Mg-Ag 合金の焼戻時効過程に現われる析出相の 挙動に関する X 線的研究*

長 島 晋 一**

Shin'ichi Nagashima: An X-Ray Study on the Structural Aging Characteristics of Magnesium-Rich Magnesium-Silver Alloys. An X-ray study has been made of the structures formed during the aging of Mg-12 wt% Ag, with the following results: G.P.[1] is formed by room temperature aging for a long time (more than 600 days), and it disperses at the aging temperature higher than 60°C, while, G.P. [2] is formed by aging at room temperature, 60°C, and 100°C, and this may have some effect on the formation of the following precipitates. At the aging temperature higher than 150°, the intermediate state, γ' phase, is firstly formed, followed by the precipitation of a stable γ phase. With the prolonged aging, the γ' phase vanishes and yet the γ phase grows continually. The early precipitates of γ' phase are considered to be platelike and parallel to (0001) as well as to {11 $\bar{2}$ 0} planes of the matrix.

(Received April 11, 1959)

I. 緒 言

Mg-Ag 合金の時効析出に伴う諸性質の変化の様相は第1報⁽¹⁾に述べた通りであるが、本報においては安定析出相の出現を見るまでの析出相の挙動をX線的に追求した。すでに述べたように最密六方晶の固溶体からの析出機構に関する研究は少いので、立方晶金属の場合と比較して析出過程に如何なる相違があるかを確かめることは興味ある問題であり、また効析出の一般の問題を考える場合の重要な資料を得ることにもなる。本合金における溶質原子 Ag は溶媒原子 Mg より約 10% 小さく従来の知識からは Al-Cu 合金における G.P.[1]⁽²⁾ と同様の zone が生ずることが予想されるが、既報の如く実際にその存在が確認され⁽³⁾、なお別な型の G.P. zone すなわち溶質原子が規則配列したもの (G.P.[2]) が存在することも明らかになった⁽⁴⁾。本報では前報に引きつづき、合金単結晶を用いX線的にこれらの G.P. zone 相互間の関係、ならびに中間相の存在とその挙動など Mg-Ag 合金の析出過程における結晶構造の変化などを明らかにした。

II. 実験方法

実験に用いた単結晶試料は前2報⁽³⁾⁽⁴⁾に用いたものと同じく 12.6% Ag を含み、再結晶法によつて作つたものである。ラウエ写真により均一な焼入固溶体であることを確認した後に、各温度に保つた油浴中で焼戻時効を行なつた。X線源も前報と同じく銅ターゲットを用い、主としてラウエ法 (フィルム・試料間距離 $d=40\text{mm}$) および小角散乱法 ($d=100\text{mm}$) によつて固溶体地および析出相の結晶構

造の変化を調べた。

III. 実験結果および考察

実験の結果は下記のようにラウエ写真のみによつても結晶構造の大体の推移を知ることができる。

1. 焼入状態

焼入状態のラウエ写真*には原子の熱振動による散漫散乱が中心点附近に現われるが、これ以外析出に基づく異常散乱は観察されなかつた**。

2. G.P. zone

常温に長時間 (600 日以上) 放置すると固溶体地中には G.P.[1] および G.P.[2] なる2種類の G.P. zone が生ずることは前報に述べた通りであるが、これらが生じているか否かは固溶体地の適当な方位を撰ぶと1枚のラウエ写

Fig.1 Illustration of Laue photographs⁽³⁾. Aged at room temperature for 600 days

●: Laue spots of the matrix
fine line: G.P.[1], —: G.P.[2].

** 大阪大学産業科学研究所

* 1958 年 4 月本会東京大会に発表; Mg 基 Mg-Ag 合金の時効に関する X 線的研究 (第 4 報); (ジェフリース賞金応募論文)

(1) 長島: 本誌, 22(1958), 613.

(2) J.M.Silcock, T.J.Heal, H.K.Hardy: J.Inst. Metals, 82(1953-54), 81.

(3) 長島: 本誌, 23(1959), 381.

(4) 長島: 本誌, 23(1959), 460.

* X線源には銅の特性線を含んだ連続X線を用いているが、便宜上単にラウエ写真と称する。以下に述べるものはすべてこの意味に用いる。

** Mg-Pb 合金⁽⁵⁾においては焼入直後すでに溶質原子の凝集に基づくと思われる顕著な散漫散乱がラウエ写真の中心部に現われた。

(5) S.Nagashima, Z.Nishiyama: Memoirs Inst. Sci. Ind. Research, Osaka Univ., 11(1954), 135.

