マグネシウム-亜鉛合金の析出硬化機構*

美馬 源次郎** 田中 靖三***

Genjiro Mima and Yasuzo Tanaka : The Age-hardening Mechanism of Magnesium-Zinc Alloys. The room-temperature strength of Mg-4 wt% Zn polycrystalline (grain size, about 50 μ) alloys at various aging stages was studied by the tensile test and electron microscopic observation. It was found that this alloy is age-hardened by the following mechanisms.

(1) The yield strength in the early stages of aging (pre- β') is determined by the increase of the energy which is required to make an interface dislocation between particles and the matrix due to the cutting of particles by dislocations.

(2) The yield strength in the middle of aging ($\beta' + \beta$) is determined by the increase in energy of Mg-Zn pairs, which are put out of order by dislocations passing through the particles.

(3) The yield strength in the stage of over-aging is due to the by-pass of dislocations on the basis of Orowan's mechanism.

(4) The work hardening in this alloy is explained by Ashby's theory of secondary slip.

(Received November 17, 1970)

I. 緒 言

マグネシウム-亜鉛合金の時効過程は著者ら^{(1)~(3)}によってすでに明らかにされている。また、いくつかの時効過程のうち準安定相 β' の析出過程がこの合金の強度を支配することも知られている^{(4)~(6)}。しかし、マグネシウム-亜鉛合金の強度を支配する諸因子について十分吟味した上で強化機構が論じられた報告はない。Clark⁽⁴⁾は本合金系の時効硬化は析出物の間を転位がOrowanの機構によってbow-outすることにより決まると報告したが、Chunら⁽⁷⁾はこれを批判し結晶粒界や熱処理の条件を変えることにより、それ以外の機構の可能性を暗示した。また、著者は多結晶マグネシウム-亜鉛合金の時効硬化が析出物の大きさや体積比によっても評価されることを示した⁽⁸⁾。

このような意見の相違は強度因子の吟味が不十分なためである。本合金系の強度を支配する因子としてつぎのようなものがあげられる。結晶構造と変形モード、析出物の種類と整合度、析出物の分布、剛性率の変化、結晶粒界、試験温度など主として降伏強度を支配する因子と加工硬化などがあげられる。本研究ではこれらの諸因子のうち結晶粒界の強度への影響はすでに報告した⁽⁸⁾ため、約50 μ の結晶粒径に統一して扱う。また、試験温度の変化によって変形モードなどが変化するため、本研究では室温近傍の一定温度に限定して吟味する。

したがって、本研究の目的は、結晶粒界と試験温度の影響を一定にし、引張試験と透過電子顕微鏡による観察結果から上述の強度因子を吟味した上でマグネシウム-亜鉛合金の析出硬化機構を明らかにすることにある。

** 大阪大学工学部、現在：関西大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University. Present address : Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

*** 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, Suita)

II. 試料および実験方法

試料は99.98%の純マグネシウムおよび99.99%の純亜鉛を黒鉛ルツボを用いフラックスで覆いながらアルゴン気流中で溶製し、鉄製鑄型に鑄込んだ。得た試料の化学組成はTable 1に示すとおりである。

Table 1 Chemical composition of specimens (wt%)

Alloy	Zn	Si	Fe	Al	Mg
Z 40-1	3.88	0.02	0.001	0.0004	balance
Z 40-2	4.16	0.026	0.007	tr	balance

インゴットは360°Cで2日間均一化焼鈍後約300°Cで熱間鍛造し、熱間圧延(約300°C)を冷間圧延によって、1.5 mm厚さの板材とした。引張り試験片は板材を圧延方向からFig. 1に示すような形状に切り出し、エメリー紙と化学研磨によって表面仕上げした。電子顕微鏡用薄膜はさらに圧延した0.2 mm厚さの板材を用いた。

Fig. 1 The shape and dimension of specimen (mm)

* 1970年4月本会東京大会に一部発表

- (1) 美馬, 田中 : 金属学会誌, **33** (1969), 796.
- (2) Y. Murakami, O. Kawano and H. Tamura : Kyoto Univ., Memoirs of the Faculty of Engng., **24** (1962), 93.
- (3) L. Sturkey and J. B. Clark : J. Inst. Metals, **88** (1959 ~ 60), 77.
- (4) J. B. Clark : Acta Met., **13** (1965), 1281.
- (5) E. O. Hall : J. Inst. Metals, **96** (1968), 21.
- (6) 美馬, 田中 : 金属学会誌, **34** (1970), 209.
- (7) J. S. Chun and J. G. Byrne : Phil. Mag., **20** (1969), 291.
- (8) 美馬, 田中 : 金属学会誌, **35** (1971), 339.

