Al-1.0 mass%Mg₂Si 合金における 棒状析出物の結晶構造

松田 健二* 池野 進** 多々 静夫*

*富山大学工学部物質工学科

**富山大学地域共同研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 10 (1993), pp. 1107-1113

Crystal Structure of Rod-shaped Precipitates in Al-1.0 mass%Mg₂Si Alloy

Kenji Matsuda*, Susumu Ikeno** and Shizuo Tada*

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University, Toyama

**Center for Cooperative Research, Toyama University, Toyama

The rod-shaped precipitates in an Al-1.0 mass%Mg₂Si alloy were observed by a transmission electron microscope in order to clarify about their crystal structure.

The micro-beam diffraction (MBD) patterns obtained from the direction parallel to the longitudinal direction of precipitates show that there are rotating relationships between the matrix $\langle 100 \rangle$ direction and the longitudinal directions of the precipitates. The rotating axis is parallel to the longitudinal direction of the precipitates. When the precipitates were observed from the direction normal to their longitudinal direction and parallel to the $\langle 100 \rangle$ or $\langle 310 \rangle$ matrix directions, three kinds of selected area diffraction patterns are obtained. These diffraction patterns are explained by the rotating relationships between the matrix and the precipitates.

Based on the results in this study, the crystal structure of this precipitate is proposed as follows: The crystal system is H.C.P. whose unit cell contains four Mg and two Si atoms (Mg/Si=2.0) and its lattice parameters are $a=0.407$ nm and $c=0.405$ nm. The electron diffraction patterns observed are in agreement with the computer simulated patterns based on the crystal structure of the rod-shaped precipitate.

(Received March 3, 1993)

Keywords: aluminium-magnesium-silicon alloy, age-precipitation, transmission electron microscopy, electron diffraction pattern, rod-shaped precipitates, crystal structure, computer simulation

I. 緒 言

Al-Mg-Si 系合金の時効処理で析出する中間相 β' は、母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びる棒状析出物であるとされている⁽¹⁾⁽²⁾が、その結晶構造は未だに確定されておらず、面心立方晶とする Thomas の報告⁽¹⁾と六方晶であるとする Jacobs の報告⁽²⁾がある。また、この析出物の化学組成は Mg : Si = 2 : 1 という推測がなされている⁽¹⁾が、析出物の元素分析を行った報告⁽³⁾はほとんどない。

著者らは棒状析出物を高分解能透過型電子顕微鏡によって観察し、析出物の長手方向に垂直な横断面が楕円形状をしており、その長径が母相に対して特定の方向に沿って伸びていることを見い出して報告⁽⁴⁾している。また、横断面の方向から得られたマイクロビーム回折図形を解析すると、Jacobs の提唱した格子定数 $a=0.705$ nm, $c=0.405$ nm の六方晶⁽²⁾と一致し、同時に彼の提案した母相との方位関係とも一致した。しかし、析出物の異なる方位からの回折図形を検討していなかったことおよび回折斑点の位置と強度についての検討を行っていないこと

ことから、析出物の結晶構造を明確に決定できなかった。

本研究では、Al-1.0 mass%Mg₂Si 合金の棒状析出物の結晶構造を明らかとするために、棒状析出物の長手方向に対して平行および垂直な方向からの透過型電子顕微鏡観察を行い電子線回折図形を得た。そして、棒状析出物から得られた電子線回折図形を、先の研究で見いだした母相と棒状析出物の方位関係⁽⁴⁾を利用することによって解析し、計算によって得られた回折図形の結果と比較検討を行った。さらに、棒状析出物の元素分析を行い、構成元素の濃度が回折図形におよぼす影響についても検討した。

II. 実験方法

使用した Al-1.0 mass%Mg₂Si 合金は、99.99 mass%アルミニウム、99.9 mass%マグネシウムおよび99.9 mass%シリコン地金インゴットを用いて大気中にて溶解し作製された。得られた鋳塊は熱間および冷間圧延によって0.2 mm厚さの板材とした。この板材を848 K、3.6 ksの溶体化処理後に氷水中に焼入れ、その後時効処理した。時効処理は523 Kの塩浴中で12

る. Fig. 2(b)と(c)は, それぞれ別の析出物から得られた MBD 図形である. どちらも母相の回折斑点の他に, Fig. 2(a)と同じ間隔を持つ六角形の配列を示す斑点の回折図形がみられる. Fig. 2(e)に図示したように Fig. 2(b)の MBD 図形では, 六角形の回折図形が回転し, 母相の[100]方向と析出物の[12 $\bar{1}$ 0]方向が10°の角度を持っている. Fig. 2(c)の MBD 図形では, Fig. 2(f)に示したように, 母相の[100]方向と析出物の[12 $\bar{1}$ 0]方向のなす角度はさらに15°と大きくなっている. 今回観察されたすべての棒状析出物は, 母相の[100]方向と析出物の[12 $\bar{1}$ 0]方向のなす角度が0°, 10±3°そして15°の3種類に大別された. 以後これらをそれぞれ0°タイプ, 中間のタイプおよび15°タイプと称する.

2. 棒状析出物の長手方向に垂直な方向からの観察

Fig. 3(a)に示すような棒状析出物(矢印)から得られた電子線回折図形を Fig. 3(b)に示す. Fig. 3(c)に示したように, 母相の回折斑点(○印)と同時に析出物からの回折斑点(●印)が観察されている. 析出物からの回折斑点は000斑点と母相の020回折斑点の間に2個現れている. Fig. 3(c)に示した間隔 a, b および c と000斑点と母相の020斑点の間隔との比を求めると, それぞれ a=c=0.46, b=0.08 となった. また, 000斑点と母相の002回折斑点の間隔を2等分する位置にも回折斑点の列が現れている. この回折斑点の列と000斑点との距離から計算される面間隔は0.405 nm⁽²⁾である. また, 他の棒状析出物より

Fig. 3 Transmission electron micrographs of the rod-shaped precipitate in an Al-1.0 mass%Mg₂Si alloy aged at 523 K for 12 ks. (a) a bright field image, (b) its selected area diffraction pattern and (c) the schematic illustration of (b).

