Ag 添加した Al-Mg-Si 合金における中間相の HRTEM 観察

中村 純也^{1,*1} 松田 健二^{2,*2} 川畑 常真²
里 達雄³ 中村 吉男³ 池野 進²

¹富山大学大学院理工学教育部

²富山大学大学院理工学研究部

³東京工業大学大学院理工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 3 (2011), pp. 179-187

© 2011 The Japan Institute of Metals

HRTEM Observation of Intermediate Precipitates in Al-Mg-Si Alloys Containing Ag

Junya Nakamura^{1,*1}, Kenji Matsuda^{2,*2}, Tokimasa Kawabata², Tatsuo Sato³,
Yoshio Nakamura³ and Susumu Ikeno²

¹Graduate School of Science and Engineering for Education, University of Toyama, Toyama 930-8555

²Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, Toyama 930-8555

³Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-0033

This study uses high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), selected-area electron diffraction (SAED), and energy-dispersive X-ray spectroscopy to identify the crystal structure of a metastable phase in a Ag-added Al-Mg-Si alloy, which we compared with the crystal structure of the β' -phase in Al-Mg-Si alloys without Ag. SAED patterns and HRTEM images of the β' -phase in the Ag-added Al-Mg-Si alloy were similar to those of the β' -phase in the Al-Mg-Si alloy without Ag. However, the lattice spacings were modified by the substitution of Ag into the β' -phase. Analyses of the obtained HRTEM images and SAED patterns revealed that the β' -phase has a more complex crystal lattice that consists of large (0.69 nm) and small (0.24 nm) hexagons. Discrete variational (DV-X α) calculations were applied to the small cluster of the β' -phase. The results indicate that it should be possible to substitute silver in the β' -phase.

(Received September 30, 2010; Accepted December 15, 2010)

Keywords: aluminum-magnesium-silicon alloy, silver addition, precipitation, high resolution transmission electron microscopy, selected area electron diffraction pattern, discrete variational (DV-X α) method

1. 緒 言

時効硬化型 Al 合金である Al-Mg-Si 合金に対する Cu の添加は、時効による硬化を促進し、析出物の数密度を増加させることが知られている¹⁾。また、Q'あるいはQ相といったAlMgSiCu系化合物の析出を伴うことも知られている。例えばChakrabartiらによると、Al-Mg-Si-Cu合金の強化はAl-Mg-Si合金で一般に知られている β'' 相に加え、ラス状のQ'相の影響によると報告している²⁻⁵⁾。また、Caylonらは、6000系Al合金と2000系Al合金の時効析出過程を高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)観察を行って比較し、 β' 相からB'相への遷移をQ'相と対比させて報告した⁶⁻⁸⁾。MassardierらはAl-Mg-Si合金で観察される典型的な β' 相を β'_I 相、Al-Mg-Si-Cu合金で見られるQ'相を β'_{II} として示し $\beta'_I \rightarrow \beta'_{II}$ と $\beta'_{II} \rightarrow \beta$ の遷移を示した⁹⁾。また、MarioaraらはSiによって構成されるネットワークに注目し、Al-Mg-

Si-(Cu)合金に析出するすべての準安定相が結晶構造的に関係があることを示した¹⁰⁾。このようにCuの添加は6000系Al合金の β' 相やQ'相などいわゆる中間相の結晶構造的な遷移に対して影響を与えると考えられる。

一方、PolmearらはAgを数種類のAl合金に添加し、特にMgを含む合金系において393 Kから493 Kの中間温度領域で大きな影響を与えることを示し、Agがこれらの析出物の核生成速度を加速すると報告している。その中でAl-Mg-Si系合金では6061合金の473 K付近の時効でもっとも影響を与え、時効の速度と時効硬化量が上がると報告している¹¹⁾。また、馬場と高島によると、Al-1.0 at% Mg₂Si合金を448 Kで時効した場合、0.1 at%のAg添加は、時効硬化を助長するとしている¹²⁾。前口らは、0.4 mass% Ag添加したAl-1.3 mass% Mg₂Si合金の453 Kでの時効において硬化速度とピーク硬さが増大すると報告しており、その理由として β'' 相が高密・微細化し、その析出量が増加するためであるとしている¹³⁾。

本研究室でもCuあるいはAg添加したAl-1.0 mass% Mg₂Si合金において、引張試験での均一伸びの増加と、時

*1 富山大学大学院生(Graduate Student, University of Toyama)

