特集号

研究論文

Mg-Y 合金の時効析出組織

里 達雄*・高橋 功**
手塚 裕康*・神尾 彰彦*

Precipitation structures of Mg-Y alloys

Tatsuo SATO*, Isao TAKAHASHI**
Hiroyasu TEZUKA* and Akihiko KAMIO*

Precipitation process and microstructures of both Mg-5 %Y and Mg-10%Y (in mass%) alloys were investigated using hardness measurement, optical microscopy and transmission electron microscopy. In a Mg-5 %Y alloy hardness increased slightly by about HV 10 with aging time at temperatures between 423 and 523 K. In a Mg-10%Y alloy hardness increased markedly after certain incubation periods from 4340 to 38.7 ks at aging temperatures between 423 and 498 K. The TTT diagram for the precipitation of the β'' phase was determined from the hardness curves of a Mg-10%Y alloy, the nose temperature being 498 K. The hardness increase in a Mg-10%Y alloy at 423 to 498 K was found to be caused by the homogeneous precipitation of the fine coherent metastable β'' phase. The metastable β' and stable β phases precipitated and coarsened in a Mg-10%Y alloy at 523 to 573 K. Both the β'' and β' phases were found to have a base centered orthorhombic (bco) structure. The atom configurations in their unit cells, however, were assumed to be different from each other in the β'' and β' phases because of the existence of weak reflection spots at the forbidden positions.

Keywords: Mg-Y alloy, age hardening, precipitation, TTT diagram, electron microscopy

(Received June 15, 1992)

1. 緒 言

マグネシウムに希土類元素を添加すると耐熱性が向上することが知られている¹⁾。中でもイットリウムは、室温および高温における機械的性質を向上させる合金元素として期待されている²⁾。Mg-Y 二元系合金は共晶系であり、イットリウムのマグネシウムへの最大固溶限は約 12 mass% (840 K) と比較的大きい。そして、溶体化処理温度から焼入れられた過飽和固溶体は相分解を起こし、顕著な時効硬化を示す³⁾。Gradwell⁴⁾は過飽和固溶体の相分解過程を調べ、安定相 β (Mg_{24}Y_3) の析出の前段階に β'' および β' の二つの準安定相が存在することを報告した。すなわち、Mg-10 mass%Y 合金 (以下すべ

て mass% とする) において、473 K での時効では硬化に寄与する微細な β'' 相が析出し、533 K ではほとんど硬化をもたらさない β' 相が析出し、さらに 573 K では β 相が析出するとしている。しかしながら、Gradwell は β'' 相と β' 相は共に一面心斜方晶 (bco) 構造で、両相の格子定数および母相との方位関係はそれぞれ等しいとしており、両相の区別は明確でない。したがって、Mg-Y 合金における析出相の種類を明らかにし、これらの析出相と時効硬化挙動とを結びつけることは組織制御の観点から基礎的に重要である。

本研究では、Mg-5 %Y および Mg-10%Y の二種類の組成の合金を溶解・鋳造し、主として硬さ測定、光学顕微鏡観察および電子顕微鏡観察を行い、Mg-Y 二元

* 東京工業大学工学部金属工学科 (東京都)。Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku, Tokyo)。

** 東京工業大学大学院 (東京都)。Graduate School of Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku, Tokyo)。

合金の時効硬化挙動および析出組織を検討した。

2. 実験方法

99.95% Mg および 99.9% Y を、25% SF₆ + 75% CO₂ ガス雰囲気中で溶解し、Mg-5%Y および Mg-10%Y（公称組成）の二種類の組成の合金を作製した。鋳塊試料を 823 K の Ar 雰囲気炉中で 86.4 ks 均質化処理後、水焼入れし、続いて 423~498 K の温度範囲のシリコンオイルバスおよび 523~573 K の温度範囲の大気炉中にて時効処理を行った。硬さ測定はマイクロビッカース硬度計を用い、結晶粒界をさけて測定した。また、組織観察は光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いて行った。透過型電子顕微鏡用の薄膜試料はジェットポリッシュ法にて作製した。電解液は、エタノール 100 ml、n-ブチルセロソロブ 15 ml、酢酸 3 ml およびチオシアン酸ナトリウム 17.5 g を混合したものを用いた。電解液温度は 273 K とし、電圧 21~22 V で電解研磨した。