引張試験片の粒度調整は表面研磨後、アルゴン気流中で $360^{\circ}\text{C} \times 48 \text{ hr}$ 焼鈍し約 50μ の結晶粒とした。試料の熱処理は粒度調整後 0°C の氷水の中に焼入れ、 150° または 200°C のシリコン油浴中で時効した。引張試験温度は室温、試験機はインストロンおよび島津 1S-5000 オートグラフを使用し、クロスヘッド速度は 0.5 mm/min であった。

電子顕微鏡観察用の試料は板材に任意の加工度を与えた後 33% ナイタル溶液による化学研磨とグリセリン・ナイタル溶液による電解研磨により薄膜に仕上げた。研磨条件は液温約 -10°C 、電圧約 25 V であった。使用した電子顕微鏡は日本電子 JEM-7 型と日立 HU-11 B で加速電圧は 100 kV であった。

III. 実験結果および考察

1. 強度因子

本研究では前述のように結晶粒界と試験温度は一定にして扱う。その他の強度因子について吟味する。

まず変形モードについて述べる。本合金系のように $c/a \cong 1.6$ の稠密六方格子の金属においては、試験温度にほとんど独立に底面迂りが優先し、他のすべり系はきわめて活動しにくいものである。しかし、多結晶体においてはよく知られている von Mises⁽⁹⁾ の条件を満たすためには、最小五つの迂り系の活動が必要になる。したがって、双晶、結晶粒界剪断、キンクおよび pencil slip のような付加的な変形モードが働く⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。本合金の室温近傍での双晶の発生は、著者⁽¹¹⁾および Chun ら⁽⁷⁾の研究により析出物の存在している状態では著しく阻止されることがわかっており、本考察からは除外できる。結晶粒界剪断は純マグネシウムについて Hauser ら⁽¹²⁾が研究したが、室温においてはあまり大きくなく、Toaz ら⁽¹³⁾によると亜鉛を合金することにより一層少なくなることから除外して考えられる。またキンクは双晶変形や結晶粒界剪断に付随して起こる⁽¹²⁾ことからこの可能性も少ない。最後に pencil slip のように底面迂りと柱面迂りが結合された変形は、既に報告したように結晶粒界近傍のような特殊な応力条件下で観察される⁽⁹⁾。しかし、時効の進行とともにこの pencil slip もこまかい波状迂りになってゆくことから、時効の初期ではかなり重要であるが、時効後期では加工硬化の段階以外それほど起こりやすいとは思われない。したがって、時効がかなり進んだ段階での変形モードは一応底面迂りで代表されることになる。

析出物の種類および整合度については、すでに報告している⁽¹⁾ので簡単にまとめる。マグネシウム-亜鉛合金の析

出物は準安定相 β' と平衡相 β の 2 種類である。準安定相は底面に垂直な棒状で、母相とは半整合と思われる。平衡相は準安定相から変態したものと、底面に板状に析出するものの 2 種類が考えられるが、いずれも母相とは不整合と考えられる。

析出物の大きさと分布は析出合金における重要な強度因子である。まず、準安定相の形状は、すでに報告したように母相底面に垂直な棒状である⁽¹⁾。ところが、強度に対しては母相底面における析出物の断面の形状と大きさが直接的に影響する。Fig. 2 は 150°C で時効した場合の母相底面における析出物の寸法変化を示したものである。各測定点

Fig. 2 The change in precipitate size on the basal plane for aged specimens at 150°C