*2 Corresponding author, E-mail: matsuda@eng.u-toyama.ac.jp

効初期における硬さの増加率が増加すること, また DSC を用いた析出過程に関する報告をしている^{14,15)}. また, 粒界析出物として Cu 添加した Al-Mg-Si 合金に見られる AlMgSiCu₄ 元系化合物である Q' 相あるいは Q 相と類似した AlMgSiAg 系の金属間化合物の存在も見出している¹⁶⁾. このように, Al-Mg-Si 合金に対する Ag の添加は Cu 添加と類似の挙動が報告されているが, 析出物, とくに中間相の結晶構造を詳細に調べた報告はない. 前報において, 著者らは添加された Ag が β' 相中に構成元素として含まれる可能性を指摘した¹⁷⁾. そこで本報告では, Al-Mg-Si 合金の中間相のより詳細な構造を明らかにするために, Al-0.94 mass% Mg₂Si-0.55 mass% Ag 合金を時効したときに母相中に析出する棒状の中間相をさまざまな方向から HRTEM を用いて観察を行い, HRTEM 像と制限視野電子回折 (SAED) 図形から析出物の結晶構造について詳細に調査した結果を報告する.

2. 実験方法

実験に使用した Al-0.94 mass% Mg₂Si-0.55 mass% Ag 合金は, 99.99% Al, 99.9% Mg, Si そして Ag 地金を使用して大気中にて溶製した. 比較のために, Ag を含まない Al-1.0 mass% Mg₂Si 合金も作製した. 以後, 前者を Ag 添加合金, 後者を基合金と称する. 溶製した試料は鑄造組織を取り除くため均質化処理後に熱間圧延し, 冷間圧延にて 0.2 mm の薄板にした. 薄板は機械研磨にて表面を鏡面にした後, 熱処理は 848 K の大気炉で 3.6 ks の溶体化処理後, 氷水中に焼き入れ, そして 523 K の塩浴中で時効処理を施した. 時効した試料は過塩素酸: エタノール = 1 : 9 と, 硝酸: メタノール = 1 : 3 の 2 種類の溶液を用いた電解研磨法によって TEM 観察用の薄膜試料とした. 組織観察は透過型電子顕微鏡トプコン製 EM-002B を加速電圧 120 kV で, 日本電子製 4010T を 400 kV で用いて行った. それぞれの電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型 X 線分光分析器 (EDS) により化学組成分析を行った. SAED 図形のシミュレーション

は Crystal Systems 社の Crystal studio version 8.0 Enterprise を用いて行い, HRTEM シミュレーションはマルチスライス法を用いて行った.

3. 実験結果

Fig. 1(a) に Ag 添加合金を 523 K で 120 ks まで時効した試料の TEM 明視野像を示す. 観察している母相の面方位はアルミニウムの [001] 方向に平行で, 棒状析出物の長手方向が母相の [100] および [010] 方向に平行に配列している. また黒い粒状のコントラストは, 観察方向に対して平行で, 母相の [001] 方向に配列する棒状析出物の長手方向に垂直な断面である. 以下, これを析出物断面と称する. 基本的にはこのような棒状析出物が観察されるのみで, 例えば Al-Ag 合金に見られるような板状 γ' 相などは観察されなかった. Fig. 1(b) は, 各時効時間まで時効した試料を HRTEM 観察して, そこに存在した析出物断面を HRTEM 像における特徴からいくつかのタイプに分類して, 各時効時間において観察された析出物の総数を分母として, それぞれの析出物の数を除して析出物の存在割合として示した結果である. タイプ分けは既報に基づき¹⁸⁾, HRTEM 像中の輝点の配列から, 周期性のみられないランダムタイプの析出物, 平行四辺形タイプの析出物, そして β' 相とした. 図中には●印で示した硬さ変化曲線も併記した. この時効温度では, 時効の初期においてすでに平行四辺形タイプが多く存在していた. 473 K 以下の温度において時効の初期生成物として顕著に観察されるランダムタイプは, この温度では少なく, 時効の進行とともに減少した. 平行四辺形タイプはランダムタイプとは逆に, 時効の進行とともに増加するが, 0.48 ks でピークを迎え, その後減少した. 平行四辺形タイプの析出物が減少する時期とはほぼ同時に, β' 相の存在割合が急激に増加し, 12 ks ではほぼ 100% となった. 本実験においては β' 相に注目するため, β' 相が確実に存在する 120 ks の時効時間に固定して, 以下の実験を行った.