3. 実験結果および考察

3.1 鑄造組織および均質化処理

Mg-5%Y および Mg-10%Y 合金の鑄造のまま (As-cast) の組織および Mg-10%Y 合金の均質化・溶体化処理 (823 K, 86.4 ks) 後焼入れした (As-quenched) 組織を Fig. 1(a)~(c) に示す。Fig. 1(a) および (b) にはデンドライト状に発達した α 相と、その間隙に生じた非平衡共晶とが観察される。Mg-5%Y 合金と Mg-10%Y 合金を比較すると、デンドライトの大きさはほぼ同程度で、デンドライト間隙に占める非平衡共晶量は Mg-10%Y 合金の方が多くなっている。Fig. 1(c) は、(b) の試料を 823 K で 86.4 ks 均質化処理したものであり、非平衡共晶がほぼ完全に消失し、試料が均質になっていることがわかる。なお、同一腐食条件では Fig. 1(c) の試料には結晶粒界は観察されなかったが、さらに、腐食時間を長くして粒界を現出させたところ、粒界はほぼ滑らかになっていた。したがって、本研究ではこの条件を試

Fig. 1 Optical micrographs of Mg-Y alloys: (a) as-cast Mg-5 mass%Y alloy, (b) as-cast Mg-10 mass%Y alloy and (c) solution-treated Mg-10 mass%Y alloy at 823 K for 86.4 ks.

料の均質化・溶体化処理条件とした。

3.2 時効析出

3.2.1 硬さ変化

Mg-5%Y 合金の 423~523 K における等温時効曲線を Fig. 2 に示す。いずれの温度でも時間が経つにつれ硬さは増加しているが、その増加量は非常にわずかである。これは、後述のように硬化に寄与する β'' 相の析出量が Mg-5%Y 合金では少ないことに起因する。特に、時効温度が 523 K の場合はほとんど硬化しない。

Fig. 3 は Mg-10%Y 合金の 423~573 K における等温時効曲線を示す。時効初期において、いずれの温度でもわずかに硬化することが認められるが、523~573 K ではこの時効段階の硬化の勾配がやや小さくなっている。

一方、423~498 K では途中段階から急激な硬さの増加が認められる。この硬さの増加は 3.2.2 の項で後述するように組織観察の結果から、微細に析出した β'' 相に起因していることがわかった。この温度範囲、すなわち、423~498 K において時効初期では硬さがほとんど増加せず、途中段階から急激に増加することおよび最高硬さ

Fig. 2 Isothermal aging curves of hardness for a Mg-5 mass%Y alloy aged at temperatures between 423 and 523 K.

Fig. 3 Isothermal aging curves of hardness for a Mg-10 mass%Y alloy aged at temperatures between 423 and 573 K.

に達した後の過時効軟化がきわめてゆっくり進行することから、 β'' 相はある一定の潜伏期を越えると急速に核生成・成長し、ある程度の大きさになったらそれ以降の粗大化はゆっくり進行するものと推測される。時効温度が上がるにつれて最高硬さは減少する傾向にある。このことは温度の増加に伴い析出相の体積率が減少し、また、析出物のサイズそのものも大きくなるためと考えている。

523 K では、100 ks 辺りから硬さが増加し始めるが、その硬化量は423~498 K での時効に比べて著しく小さい。この硬化は β' 相の析出に起因していると考えられる。過去の報告⁴⁾によれば、 β' 相は粗大なため析出硬化には寄与しないとされているが、523 K という温度は β' 相が析出する温度範囲では比較的低い温度であり、析出相の粗大化が遅く、わずかな硬化をもたらしたものと推測できる。

