、合金中の酸素に関係することが示唆されたが、これについても水素の可能性を再検討する必要がある。

5. 結 言

高濃度 Al-Mg 合金における中間相 β' の析出について、析出密度が不均一となる現象、二次欠陥組織、ガス不純物などとの関係で詳しく調べ、以下の結果を得た。

(1) 凝固時の冷却速度が速い場合には、二次欠陥としてこれまでに報告のなかった四面体形状の微小ボイドを生じ、このボイドが β' 相の核生成サイトとして作用するために、析出密度が高くなり、これに対して、凝固時の冷却速度が遅い場合には、二次欠陥として転位ループを生じ、転位ループ上には β' 相が核生成しないために、析出密度が著しく低くなることが明らかになった。

(2) 凝固時の冷却速度が速い場合は水素ポロシティを生じず、遅い場合は生じたが、全水素量は両者においてほとんど差が見られなかった。

(3) 二次欠陥組織は溶体化処理雰囲気にも影響され、水蒸気気流中で溶体化することによりボイド生成が助長され、 β' 相の析出密度が増加した。

(4) トリチウムオートラジオグラフィにおいて、トリチウムの崩壊によって生じた銀粒子に β' 相が付帯して見られた。

(5) 上記(2)~(4)の事実、および固溶水素量の増加と共にボイドが生成しやすくなるとした従来の純アルミニウムや Al-Cu 合金における研究結果から、Al-Mg 合金では凝固時に強制固溶される水素量の差によって、(1)で述べた二次欠陥組織や析出組織の変化が生じたと考えられ、この考えに基づくことにより、析出密度が圧延板の表面部と中心部とで大きく異なるという従来より知られていた現象が、無理なく理解できると思われた。

終りに、本研究遂行の契機を与えていただいた東京大学鈴木壽名誉教授に深く感謝致します。また、実験の一部は、東京大学アイソトープ総合センターおよび東京大学生産技術研究所 RI 実験室で行われたものであり、森川尚威名誉教授、野川憲夫氏、斎藤秀雄氏の御協力ならびに御好意に厚く御礼申し上げますと共に、実験に協力された伊井秀樹、古田一人、岡本憲治の3氏に感謝しま

す。そして、本研究の一部は軽金属奨学会の教育研究資金によって行われたことを記し、ここに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) J. D. Embury and R. B. Nicholson: *Acta Met.*, **11** (1963), 347.
- 2) A. Eikun and G. Thomas: *Acta Met.*, **12** (1964), 537.
- 3) 鈴木 壽, 菅野幹宏, 北山 拓: 軽金属, **28** (1978), 292.
- 4) 小宮 幸久, 渡辺勝也: 軽金属, **30** (1980), 271.
- 5) コテロ・ブルノ, 伊藤吾朗, 菅野幹宏: 日本金属学会誌, **53** (1989), 157.
- 6) 飯島嘉明, 平野賢一: 日本金属学会会報, **17** (1978), 233.
- 7) 斎藤英之, 飯島嘉明, 平野 賢一: 軽金属, **36** (1986), 286.
- 8) たとえば, L. M. Foster, A. S. Gillespie, Jr., T. H. Jack and W. W. Hill: *Nucleonics*, **21** (1963), (4), 53.
- 9) 大西 忠一: 軽金属, **39** (1989), 235.
- 10) M. Kiritani, Y. Shimomura and S. Yoshida: *J. Phys. Soc. Jap.*, **19** (1964), 1624.
- 11) 下村 義治, 吉田 錦: 日本金属学会会報, **21** (1982), 505.
- 12) 菅野幹宏, 糸井一博: 軽金属, **36** (1986), 825.
- 13) 渡辺 哲男, 立原 祥弘, 黄 燕消, 小松龍造: 軽金属, **26** (1976), 167.
- 14) B. Cottureau, G. Itoh and M. Kanno: *Mater. Trans. JIM*, 投稿予定.
- 15) E. Hashimoto, K. Ono, Y. Murataki and T. Kino: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, Yamada Science Foundation (University of Tokyo Press, 1982), 496.
- 16) D. S. Larsen and J. K. Nørskov: *J. Phys.*, **F9** (1979), 1955.
- 17) J. P. Burgeat, A. C. Chami and E. Ligeon: *Phys. Lett.*, **58A** (1976), 127.
- 18) A. A. Pisarev: *Sov. At. Energy*, **62** (1987), 131.
- 19) L. M. Clarebrough, P. Humble and M. H. Loretto: *Acta Met.*, **15** (1967), 1007.
- 20) たとえば, 菅野幹宏, 鈴木 壽, 叶野 治: 軽金属, **44** (1980), 1139.
- 21) たとえば, 鈴木 壽, 菅野幹宏, 荒木一郎, 糸井一博: 軽金属, **25** (1975), 467.
- 22) P. N. T. Unwin and R. B. Nicholson: *Acta Met.*, **17** (1969), 1379.
- 23) M. Bernole and R. Graf: *Mém. Sci. Rev. Mét.*, **69** (1972), 123.
- 24) G. A. Chadwick: *Metallography of Phase Transformations*, Butterworths, London, (1972), 187.
- 25) 大塚正久, 堀内 良: 日本金属学会誌, **48** (1984), 688, 1143.
- 26) 伊藤吾朗, 鈴木 壽: 軽金属, **36** (1986), 63.