Fig. 2(a) に, 523 K で 120 ks 時効した試料中に存在した

Fig. 1 (a) Bright-field TEM image of Al-1.0 mass% Mg₂Si-0.5 mass% Ag (Ag-added) alloy aged at 523 K for 120 ks. (b) Changes in the relative frequencies for each type of precipitate in the Ag-added alloy aged at 523 K. ●: hardness curve; ○: random; ◇: parallelogram type; □: β' phase.

Fig. 2 Transmission electron micrographs: (a) high-resolution image and (b) SAED pattern of a rod section of Ag-added alloy aged at 523 K for 120 ks, (c) high-resolution image of the base alloy aged at 523 K for 12 ks, (d) magnified image of square in (a), (e) FFT power spectrum obtained from (a), and (f) magnified image from square in (c).

析出物断面より得られた HRTEM 像の一例を示す。析出物断面の形状は楕円形をしており、長径は母相の[010]方向に伸びていた。析出物の内部には一辺の間隔が約 0.69 nm の正六角形の輝点の配列が観察され、これは Ag を含まない基合金において観察される β' 相と類似した特徴であった。Fig. 2(b) に析出物断面より得られた SAED 図形を示す。この SAED 図形中には、Al 母相からの正方形の配列を示す回折斑点と析出物からの正六角形の配列を示す回折斑点が同時に現れている。また、Fig. 2(b) の図中に示した d_1 , d_2 に相当する 000 透過斑点とその最近接の回折斑点、および第二近接の回折斑点との距離から計算された面間隔 d_1 と d_2 はそれぞれ 0.59 nm と 0.34 nm であった。これらの面間隔は析出物の単位胞を $a = 0.69$ nm の六方晶であると仮定すると、それぞれ $\{1\bar{1}00\}$ 面と $\{11\bar{2}0\}$ 面の間隔に対応すると考えられる。著者らのこれまでの研究では、基合金で観察される β' 相は $a = 0.705$ nm, $c = 0.405$ nm の六方晶であると考えており¹⁹⁾、基合金中のそれから得られた $\{1\bar{1}00\}$ 面と $\{11\bar{2}0\}$ 面に相当する SAED 図形上での間隔 d_1 と d_2 は、それぞれ約 0.61 nm と約 0.35 nm であり、今回の Ag 添加合金では、それらの面間隔が小さくなっていることがわかった。前報¹⁷⁾において、 β' 相の結晶格子が Ag 添加合金では小さくなっていることを報告したが、この析出物においても同じであることが確認された。図は省略したが、棒状析出物の長手方向に垂直な側面から得た SEAD 図形の解析結果では、析出物の c 軸は Al 母相の格子定数である $a = 0.405$ nm と同じであることを確認している。Fig. 2(d) は、Fig. 2(a) の HRTEM 像において、四角で囲った部分を拡大した像である。この析出物の内部に見られる輝点配列は、Fig. 2(d) 中に示したよう

に、一辺が約 0.69 nm の大きい正六角形の配列と、一辺が約 0.24 nm の小さな正六角形の配列が見られた。小さい正六角形は、大きい正六角形の各頂点を回転軸として、左回りに約 10° 回転しているように観察された。そこで Ag を含まない基合金に存在する β' 相を 400 kV HRTEM で詳細に観察し直した結果を Fig. 2(c) に示した。Fig. 2(f) は Fig. 2(c) の HRTEM 像中に四角で示した部分を拡大したが、Fig. 2(d) と同様の特徴、つまり基合金に見られる β' 相においても大小の正六角形の回転関係が確認できた。従ってこのような HRTEM 像における特徴は Ag 添加によって現れたものではなく β' 相が本質的に持っている構造であると考えられる。Fig. 2(e) に Fig. 2(d) の HRTEM 像を高速フーリエ変換して得られたパワースペクトル像を示す。このパワースペクトル像には、中心のスポットから a と b で示した最近接と第二近接のスポットに比べて、c で示した第三近接のスポットが弱くなるという、Fig. 2(b) に示した実際の SAED 図形と同様の特徴が見られた。

Fig. 3 には、同じ時効条件の試料中に存在し、Fig. 2(b) と同じ SAED 図形を示した β' 相の析出物断面より得られた HRTEM 像とそれらから得られたパワースペクトル像を示す。それぞれの一部を拡大した Fig. 3(e)~(h) では、輝点配列に異なるコントラストが観察され、さらにそれらから得られたパワースペクトル像も、Fig. 3(i)~(l) に示したように、得られたスポットの強度にも差が見られた。一般に HRTEM 像における格子縞のコントラストは、撮影時の試料厚さやフォーカス条件の違いから変化することが知られている²⁰⁾。そこで SEAD 図形と同じ強度を示すパワースペクトル像の得られる HRTEM 像を用いることで、統一した撮

Fig. 3 (a)–(d) HRTEM images of rod sections of all the β' phases. (e)–(h) enlarged images of precipitate in (a)–(d), and (i)–(l) FFT power spectra from all the HRTEM images.