548および573 K では大きな時効硬化は見られない。この温度範囲では β' 相が短時間に粗大化し、また、最終安定相の β 相も粗大に析出したため硬化を示さなかったと思われる。

Fig. 4 は、Mg-10%Y 合金の423~523 K の温度範囲について、時効硬化曲線 (Fig. 3) より求めた析出の TTT 曲線である。潜伏期は、硬さが増加し始める時間を決定し、求めた。低温側の曲線は β'' 相、高温側の曲線は β' 相の析出開始を表す曲線である。 β'' 相の析出のノーズ温度は約498 K に位置している。ここで得られた TTT 曲線は、Rokhlin⁵⁾が電気抵抗測定により求めたものとよく一致している。523 K より高い温度については、時効硬化曲線に硬さ変化がほとんど認められないため潜伏期を求めることはできなかった。したがって、523 K 以上における TTT 曲線を正確に描くには、さらに別の測定手段による潜伏期の決定が必要である。

3.2.2 組織変化

(1) 光顕組織

Fig. 5 は Mg-10%Y 合金を473 K で種々の時間時効したときの光顕組織である。硬化開始前の(a)、最高硬さに達した(b)および最高硬さが維持されている状態である(c)において、組織に大きな変化は見られない。すなわち、硬化に最も寄与している β'' 相は光学顕微鏡では観察できないほどの微細な大きさであると考えられる。硬さがやや低下し始めている(d)では結晶粒界から発生した粒界反応型析出物、すなわち、ノジュールが部分的に観察された。ノジュールは α 相と β 相のラメラ状組織となっている。Fig. 5 のいずれの組織においても、粒内に結晶粒ごとに違った方向に伸びている多数の平行線状のすじ模様が観察される。これらは、後述の電顕組織では明瞭には認められず、たとえば、焼入れ時に導入された転位やその際に活動したすべり面などの欠陥上に生じた溶質濃度の高い領域が、優先的に腐食されたために現れたものと考えられる。

Fig. 6 は Mg-10%Y 合金を523 K で時効したときの光顕組織である。粒内に β' 相と思われる析出物が見られるが、硬化開始直前の(a)ではその量は少ない。また、(c)では、473 K での時効と同様に一部の粒界から発生したノジュールが観察された。(d)は(c)の一部 (矢印)

Fig. 4 TTT diagram of β'' and β' phases for a Mg-10 mass%Y alloy. Incubation time was determined using hardness curves shown in Fig. 3.

Fig. 5 Optical micrographs of a Mg-10 mass%Y alloy aged at 473 K for (a) 86.4 ks, (b) 346 ks, (c) 864 ks and (d) 15000 ks.

Fig. 6 Optical micrographs of a Mg-10 mass%Y alloy aged at 523 K for (a) 86.4 ks, (b) 346 ks, (c), (d) 864 ks. The micrograph (d) shows an enlarged micrograph of (c).

を拡大したものであり、析出物と母相の界面が鋸状で内部は比較的不規則なラメラ状になっているのが観察される。また、粒界近傍にはPFZも観察される。このPFZは、Mizerら³⁾も観察しているようにノジュールが形成される前にすでに存在していた可能性があるが、PFZ形成の詳細は明らかでない。

Fig. 7 は Mg-10%Y 合金を 573 K で時効したときの光顕組織である。(a) には **Fig. 6** と同様な粒内析出物が観察され、(b) では、粒界から発生したノジュールが見られる。このノジュールが発生する時間は、473 K, 523 K での時効に比べ早くなっている。なお、ノジュールの形成量そのものの温度依存性については詳しい検討を行っていない。

(2) 電顕組織

光顕で観察された析出物をさらに詳しく調べるため電顕観察を行った。**Fig. 8** は Mg-5%Y 合金を 473 K で 7.2 ks および 346 ks 時効したときの電顕 (TEM) 組織である。いずれも明視野像および回折パターンにおいて析出物は認められない。これは合金組成が低いためであろう。したがって **Fig. 2** に見られたわずかな硬さの増加