に示した幅は、時効時間とともに成長するものとそうでないものがあることや、母相底面における析出物の断面の形状に起因するものと思われる。母相底面における析出物の断面の形状は後に示す Photo. 2 のように長方形または楕円と解釈される。このように母相底面における析出物の断面の形状は大きさの異なった長方形または楕円であるが、その寸法自身があまり大きくないため転位に対する抵抗はその断面の形状が円の場合とほとんど同様と考えられる。したがって、母相底面における析出物の断面の大きさは、大小の粒子の平均値で、しかも長方形の長辺と短辺および楕円の長軸と短軸の平均値によって代表することができる。この仮定のもとに析出粒子間隔を評価するならば、母相底面上の析出物と転位とは Fig. 3 の右上部に示す模式図のような関係にあり、Tyson⁽¹⁴⁾の式 $\lambda = d - \frac{\pi}{2}r$ (ここで、 λ は析出物粒子間隔、 d は析出粒子の中心間距離、 r は粒子の平均半径である)を近似させることができる。Fig. 3 は、このようにして求めた母相底面における析出粒子間隔を時効時間に対して示したものである。この析出粒子間隔が Orowan の by-pass 機構を評価するパラメータになる⁽¹⁵⁾。さらに、Orowan の機構以外の機構には析出物の体積比がパラメータになる。Fullman⁽¹⁶⁾によれば、棒状および板状

(9) 諸住, 舟久保 訳: 金属の塑性, 丸善, (1969)。

(10) A.R.Causey and E.Techtsoonian: Met. Trans., **1** (1970), 1177。

(11) 美馬, 田中: 未発表。

(12) F.E.Hauser, P.R.London and J.E.Dorn: Trans. ASM, **47** (1955), 102; *ibid.*, **48** (1956), 986。

(13) M.W.Toaz and E.J.Ripling: J. Metals, **8** (1956), 936。

(14) W.R.Tyson: Acta Met., **11** (1963), 61。

(15) E. Orowan: Symposium on Internal Stress in Metals and Alloys, Inst. Metals, (1948), 451。

(16) R.L.Fullman: J. Metals, (Trans. AIME, vol. 197), **5** (1953), 477。

Fig. 3 The change in interparticle distance with the aging time

析出物の体積比は(1)式のように表わせる.

$$f = S/d^2 \quad (1)$$

$$\begin{cases} \text{棒状析出物に対して} : S = 2\pi r^2 \\ \text{円板状析出物に対して} : S = 2\pi r t \end{cases}$$

ここで, f は析出物の体積比, d は析出物の中心間距離, r は棒状析出物に対して析出粒子の母相底面における平均半径を示し, 板状析出物に対しては母相底面における形状が後の Photo. 2 に示すように, ほぼ円形であるとした場合の平均半径を示す. また, t は板状析出物の厚さを示す. (1)式にもとづけば, 本合金における準安定相 β' (棒状) および平衡相 β (板状) の体積比は, 時効時間に対して Fig. 4 のように変化する. Fig. 4 は準安定相と平衡相の体積比を同時に示したが, 準安定相の体積比がほぼ一定になると, 平衡相の体積比の重みが増す.

Fig. 4 The volume fraction of transition or equilibrium phase for aged specimens at 150°C

過飽和固溶体が分解する過程で剛性率は一般に変化する. 本合金においても応力-歪曲線の立上りから概算すると, 時効時間とともに増加し, 過時効すると再び低下する. また, 温度による剛性率や降伏応力の変化としてつぎのようなことがわかっている⁽¹⁷⁾. $-73^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲で, 時効初期や過時効状態では降伏応力と剛性率の温度依存性はほとんど同一であるが, 過時効状態の低温側と析出状態では降伏応力の温度依存性が剛性率の温度依存性よりも大き

くなる状態が存在する. このことから析出状態で転位が析出物を切断する機構およびクロス・スリップが可能となり, 過時効状態で Orowan の by-pass 機構が可能と考えられる⁽¹⁸⁾.

2. 降伏強度

本合金の析出物の整合度は半整合または不整合であるため, あまり高くなく Mott-Nabarro⁽¹⁹⁾や Gerold⁽²⁰⁾による整合歪による効果はあまり大きくないものと思われる. したがって, 本合金に考えられる降伏機構は, 転位が析出物を切断する機構⁽²¹⁾および Orowan の by-pass 機構⁽¹⁴⁾が中心的なものと思われる. これらの機構を前述したパラメータに照合すると, 析出物の底面における断面が比較的小さいときに切断機構, 析出物の断面寸法が大きい場合に by-pass 機構が適用できるものと思われる.