影条件での結晶格子の検討ができると考え、Fig. 2(c)を以後の検討に使用することにした。

Fig. 4(a)には β' 相より得られたEDS分析の結果を示す。プロファイル中に見られるAlのピークは析出物周囲のAl母相の影響によるものと考えられたので、Al母相の影響を除外するために、EDS分析結果におけるAl母相の濃度を0に外挿するCliff-Lorimer法²¹⁾によりMg, SiおよびAgの濃度を求めた。その結果を時効時間に対してプロットしたものをFig. 4(b)に示す。時効時間が長くなるにつれて β' 相の化学組成は、49.7 at% Mg, 34.5 at% Siそして15.8 at% Alと、約Mg : Si : Ag = 3 : 2 : 1に近い値に収束するようであり、 β' 相にAgが含まれると考えられた。

4. 考 察

β' 相の結晶構造について、著者らはFig. 5(a)に示したようなモデルを以前に提案した¹⁹⁾。前報においてはJacobsの報告²²⁾を基本にしてできるだけ単純な最密六方晶を用いて考察した。白球がMg, 黒球がSi原子を示しており、一辺が0.705 nmの大きい正六角形格子と、黒球で作られる一辺が0.407 nmの正六角形が同一結晶面上に存在し、その他の白球は c 軸方向に1/2ずれている。さらにこの格子を2次元投影すると、白球と黒球により一辺が0.235 nmの正六角形副格子も形成されることが分かる。そこで、この格子を β'

Fig. 4 EDS analysis results for the β' phase. (a) EDS spectrum and (b) quantitative analysis by Cliff-Lorimer method²¹⁾.

Fig. 5 Crystal structure of β' phase. (a) Crystal structure reported in a previous study¹⁹⁾. (b) Modified crystal structure based on Fig. 2(c). (c) Arrangement of small hexagons in (b).

相の基本的結晶構造として、Fig. 2 (d) と (f) に示した HRTEM 像の輝点配列中に見られた大きい正六角形格子とその内側に見られた正六角形副格子の配列の関係に注目した。まず、Mg と Si のみで構成される β' 相の結晶構造を用いて、Fig. 5(a)を基準として、変化させる正六角形副格子の大きさ(a')と、大きい正六角形格子の頂点を回転軸とした正六角形副格子の回転角 θ を Fig. 5(b)に示した。 θ については、 $0^\circ \sim 30^\circ$ まで 5° 刻みで変化させても、後の SAED 図形のシミュレーションにおいて実験結果に一致する結果は得られなかったので、本報では 10° 一定と仮定した。 a' においては $a' = 0.95a \sim 1.10a$ まで 0.05 ずつ変化させたシミュレーションを行い、その結果から 0000 斑点に対する第三近接の $2\bar{2}00$ 斑点が弱くなるという実際の SAED 図形と同じ傾向が見られた $a' = 1.05a$ を使用することにした。次に構成元素として Mg, Si および Ag の単位胞中での位置を指定するために、この結晶構造中の原子に Fig. 5(c)に示したように 1 から 6 の番号をつけ、それぞれの位置での原子の占有率を変化させた。なお、Fig. 5(c)中の 1~6 は、Fig. 5(b)において 1~6 と番号をつけた二次元平面上での正六角形に対応する。単位胞内での原子位置とそれぞれの位置での原子の占有率の条件を組み合わせ Table 1 に示したように、model 1 ~5 を作った。model 1 は Ag を含まないタイプ、そして

	Occupancy of atomic positions					
	1	2	3	4	5	6
model 1	1 Si	1 Si	1 Mg	1 Mg	1 Mg	1 Mg
model 2	1 Si	1 Si	1 Ag	1 Mg	1 Mg	1 Mg
model 3	1 Si	1 Si	1 Mg	0.333 Ag 0.667 Mg	0.333 Ag 0.667 Mg	0.333 Ag 0.667 Mg
model 4	1 Si	1 Si	0.75 Ag 0.25 Mg	0.75 Ag 0.25 Mg	0.75 Ag 0.25 Mg	0.75 Ag 0.25 Mg
model 5	1 Si	1 Si	0.5 Ag 0.5 Mg	0.875 Ag 0.125 Mg	0.875 Ag 0.125 Mg	0.875 Ag 0.125 Mg