は、電顕で観察しにくいほどのさらに微細な析出物あるいは溶質原子のクラスターが母相中に形成したためと考えられるが、詳細は不明である。**Fig. 9** は Mg-10%Y 合金について焼入れのままおよび 473 K で種々の時間時効したときの TEM 組織を示す。**Fig. 9(a)** の焼入れのままの TEM 組織では明瞭ではないが、回折パターンにお

Fig. 8 Electron micrographs with diffraction patterns of a Mg-5 mass%Y alloy aged at 473 K for (a) 7.2 ks and (b) 346 ks.

Fig. 7 Optical micrographs of a Mg-10 mass%Y alloy aged at 573 K for (a) 86.4 ks and (b) 346 ks.

Fig. 9 Electron micrographs with diffraction patterns of a Mg-10 mass%Y alloy: (a) as-quenched, (b) aged at 473 K for 7.2 ks and (c) aged at 473 K for 346 ks. (d) shows a dark field image of (c), taken with the spot indicated by an arrow A. The spot with an arrow B shows an extra spot at a forbidden position.

いて、母相の回折スポットの間に弱い回折スポットが観察されることから、焼入れ時にある種の規則構造を持ったクラスターが形成されたと推定できる。しかし、詳細な構造は不明である。回折図形にわずかに見られるリング状パターンは格子定数の解析により MgO_2 と同定された。これは試料表面が酸化されたためのものである。473 K で 7.2 ks 時効した Fig. 9(b) は時効曲線では亜時効の状態であり、回折パターンには母相のスポットの間に弱いスポットが見られる。Fig. 9(c) は最高硬さ時の組織である。暗視野像(d)に見られる大きさ約 10 nm 程度の微細な析出物は β'' 相であり、この相が硬化をもたらしている。

β'' 相の回折パターンには結晶構造から計算により求めた回折スポット以外のスポット (矢印 B) が現れている。 β'' 相は bco 構造で格子定数は $a=0.642$ nm, $b=2.242$ nm, $c=0.521$ nm であり⁴⁾、母相と整合で母相との方位関係は $[001]_p//[0001]_M$, $[100]_p//[2110]_M$, $[010]_p//[01\bar{1}0]_M$ 、とする報告がある⁴⁾。得られた回折パターンには、母相のスポットの間に 3 つずつ比較的明るいスポットが見られるが、これらは、この報告から計算で求めたスポットと一致しており、それぞれ 020, 040 などと指数付けされる。このパターンにはさらに、これらのスポットの間に 010, 030 などの非常に弱いスポットが観察される。これらは bco 構造の禁制条件 (h, k 混合) によれば生ずるはずのないものである。このようなスポットが現れた理由として、以下のように考えている。すなわち、理想的な bco 構造だと $[010]^*$ 方向に現れる指数は 020, 040, 060 などであり、単位格子の長さの半分の周期で規則的に配列している。ところが β'' 相は、そのような理想的な bco 構造になっておらず、結晶格子の 000 に存在する原子と $1/2 \ 1/2 \ 0$ に存在する原子の存在確率が

わずかに異なっていて、そのために結晶構造因子が 0 にならず、単位格子の長さで周期が繰り返されるため 010 などが現れたと考えられる。しかしながら、現時点では確証はなく構造についてはさらに検討する必要がある。

Fig. 10(a)(b) は 448 K での時効で現れた β'' 相である。いずれにも 100, 300 など禁制反射の位置にスポットが見られる。この理由は Fig. 9(c) の 010, 030 などと同様である。また、同図(a)には 121 という禁制反射の位置にもスポットが見られる。これは、 β'' 相は (121) 面間隔と (041) 面間隔が等しく、 $[10\bar{1}2]$ 方向には $[121]_p//[10\bar{1}2]_M$, $[041]_p//[10\bar{1}2]_M$ となっている二つの格子が重なっていて、そのために 121 の位置に 041 のスポットが現れたと解釈できる。