(1) 転位が析出物を切断する場合

析出物の底面における切れ目が Fig. 3 に示した状態であり, 析出物の一端から転位が一原子間隔だけ切断して通過するために, つぎのようなエネルギー増加が可能である⁽²¹⁾.

(a) 析出物内部に不規則境界をつくることによるエネルギー増加: E_p

(b) 析出物と母相の新たな境界をつくることによるエネルギー増加: E_s

(c) 界面転位によるエネルギー増加: E_i

(d) 析出物と母相のすべり面の違いによる転位対のためのエネルギー: E_D

これらのうち E_D については, 析出相 (*hcp*) と母相との関係で, 析出物の *c* 軸と母相の *a* 軸が平行なことから同一すべり面を選び出すことが可能なため, 転位はジョグや転位対を残さないだろう. したがって除外する. 残る 3 種類のエネルギー増加について実測値を代入しておよその値を求めると, $E_p \approx 10^{-18} \text{ kg}\cdot\text{cm}$, $E_s \approx 10^{-29} \text{ kg}\cdot\text{cm}$, $E_i \approx 10^{-19} \text{ kg}\cdot\text{cm}$ になる. この概算値から判断して大部分は E_p によるものであることがわかる. つぎにそのことを説明する. いま, すべり面上の析出物の平均間隔を λ とすると, 転位が析出物を b だけ通過する際外部応力 τ によってなされる仕事は $\tau b \lambda$ であるから, この仕事は E_p とほぼ釣り合うことになる. 一方, 析出物内部の溶質原子の規則的配列が乱される場合, 単位面積当たり τ_p なるエネルギーをもった境界がつくられる. したがって, 析出物内にある転位の長さ (析出物の幅) を t とすると, 距離 b だけ通過するエネルギー増加 E_p は (2) 式で表わされる⁽²¹⁾.

$$E_p = t b \tau_p \quad (2)$$

(18) 宮崎: 金属学会会報, 8 (1969), 204.

(19) N.F. Mott and F.R.N. Nabarro: Proc. Phys. Soc., 52 (1940), 86.

(20) V. Gerold: Acta Met., 16 (1968), 823.

(21) A. Kelly and R.B. Nicholson: Progress in Materials Science, 10 (1963).

本合金では(2)式と $\tau b^2 \lambda$ が釣り合うことになるから、析出物による降伏応力の増分 τ は(3)式で表わせる。

$$\tau \approx t r_p / b \lambda \quad (3)$$

Fig. 5 は Z 40 合金の 150°C の時効による降伏応力の時効時間による変化を示す。降伏応力の時効による増分($\Delta\sigma = \sigma_H - \sigma_Q$, σ_H : 時効材の降伏強度, σ_Q : はば焼入れ材の降伏強度)を t/λ に対してプロットすると Fig. 6 になる。

Fig. 5 The aging curve of Mg-4% Zn alloy aged at 150°C for yield stress

Fig. 6 Plot of the increment of yield stress against t/λ for Mg-4% Zn alloy aged at 150°C ($t \approx 2r$)

図より $t/\lambda = 0.2 \sim 0.5$ の範囲で直線関係があり(3)式が成立つことを示している。(3)式の理論値を得るために r_p の評価が必要である。準安定相(MgZn')について AB 型の配列を取るとすると、Williamsら⁽²²⁾⁽²³⁾によれば r_p は(4)式で与えられる。

$$r_p = K S^2 \Delta E / a_0^2 N \quad (4)$$

ここで K は定数 $= 1.5 \sim 2.5$, S は規則度 $= 0.7 \sim 1.0$, a_0 は格子定数, N はアボガドロ数, ΔE は規則化エネルギー $= RT_c/2$ (R はガス定数, T_c は規則化温度)である。これらの数値を(4)式に代入すると $r_p = 10 \sim 30 \text{ erg/cm}^2$ となり(3)式に代入して $\tau = 1 \sim 5 \text{ kg/mm}^2$ が得られる。多結晶体であるため Taylor の方向指数を考慮すれば妥当な値である。