model 2~5 は Ag を含むタイプである。Fig. 6 に model 1~5 を用いて、 $[0001]$ 、 $[11\bar{2}0]$ そして $[1\bar{1}00]$ 方向に対する SAED 図形のシミュレーションを行った結果を示す。model 1 は Ag を含まず、化学組成は先の EDS 分析結果より、 $(\text{Mg} + \text{Ag}) : \text{Si} = 2 : 1$ として考えた。基底面の Mg(3 番)を Ag と置換したものを model 2、中間面の Mg(4~6 番)を Ag : Mg 比を 1 : 2 で置換したものを model 3、すべての Mg(3~6 番)を、Ag : Mg 比を 1 : 3 で置換したものを model 4 とした。さらに Ag を基底面と中間面の両方に等分に入るように、基底面の 1 個の原子(3 番)は、 0.5Ag と

Fig. 6 Summary of simulated SAED patterns using the crystal structure in Fig. (b). The zone axis for (a)–(f) was $[0001]_{\beta'}$, for (g)–(l) was $[11\bar{2}0]_{\beta'}$, and for (m)–(r) was $[1\bar{1}00]_{\beta'}$. (a), (g), and (m) were obtained using model 1, (b), (h), and (n) using model 2, (c), (i), and (o) using model 3, (d), (j), and (p) using model 4, and (e), (k), and (q) using model 5.

0.5Mg とし、中間面の 3 個の原子(4~6 番)は、1 原子あたり 0.167Ag と 0.833Mg を含むようにしたものを、model 5 とした。Fig. 6(f), (l), (r) に示した実際の SAED 図形からは下記の特徴がみられるので、それらを満たすシミュレーション像が最も実際の SAED 図形と一致することになる。

(1) $[0001]$ 方向に対する SAED 図形においては、第三近接の $2\bar{2}00$ 斑点が弱い。

(2) $[11\bar{2}0]$ 方向に対する SAED 図形においては、 $2\bar{2}00$ 斑点が弱く、かつ 0001 斑点、 $2\bar{2}01$, $3\bar{3}00$ および $4\bar{4}00$ 斑点が強い。

(3) $[1\bar{1}00]$ 方向に対する SAED 図形においては、回折斑点の強度に大きな違いがない。

まず Ag を含まない model 1 の Fig. 6(a)において、図中に矢印で示したように、 0000 斑点に対する第三近接の $2\bar{2}00$ 斑点が弱くなるという実際の SAED 図形と同じ傾向が見られた。他の二つの方位については、とくに $[11\bar{2}0]$ に対する回折図形において、 $2\bar{2}00$ 斑点が弱くなる、Fig. 6(l)の実像との良い一致が得られた。Ag を含むモデルに注目すると、 $[0001]$ 方向に対する SAED 図形では、model 2 の(b)は強度に差がなく、model 3 の(c)では矢印に示した部分の回折斑点のみが非対称に消えており、対称性が崩れて実際の SAED 図形と一致しない。model 4 の(d)では $2\bar{2}00$ 系の回折斑点が完全に消えてしまっている。そして model 5 の(e)では、 $2\bar{2}00$ 斑点が消えず弱い回折として現れており、実際の SAED 図形と一致した。そこで model 5 に注目し、Fig. 6(l)における $[11\bar{2}0]$ 方向から得られた実際の SAED 図形中に白枠で囲った領域と、Fig. 6(k)のシミュレーションした SAED 図形中の黒枠で囲った領域における回折斑点の強度プロファイルを、Fig. 7 にて比較した。Fig. 7(a)に示した

ように、実際の SAED 図形では 0001 斑点と $2\bar{2}01$ が強く、また Fig. 7(b)では $2\bar{2}00$ 斑点が弱く、 $3\bar{3}00$ および $4\bar{4}00$ 斑点が強い。この特徴は、Fig. 7(i)および(j)においてもよく一致していた。したがって、 β' 相の結晶構造としては、Fig. 5(b)に示したように、0.69 nm の単位胞と、その正六角形の頂点を回転軸とした 0.24 nm の副格子を基本として、Mg : Si : Ag 比が 3 : 2 : 1 で、かつ基底面と中間面にはそれぞれ Mg と Ag が 50% ずつ、中間面の 3 個の原子は、1 原子あたり 16.7% の Ag と 83.3% の Mg を含むように原子散乱因子を計算した、model 5 が最も一致すると考えられる。