真または小角散乱写真によつて確認することができる。例えば Fig.1 (a), (b) は固溶体地の $(1\bar{1}20)$ および (0001) 面に垂直に X 線を入射せしめた場合の写真† を説明したもので円形の斑点は固溶体地のラウエ斑点を、細長い斑点は G.P.[2] による像を、細線は G.P.[1] による散乱像を示したものであるが、とくに (a) の方位における中心散乱が顕著である。

3. 安定析出相

300° で時効せしめ、安定析出相 (γ') が十分生長した状態のラウエ写真の例を Photo.1 に示した。(a), (b) は Fig.1 と同じくそれぞれ $(1\bar{1}20)$, (0001) 面に垂直に X 線を入射せしめた場合である。この写真を見ると固溶体地による斑点 (Fig.1 における黒い円形の斑点と一致する) ものの外に γ' 相の斑点が多数現われているが、なお非常に対称

Photo.1 Laue photographs showing the precipitation of γ' phase. Aged at 300° for 4 hrs, Cu target.

性が良く、地との間には一定の結晶方位関係が保たれていることがわかる。

4. 中間状態の析出相

Photo.2 は 200° で 2 時間時効したもののラウエ写真で、方位は Fig.1 および Photo.1 の場合と同じである。これらの 3 組の写真を較べてみると Photo.2 には固溶体地の斑点に重なつて新相のラウエ斑点が生じているが、これらと Photo.1 における γ' 相の斑点の分布の模様にはかなり

Photo.2 Laue photographs showing the precipitation of γ' phase. Aged for 2 hrs at 200°, Cu target.

の差があることがわかる。とくに (b) の方位においてその差が明瞭で、Photo.2 (b) の中心点の近くに矢印で示した

Photo.3 Small angle scattering photographs of γ' phase, the sample and its orientations being the same as in photo.2.

新相の斑点群は Photo.1 (b) には見られず、 γ' 相の斑点はそれよりやや外側の数個の同心円上にほぼ連続して生じている。後に述べるように Photo.2 の如き像の生じている試料をさらに長時間時効せしめると、遂には Photo.1 の如き安定相 γ' による回折像が得られるので、Photo.2 は γ' 相の析出前に固溶体地内に生じた中間状態 (γ' 相と名づける) の存在を示すものであると考えられる。 γ' 相は 300° の時効の初期にも見られた。

なお Photo.2 を撮つた同じ試料を用いて (a), (b) と同じ方位の小角散乱写真をとると Photo.3 に示す如き中心線条が見われた。これは板状の γ' 相の極めて微小なものが地の (0001) および $\{11\bar{2}0\}$ 面に平行に生じているためと考えられる。

5. 低温度の焼戻し時効

すでに述べた如く常温に長時間 (600 日以上) 放置すると、G.P.[1] および G.P.[2] による顕著な異常散乱が現われたが、60° 以上の時効によつては G.P.[1] は現われなかつた。例えば 60° で 60 日あるいは 100° で 20 日間以上の時効を行なうと G.P.[2] のみが生じた。Photo.4 は 100° で 25 日間時効した場合のラウエ写真の一例を示したもので、これと Fig.1 (a) および Photo.2 (a) とを比較すると明らかなように G.P.[1] による散乱あるいは γ' 相による斑点は現われず、G.P.[2] の斑点のみが生じている。ただしこれらの

Photo.4 Laue photograph showing the formation of G.P.[2]. Aged at 100° for 25 days, Cu target.

斑点は常温時効で生じたものと較べるとその位置に変化はな

† 元のラウエ写真は文献 (3) を参照のこと。

いが形が変つていて、常温時効によるものは c 軸方向に長く伸びていたが、 60° および 100° の時効によるものは短くなりかつ両端が二股に分れている。中心散乱も矢印で示すように両端が約 40° ひらいた扇をなし、これが zone のどのような外形に対応するものであるかは不明であるが、Photo.3 に現われた γ' 相の微小析出とは明らかに異なつたものである。

一方常温時効により 2 種類の G.P. zone が生じている試料を 100° に加熱すると、Fig.1 に示すようなラウエ像が短時間の時効により Photo.4 と同様の像に変る。このことは 100° の時効によつて G.P.[2] はさらに生長するが、G.P.[1] は短時間に消滅する。すなわち G.P.[1] を形成する Ag 原子はこの温度で地の固溶体中へ再溶解しいわゆる復元を起すことを示すものと考えられる。

6. 高温度の焼戻し時効

やゝ高い温度で時効せしめたラウエ像の変化を Fig.1, Photos.1,2,4 など参照して調べると、 150° では G.P.

Photo.5 Laue photographs showing the precipitation of γ' and γ phases, Aged at 200° for 3 hrs, Cu target.

zone は観測されず、はじめ Photo.6 (c) に見られるような析出相の弱い斑点が数個現われ時間の経過とともにそれらは明瞭になり数も増加して 3 日間の時効で Photo.2 と

効をつづけると Photo.5 に示すような Photo.1 および Photo.2 のラウエ像を重ね合わせた形の像が得られる。これをさらに時効せしめ 25 時間経過すると安定相 γ のみのラウエ像となる。このような変化は 300° の時効の場合にも認められ、 150° 以上の時効によつては G.P. zone は生ぜず $\gamma' \rightarrow \gamma' + \gamma \rightarrow \gamma$ なる過程を経て析出が進行することが明らかである。