一方、 $t/\lambda < 0.2$ の領域は時効過程では pre- β' に対応しており⁽¹⁾, 準安定相とは内部構造が異なる。すなわち、pre- β' の構造は準安定相に比べ Mg-Zn 原子対の数が少ないと考えられるため、転位によって粒子が切られても内部の Zn-Zn 原子対は乱されないことになる。したがって、前述の E_p よりも E_i が支配的となる。 E_i による降伏応力の増分は(5)式で与えられる。

$$\tau = G \Delta b^2 / 2\pi(1-\nu) \cdot \ln R / r_0 \cdot 1/b \lambda \quad (5)$$

ここで、 G は剛性率, Δb は界面転位のバーガースベクトル, ν はポアソン比, R は析出物の幅程度, r_0 は転位芯の大きさ $\approx b$ である。実測値を(5)式に代入すると, $\tau \approx 0.25 \text{ kg/mm}^2$ となり, $\Delta\sigma$ に換算して $\Delta\sigma \approx 1 \text{ kg/mm}^2$ となり Fig. 6 の結果と一致する。

このように、時効初期($t/\lambda < 0.2$)では界面が時効中期($0.2 < t/\lambda < 0.5$)では析出物内部が降伏強度を与えている。 $t/\lambda > 0.5$ の時効後期では(3)式の関係は成立せず、残された by-pass の機構が可能であろう。

(2) by-pass 機構

転位が析出物を変形せずに通過する方法には Orowan の by-pass 機構⁽¹⁵⁾と cross-slip 機構⁽²⁴⁾がある。後者の cross-slip 機構は、本合金の場合(1)で述べた剛性率と降伏応力との関係や粒子直径と粒子間隔との関係および底面と柱面での転位の拡張の難易などを考慮すると、直接的に降伏強度を支配する機構とは考えにくい。したがって、本合金における転位の by-pass は Orowan の機構によるものと思われる。

Orowan による析出物を含む合金の剪断応力 $\tau = 2T/b\lambda$ なる式における粒子間に張り出した転位の線張力 T について、Ashby⁽²⁵⁾および Foreman ら⁽²⁶⁾によってかなり詳しい修正が行なわれ、by-pass による剪断応力を(6)式で表わした。

$$\left. \begin{aligned} \tau_e &= 1/1.18 \cdot 2 A' / b \lambda & (\text{刃状転位}) \\ \tau_s &= 1/1.18 \cdot 1/(1-\nu) \cdot 2 A' / b \lambda & (\text{らせん転位}) \\ A' &= G^2 b / 4\pi \cdot \ln r/b \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ここで、 G は母相の剛性率, b はバーガースベクトル, ν はポアソン比, r は粒子の半径である。(6)式に実測値を代入すると準安定相と平衡相に対し Table 2 のようになる。Table 2 の計算値は(6)式の刃状転位についてのものであるから、らせん転位ではさらに大きな値になる。Table 2 に Taylor の指数を考慮し Fig. 6 と比較すると、理論値の方が実測値を上まわる。この原因として修正された Orowan のモデルにも母相と析出相との剛性率の差が考慮されてお

Table 2 The calculated values of Orowan's stress increment of Mg-4% Zn alloy (kg/mm²)

	aged at 150°C × 350 hr	aged at 150°C × 1200 hr	aged at 200°C × 550 hr
$(\beta' + \beta)$ // c axis	6.1	5.7	0.72
$\beta \perp c$ axis	—	0.24	2.1
total stress increment	6.1	5.9	2.8

(22) R.O. Williams : Acta Met., **5**(1957), 241.

(23) F.C. Nix and W. Shockley : Rev. Mod. Phys., **10** (1938), 1.

(24) M. Ashby : Z. Metallk., **55**(1964), 5.

(25) M.F. Ashby : Office of Naval Research Tec. Rep., No. 515(1966).