そこでこの model 5 の妥当性を確認するため、母相の方位から β' 相を観察して得られた HRTEM 像と、model 5 を用いて計算した HRTEM 像のシミュレーション結果を Fig. 8 にて比較した。(a)~(e)が実像、(f)~(j)が model 5 を用いて計算した HRTEM 像のシミュレーション結果、そして (k)~(o)が model 5 を各方位から投影した模式図である。観察方向はそれぞれ棒状析出物の断面方向である $[0001]$ 方向、長手方向に垂直な側面方向である $[1\bar{1}00]$ と $[11\bar{2}0]$ 方向、さらに長手方向に垂直な側面方向と断面方向との間で長手方向に垂直な方向に対して斜め方向となる $[2\bar{2}03]$ と $[11\bar{2}1]$ 方向である。例えば Fig. 8(h)にみられる $\{4\bar{4}00\}$ 面の間隔 0.19 nm と、Fig. 8(i)に観察される $\{3\bar{3}02\}$ 面の間隔 0.14 nm は、Fig. 8(c)と(d)に示した実際の HRTEM 像でもそれぞれ観察されている。以上の結果から、実際に得られた HRTEM 像とシミュレーション像は、推察される投影像とも良い一致を示しており、先の仮定で得られた model 5 は妥当であると考えられた。

さらに β' 相の中に Ag が固溶する構造が妥当であるのかを離散変分所密度近似クラスタ (Discrete Variational (DV-

Fig. 7 Line profiles obtained from SAED patterns and simulations. (a) and (b) obtained for regions 1 and 2 in SAED patterns in Fig. 6(l). (c) and (d) correspond to model 2, (e) and (f) to model 3, (g) and (h) to model 4, and (i) and (j) to model 5. (c), (e), (g), and (i) correspond to region 1 in Fig. 6(l), and (d), (f), (h), and (j) correspond to region 2 in Fig. 6(l). The left column indicates the chemical ratio of Ag and its position.

Fig. 8 HRTEM images of β' -phase obtained for (a) $[0001]$, (b) $[1\bar{1}00]$, (c) $[11\bar{2}0]$, (d) $[2\bar{2}03]$, and (e) $[11\bar{2}1]$ directions of β' -phase. Corresponding simulated images for (f) $[0001]$, (g) $[1\bar{1}00]$, (h) $[11\bar{2}0]$, (i) $[2\bar{2}03]$, and (j) $[11\bar{2}1]$ directions of β' -phase, corresponding to projected images of atomic model for (f) $[0001]$, (g) $[1\bar{1}00]$, (h) $[11\bar{2}0]$, (i) $[2\bar{2}03]$, and (j) $[11\bar{2}1]$ directions of β' -phase.

X α)法を用いて検討した²³⁾. DV-X α における有効共有結合電荷(Bond Overlap population (BOP))の計算に使用したクラスタの模式図を Fig. 9 に示す. Fig. 9(a)は β' 相の $\langle 0001 \rangle$ 投影の模式図であり, Fig. 5(b)に示した SAED 図形の計算に使用した結晶構造モデルから, BOP 計算に使用するための原子間の結合を考慮したクラスタモデルを示している. Fig. 9(a)中に示した M の原子位置は基底面内に存在する Mg 原子の位置であり, この原子を Ag と置換する. 計算に

は Fig. 9(a)中に示したこの M の原子位置を中心として, Fig. 9(b)に示すように Mg, Si そして M(=Mg, Ag)原子の数の和が 19 個となる第 6 近接までの原子を使用した $M_1Mg_{12}Si_6$ クラスタを使用した. なおこのクラスタは, Fig. 9(a)中の実線で示した部分に相当する. 第 1 近接の原子間を実線で, 第 2 近接以降を両矢印のついた実線, 破線または点線で示した. 第 2 近接を太い実線, 第 3 近接を細い実線, 第 4 近接を太い破線, 第 5 近接を二重線, 第 6 近接を

Fig. 9 Cluster model of crystal structure of β' -phase determined by DV-X α calculations.