一方常温に放置して 2 種類の G.P. zone が生じている試料を 150° で時効せしめると、Photo.6 (a) に示す如く、G.P.[1] の復元により中心線条は短時間に消滅する。G.P.[2] による散漫散乱は次第に模様が変わりその一部に γ' 相の強い斑点が現われるが、G.P.[2] の生じていない場合に較べると、 γ' 相の斑点が現われるまでの時効時間が 150° では十数時間から 15 分ほどに、 200° では 2~3 時間から数分で足りるように析出の進行が早められる。

また 200° で 1 時間時効せしめて後常温に長時間放置するとわずかに生じている γ' 相の斑点とともに弱いながら G.P.[1] および G.P.[2] による散漫散乱が再び観察される。Photo.7(a) および Photo.8(a) はこの状態のラウエ写真および小角回折写真を示したもので、高温度の焼戻し時効により γ' 相がわずかに生じているものでも、これを常温に長時間おくと残りの過飽和の溶質原子は凝集して G.P. zone を形成する。その状態のものを再び 200° に上げて時効をつづけると、Photo.7(b), (c) に示すように γ' 相のラウエ斑点が次第に強く現われるが、その過程は G.P. zone のみが生じているものを焼戻し時効した場合とほぼ同様である。

なお、Photo.7, 8 を見ると、G.P.[1] による斜方向に伸びた中心線条および G.P.[2] による散漫斑点は短時間の時効により消失するが、 c 軸方向に平行な中心線条はなお現われている。しかしこれは G.P.[2] による

Photo.6 Aged at room temperature for 600 days, followed by additional aging at 150° for the time noted in each photograph.

↓ shows G.P.[2], ↓ shows γ' phase, Cu target.

同様に一面に中間析出相 γ' の斑点が見えるようになる。

また 200° では 2 日ほどの時効で Photo.2 に示したごとくまず γ' 相のみのラウエ斑点が現われるが、さらに時

もではなく、前にも述べた如き固溶体地の (0001) 面に平行に生じた微小板状の γ' 相によるものと考えられる。

IV. 結 論

Ag を含む Mg 固溶体からの析出現象を結晶構造の変化に基づいて整理すると次の如くなる。

相 θ' から安定相 θ への変化の模様に似ている。

析出相の現われる速度は一旦 G.P. zone を生じた試料では焼入直後の試料と較べて著しく大である。しかし G.

Photo. 7 Aged at 200° for 1 hr, followed by room temperature aging for 600 days, again aged at 200° for the time noted in each photograph.

Photo. 8 Small angle diffraction photographs of the same specimen as in Photo. 7.

$d=100\text{mm}$, unfiltered Cu radiation.

まず析出相が観測されるのは 150° 以上の時効の場合で、それ以下の温度では固溶体内における溶質原子の拡散は緩慢であるが、なお常温で数百日、60° で 60 日、100° で 20 日以上長時間を経過すれば溶質原子が凝集して G.P. zone を形成する。

G.P. zone には既報の如く 2 種類あつて、板状の G.P. [1] は 60° 以上の温度では短時間に固溶体地の中へ再溶解し、これを常温に放置すれば再び現われる。このように G.P. [1] は比較的低温度で復元するに反して、規則格子を形成している G.P. [2] は 100° までは安定である。

150° 以上の焼戻時効の場合には、前報に述べた如く、顕微鏡組織および X 線粉末写真に析出物が認められる時効時間と硬化が始まる時間とは一致しているが、ラウエ写真および小角散乱写真で調べた結果、これらの初期の析出物は中間状態の γ' 相であり、かつこれは微小な板状で固溶体地の (0001) および $\{11\bar{2}0\}$ 面に平行に生ずると考えられる。

安定相 γ は 200~300° の時効の場合には一旦 γ' 相が生成した後に出現し、時間とともに γ 相の量が増加し γ' 相は減少する。この変化は Al-Cu 合金における中間析出

P. [1] は 60° 以上に加熱すると復元するので析出の進行には直接の関連がなく、G.P. [2] はこれを生じている試料を 150° 以上で焼戻時効する場合のラウエ像の変化の様相からも明らかなように、 γ' 相の生成と密接な関連を持つと考えられる。

2 種類の G.P. zone が存在するものには Al-Cu 合金の例があるが、その場合には G.P. [1], G.P. [2] および中間状態の θ' 相がいずれも固溶体地の立方体面に平行な板状に生ずるので、これらの各状態が独立に生成、成長するものか、あるいは同素変態に似た機構によつて連続的に成長するものかを X 線的に究明する上に困難があつた。しかるに本 Mg-Ag 合金においては両種の G.P. zone による小角散乱像が全く異なつているため、時効の進行に伴う両者の変化の模様を混同するおそれなく観察することができた。その結果は上述の通りで、中間析出相および安定相の出現に至るまで Al-Cu 合金の場合とよく似た経過をたどることがわかつた。

終りに臨み本研究の遂行中終始御指導を賜つた西山善次教授に心からの謝意を表する。なお本研究の費用の一部は文部省科学研究費によつたものである。