らず、本合金ではかなりの差があることから推察して、粒子から受ける back stress は低下するものと思われ⁽²⁴⁾⁽²⁷⁾、実測値に近づく。

3. 加工硬化

析出合金の強度を考える場合、特にそれが多結晶体である場合には降伏の前後ですでに加工硬化がはじまり、この問題を除外して強度は考えられない。

Fig.7 は Z 40 合金における加工硬化曲線である。各時効過程で比較すれば、焼入れ状態と析出前段階ではあまり加工硬化しないが、析出状態では著しく加工硬化することがわかる。しかし、過時効状態ではあまり加工硬化を示さない。

Fig.7 The work hardening curve of Mg-4% Zn alloy

析出物を含む単結晶で析出物の体積比があまり大きくなく、塑性歪が ~2% 以下における加工硬化の理論として Fisher, Hart および Pry の集積転位ループの理論⁽²⁸⁾がある。しかし、本合金は多結晶であることから、Ashby ら⁽²⁹⁾の 2 次り理論を検討する。析出粒子が均一剪断を受けた場合粒子の囲りは 2 次変形によって応力緩和される。その結果 2 次り面にそったすべり転位やプリズマティックループが発生する。本合金では 1 次り面と 2 次り面が直角であることから 2 次りによる転位が有力であろう。この 2 次り転位と 1 次り転位の相互作用により加工硬化する。彼らは加工硬化域での変形応力を (7) 式のように導いた。

$$\tau - \tau_0 = KG_M \sqrt{b f \alpha / 2 r} \quad (7)$$

ここで、 τ は変形応力、 τ_0 は降伏応力、 G_M は母相の剛性率、 b はパーガースベクトル、 f は粒子の体積比、 α はせん断歪、 r は粒子の半径、 K は転位の種類による係数 = 0.2 ~ 0.4 である。

- (26) A.J.K.Foreman and M.J.Makin : Phil.Mag., **14** (1966), 911.
- (27) R.L.Fleischer : Acta Met., **9**(1961), 996.
- (28) J.C.Fisher, E.W.Hart and R.H.Pry : Acta Met., **1**(1953), 336.
- (29) R.Ebeling and M.F.Ashby : Phil.Mag., **13**(1965), 805; *ibid.*, **14**(1966), 1157.

Fig.8 は Z 40 合金の多結晶体に 1, 2, 5, 10% の塑性歪 (剪断歪 = 塑性歪/1.4) を与えたときの変形応力を (7) 式にしたがってプロットしたものである。図において $\sigma - \sigma_0 / G$ 対 $\sqrt{b f \alpha / 2 r}$ はよい直線関係を示していることがわかる。直線の勾配が時効初期 (pre- β') では $K' = 2.6$ 、析出状態 ($\beta' + \beta$) では $K' = 0.9$ である。本合金は多結晶体であるため Taylor の係数を考慮すれば K の理論値である 0.2 ~ 0.4 の範囲にはいる。ただ時効初期と析出状態では加工硬化の様子は異なるが、Ashby の理論がいずれもあてはまるものと思われる。

Fig.8 Correlation of the increment of flow stress due to strain hardening with the predictions of the Ashby's theory for Mg-4% Zn alloy

Photo.1 The electron micrograph of Mg-4% Zn alloy aged at 150°C for 600 hr

Photo.2 The electron micrograph of Mg-4% Zn alloy aged at 200°C for 150 hr

4. 析出合金の変形組織

先に述べた析出硬化機構を裏付けるものとして電子顕微鏡による透過観察の結果を示す。Photo. 1 は Z 40 合金を 150°C で 600 時間時効後数%加工したもので析出物の間を転位が抵抗を受けながら進んでいる様子がわかる。Photo. 2 は Z 40 合金を 200°C で 150 時間時効後数%加工したもので、底面に析出した大きな平衡相の囲りには転位論が観察され、その他の析出物の近傍にはからみ合った転位が観察される。このように時効後期の試料では、転位輪や一次転位と 2 次迂りによると思われる転位とのからみ合いにより、加工硬化するものと思われる。

IV. 結 論

結晶粒度約 50 μ のマグネシウム-4 wt% 亜鉛合金の室温

近傍における強度を引張試験と電子顕微鏡によって研究し、つぎのような機構により析出硬化することが明らかになった。

(1) 時効初期 (pre- β') においては、転位によって切断される新たな析出物の界面に界面転位をつくるためのエネルギー増加により降伏強度が決まる。

(2) 時効中期 ($\beta' + \beta$) においては、析出物内部で Mg-Zn 原子対が切られることによるエネルギー増加によって降伏強度が決まる。

(3) 過時効状態では Orowan の by-pass 機構により降伏強度が決まる。

(4) 本合金の加工硬化は Ashby の 2 次すべり理論によって説明される。