点線で示している。クラスタの化学組成は、実験で得られた析出物の化学組成の結果に基づく、 $(\text{Mg} + \text{M})/\text{Si}$ 比は 2 になるが、 $\text{Mg}_{12}\text{Si}_6$ クラスタでは $(\text{Mg} + \text{M})/\text{Si}$ 比は 2.2 となる。なお、Fig. 9(c) は原子の位置関係を示すために Fig. 9(b) を手前に 20° 傾けた図である。Fig. 9(b) と (c) において、図中の 1~19 の数字は、クラスタ中の原子を示している。1~6, 7~13, 14~19 がそれぞれ同じ結晶面上に存在する原子位置である。今 13 番の中心原子 M に対して、第 1 近接は 13 番の原子と 2 番または 15 番、13 番の原子と 6 番または 19 番、そして 13 番の原子と 4 番または 17 番の 6 つの組合せであり、その原子間距離は 0.31 nm である。同様に第 2 近接、第 3 近接についてまとめたものを Table 2 に示した。Fig. 9(b) から明らかなように、このクラスタを $[0001]$ 方向から二次元投影すると、13 番、2 番(または 15 番)、7 番、1 番(または 14 番)、12 番、6 番(または 19 番)の原子のつながりで示される正六角形と、13 番、6 番(または 19 番)、11 番、5 番(または 18 番)、10 番、そして 4 番(または 17 番)、さらに 13 番、4 番(または 17 番)、9 番、3 番(または 16 番)、8 番、2 番(または 15 番)で示される 2 つの歪んだ六角形が組み合わさった形態として示されている。ここで著者らが仮定している β' 相の結晶構造において、7~13 番が基底面、1~6 番と 14~19 番が中間面に存在し、Ag との置換を考えない場合、1~6 番と 14~19 番は Mg で、7~12 番は Si となる。BOP の結果はそれぞれ M-Si, M-Mg および Mg-Si の結合に対する平均の BOP を Table 3 に示した。どの結合の BOP の値にも大きな変化は見られず、Mg を Ag と置換しても共有結合の程度はほぼ同じになることを示唆していると考えられた。また、以前著者らのグループが行った fcc-Al の最小単位である正四面体クラスタを用いた計算では、Mg と Ag が Mg, Al あるいは Si との結合において類似の BOP 値を示すという結果を得ており、今回の計算結果と一致した²⁴⁾。したがって、Fig. 6 と Fig. 7 で示した SAED 図形のシミュレーションにおいて、各 Mg 原子に対して異なる占有割合で Ag を置換する方法は妥当であると考えられた。

また、Ag 添加した本系合金における析出物の微細化に関する報告、DSC 測定での GP ゾーンあるいはクラスタに対する Ag の関与に関する報告¹⁴⁾ を考え合わせると、中間相に Ag が構成原子として含まれる、あるいは固溶しているということは、合理的であると考えられる。さらに Cu 添加した本系合金と同様の Q' あるいは Q 相のような析出が母相中で

Table 2 Interatomic spacings of first to sixth nearest neighbor atoms in Fig. 9 (b).

Near atoms	Atomic spacing	Atoms pair
1st	0.31	13-(2, 15), 13-(6, 19), 13-(4, 17)
2nd	0.33	13-10, 13-11
3rd	0.41	13-12, 13-7
4th	0.46	13-8, 13-9
5th	0.5	13-(3, 16), 13-(5, 18)
6th	0.51	13-(1, 14)

Table 3 BOP calculation results using the cluster in Fig. 9 (c). Substitutional atoms (M) represent the atom labeled 13 (M) in Fig. 9 (c).

		Substitutional atoms	
		Mg	Ag
	Bonding		
	M-Si	0.140	0.133
	M-Mg	0.201	0.212
	Mg-Si	0.246	0.235

起こるか否かについては、本研究では明らかにできなかった。しかし、既報にて結晶粒界上には Q 相と同様の結晶格子を持つ析出物を確認していることから、今後詳細に調べて検討する必要がある。

5. 結 言

523 K で時効した Al-0.94 mass% Mg₂Si-0.55 mass% Ag 合金に析出する β' 相を HRTEM 観察し、添加した Ag の結晶構造に及ぼす影響について調べた。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

(1) Ag 添加合金を 523 K において 120 ks まで時効した結果では、Ag を添加していない基合金に見られる典型的な Al 母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って伸びる棒状の β' 相が観察された。Cu 添加とは異なり析出した第二相はほぼ β' 相であり、今回の観察では Q-AlMgSiCu₄ 元系化合物に対応する AlMgSiAg₄ 元系化合物は母相中の析出組織には観察されなかった。

(2) Ag 添加合金で観察された β' 相より得られた EDS 分析の結果では Mg, Si, および Ag が検出された。また、観察された β' 相の格子定数の a 軸は基合金に見られるそれと

比較して小さくなっていた。

(3) β' 相から得られた HRTEM 像中には 1 辺が 0.69 nm の大きい六角形とそれに対して 10° 傾いた 0.24 nm の小さな六角形を持つ輝点配列が見られた。これは Ag を含まない合金中の β' 相にも共通にみられる特徴であった。