Fig. 11 は Mg-10%Y 合金を 523 K で 346 ks 時効したときの組織である。Fig. 11 の回折パターンは、母相の $(\bar{2}110)$ 面および bco 構造の (100) 面を示している。この回折パターンには β'' 相と異なって 010, 030 などの禁制反射の位置にスポットは見られないことから β'' 相とは区

Fig. 10 Electron micrographs of bright and dark field images with diffraction patterns for a Mg-10 mass%Y alloy aged at 448 K for (a) 1210 ks and (b) 2420 ks.

Fig. 11 Electron micrograph with a diffraction pattern for a Mg-10 mass%Y alloy aged at 523 K for 346 ks.

Fig. 12 Electron micrograph with a diffraction pattern for a Mg-10 mass%Y alloy aged at 573 K for 86.4 ks.

別され、析出相は bcc 構造の β' 相であるといえる。 β' 相は $\{01\bar{1}0\}$ 面上に板状に形成されると報告されているが⁴⁾、この写真でも板状の様子が見られ、また母相の $[0001]$ 方向に成長している様子が観察される。したがって、本研究の結果から β'' と β' 相は結晶系および格子定数は同一であるが、禁制反射の現れ方に差異があり、格子点での原子の占有確率に違いがあるものとして区別が可能であることがわかった。

さらに、安定相 β について知るため、Fig. 12 に Mg-10%Y 合金を 573 K で 86.4 ks 時効したときの組織を示す。矢印で示した析出相は β 相で、従来の報告^{6),7)} のとおり bcc 構造を基本とした A12 型構造をもつことが回折パターンから確認された。

4. 結 言

Mg-5%Y および Mg-10%Y の 2 種類の合金を作製し、鑄造組織、時効硬化挙動および析出組織を硬さ測定、光顕および電顕観察により調べた。以下に得られた結果をまとめる。

(1) Mg-5%Y および Mg-10%Y 合金の鑄造組織にはデンドライト状の α 相とその間隙に生じた非平衡共晶とが観察された。非平衡共晶は 823 K, 86.4 ks の均質化処理で消失した。

(2) Mg-5%Y 合金を 423~523 K の温度範囲で時効すると HV で 10 程度のわずかな硬さの増大が認められた。一方、Mg-10%Y 合金を 423~498 K で時効すると一定の潜伏期 (4340~38.7 ks) の後に急速に硬化した。

523 K の時効では 100 ks 時効後にわずかに硬化した。潜伏期 (すなわち硬化開始時間) と時効温度の関係より析出の TTT 曲線を求め、ノーズ温度が 498 K であることを見出した。

(3) Mg-10%Y 合金の 423~498 K における硬化は準安定相の β'' 相の析出に起因することがわかった。また、548 K および 573 K の時効では β' および β 相が析出し、粗大化した。

(4) β'' および β' 相はいずれも一面心斜方晶 (bcc) 構造で格子定数も同一であった。しかしながら、禁制反射の現れ方に差異があり格子点での原子の占有確率が両相では異なるものと考えられた。

参 考 文 献

- 1) 社団法人軽金属協会、マグネシウム委員会：マグネシウム製品設計, 1988.
(Magnesium Products Design by Robert S. Busk).
- 2) Drits M. E., Rokhlin L. L. and Tarytina I. E.: Russian Metallurgy, No. 3 (1983), 101.
- 3) D. Mizer and B. C. Peters: Metall. Trans., 3 (1972), 3262.
- 4) K. Gradwell: Ph. D. Thesis, University of Manchester, 1985.
- 5) Rokhlin, L. L.: Metal Science and Heat Treatment, 3 (1987), 222.
- 6) J. F. Smith, D. M. Bailey, D. B. Novotny and J. E. Davison: Acta Metall., 13 (1965), 889.
- 7) W. B. Pearson: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals, Vol. 2, p. 1071, (Pergamon, 1967).