(4) Ag を含む合金中の β' 相の結晶格子として、結晶構造の中に見られる一辺が 0.235 nm の六角形を基準として 10° 回転させ、さらにその間隔を 105% に広げた 0.24 nm の構造モデルを用いることで、実際の SAED 図形とシミュレーション結果とに良い一致が見られた。さらに β' 相の結晶構造中の Ag の位置としては、基底面と中間面に 50% ずつ、そして中間面の 3 個の原子は 1 原子あたり 16.7% の Ag と 83.3% の Mg を含むように原子散乱因子を計算した構造を用いると、実際に得られた SAED 図形および HRTEM 像と、それらのシミュレーション結果でよい一致が見られた。

(5) EDS 分析、測定された析出物の格子定数、DV- $X\alpha$ を用いた BOP の計算から中間相に Ag が構成原子として含まれる、あるいは固溶している可能性が示唆された。

本研究の一部は富山大学ベンチャービジネスラボラトリー 2007-2009 プロジェクト研究として行われた。合金の化学組成分析にご協力いただいた新日軽株式会社北陸製造所技術課の皆様に謝意を表する。

文 献

- 1) K. Obori: *Structures and Properties on Aluminum Alloys*, (Japan Institute of Light Metals, 1991) pp. 278-295.
- 2) D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin: *Prog. Mater. Sci.* **49** (2004) 389-410.
- 3) S. D. Dumolt, D. E. Laughlin and J. C. Williams: *Scr. Metall.* **18** (1984) 1347.
- 4) D. J. Chakrabarti, B.-K. Cheong and D. E. Laughlin: *Automotive Alloys II*, (TMS, 1998) pp. 27-44.
- 5) D. E. Laughlin, W. F. Miao, L. M. Karabin and D. J. Chakrabarti: *Automotive Alloys II*, (TMS, 1998) pp. 63-79.
- 6) C. Cayron, L. Sagalowicz, O. Beffort and P. A. Buffat: *Philos. Mag. A* **79** (1999) 2833-2851.
- 7) C. Cayron, P. A. Buffat, O. Beffort and S. Long: *J. Mater. Sci.* **34** (1999) 905-915.
- 8) C. Cayron and P. A. Buffat: *Acta Mater.* **48** (2000) 2639-2653.
- 9) V. Massardier, T. Epicier and P. Merle: *Acta Mater.* **48** (2000) 2911-2924.
- 10) C. D. Marioara, S. J. Andersen, A. Birkeland and R. Holmestad: *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 4962-4971.
- 11) J. Polmear: *Trans. Metall. AIME* **230** (1964) 1331-1339.
- 12) Y. Baba and A. Takashima: *Technical Reports of Sumitomo Light Metals* **10** (1969) 1-11.
- 13) T. Maeguchi, K. Yamada and T. Sato: *J. Japan Inst. Metals* **66** (2002) 127-130.
- 14) A. Gager, K. Matsuda, A. Ali, Y. Zou and S. Ikeno: *Mater. Sci. Technol.* **20** (2004) 1627-1631.
- 15) K. Matsuda, Y. Sakaguchi, Y. Miyata, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: *J. Mater. Sci.* **35** (2000) 179-189.
- 16) K. Matsuda, S. Ikeno, T. Sato and Y. Uetani: *Scr. Mater.* **55** (2006) 127-129.
- 17) J. Nakamura, K. Matsuda, T. Kawabata, T. Sato, Y. Nakamura and S. Ikeno: *Mater. Trans.* **51** (2010) 310-316.
- 18) K. Matsuda, H. Gamada, K. Fujii, T. Yoshida, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: *J. JILM* **47** (1997) 493-499.
- 19) K. Matsuda, S. Tada and S. Ikeno: *J. Japan Inst. Metals* **57** (1993) 1107-1113.
- 20) D. Shindo and K. Hiraga: *High Resolution Transmission Microscopy for Materials Analysis*, 1st ed., (Sankyo Shuppan, Tokyo, 1996) pp. 19-40.
- 21) G. Cliff and G. W. Lorimer: *J. Microscopy* **103** (1975) 203.
- 22) M. H. Jacobs: *J. Inst. Metals* **90** (1961-62) 57.
- 23) H. Adachi, Y. Owada, I. Tanaka, H. Nakamatsu and M. Mizuno: *Introduction of DV- $X\alpha$ Method*, 3rd ed., (Sankyo Shuppan, Tokyo, 2001).
- 24) K. Matsuda, S. Ikeno, T. Sato and Y. Uetani: *Scr. Mater.* **55** (2006) 127-129.