Fig. 4 (a) and (c) selected area diffraction patterns of the rod-shaped precipitate in an Al-1.0 mass%Mg₂Si alloy aged at 523 K for 12 ks. (b) and (d) their schematic illustrations of (a) and (c), respectively.

得られた回折図形を Fig. 4 に示す. Fig. 4(a) の場合, Fig. 4(b) に示したように, 000 斑点と母相の 002 回折斑点を 2 等分する位置に析出物の回折斑点の列が現れるのは Fig. 3(b) と同じであるが, Fig. 4(b) に示した間隔 a, b, c は Fig. 3(c) と異なり, 000 斑点と母相の 020 回折斑点の間隔をほぼ 3 等分している. さらに, Fig. 4(c) では Fig. 4(d) に示したように, 析出物からの回折斑点が 000 斑点と母相の 002 回折斑点を 2 等分する位置に現れるのは Fig. 3(b) および 4(a) と同じであるが, 間隔 a, b および c が Fig. 3(c) もしくは Fig. 4(b) のいずれとも異なっている. この時は $a=c=0.17$ および $b=0.66$ であった. 本研究で観察した回折斑点の間隔 a, b および c は, いずれも Fig. 3(c), 4(b) および 4(d) に挙げた 3 種類のいずれかに大別された.

N. 考 察

1. 析出物の回折図形

棒状析出物の断面方向からの回折図形は六角形を基本とした網目図形であり, その六角形が母相に対して 000 斑点を中心とした回転関係を持っていた. これは, 棒状析出物が単一の結晶構造を持ち, その長手方向を軸とした回転関係を母相との間に持つことを示している. こうした回転関係は棒状析出物の長手方向に垂直な方向から得られた回折図形にも影響している. すなわち, 析出物が六方晶であるなら, 母相の観察面方位が $[010]$ かもしくは $[100]$ で析出物が 0° タイプの場合を考えると, 析出物は Fig. 2(d) に示したように $[\bar{1}010]$ かもしくは 90° 異なる $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 方向から観察されることになり, それらに対応する 2 種類の回折斑点が現れる. 一方, Fig. 2(e) から分かるように, 中間タイプの析出物では母相の観察方位が $[010]$ であれば, $13\bar{2}0$ 回折斑点が母相の 200 回折斑点の近くに現れることになる. 15° タイプでは, Fig. 2(f) から分かるように, 観察方

向が母相の $[010]$ 方向から若干ずれないと, $13\bar{2}0$ 回折斑点が母相の 200 回折斑点の近くに現れない. 以上のように 3 つのタイプの析出物が存在するので, 観察方位が $\langle 100 \rangle$ の場合, 析出物の長手方向に垂直な方向から得られる制限視野回折斑点としては, $\{1\bar{2}10\}$ 面, $\{1\bar{1}00\}$ 面および $\{13\bar{2}0\}$ 面のそれぞれの間隔に対応する回折斑点が得られると予想される. 実際に得られた Fig. 3(b), Fig. 4(a) および Fig. 4(c) の析出物からの回折斑点から面間隔を算出すると, Fig. 3(c) の $a+b$ の間隔は $\{1\bar{2}10\}$ 面間隔に相当し, Fig. 4(b) の a は $\{1\bar{1}00\}$ 面間隔に, Fig. 4(d) の $a+b$ は $\{13\bar{2}0\}$ 面間隔にそれぞれ相当している. Fig. 3(c) の間隔 a と Fig. 4(d) の間隔 a にある斑点は, 析出物の回折斑点がそれぞれ母相の 020 回折斑点により 2 重回折して生じたものとして説明ができる.

以上のように析出物が母相に対し回転関係を持っているので, 母相の面方位を変えると六方晶として特徴的な回折図形である $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 方向と $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向の回折図形が得られると予想される. すなわち, Fig. 2(e) に示した中間タイプの析出物の場合, 母相の観察方向を $\langle 310 \rangle$ とすると (Fig. 2(e) の一点鎖線方向), 中間タイプでも 0° タイプと同様に $\{1\bar{2}10\}$ および $\{1\bar{1}00\}$ 面の面間隔に相当する間隔を持つ回折図形が得られることになる. これを確認するために, 母相の面方位を $\langle 310 \rangle$ としたときに得られた析出物の典型的な電子線回折図形を Fig. 5 に示した. このとき観察した析出物は, その長手方向と母相の $[001]$ 方向が平行で, かつ, 両者が入射電子線方向に垂直であるものを選んだ. この場合も Fig. 5(a), (b) および (c) のごとく, 大別して 3 種類の回折図形が得られた. Fig. 5(d) に示したように, Fig. 5(a) での間隔 a, b および c はそれぞれ等しく, その間隔より算出される面間隔は約 0.35 nm となり, Jacobs の報告した六方晶で格子定数 $a=0.705 \text{ nm}^{(2)}$ とした場合の $\{1\bar{2}10\}$ 面間隔に相当する. Fig. 5(e) に示した間隔 $a \sim e$ もそれぞれ等しいが, それらより算出される面間隔は約 0.61 nm

Fig. 5 Three kinds of electron diffraction patterns taken from the rod-shaped precipitates. An incident beam direction is normal to the longitudinal direction of the precipitates and is parallel to the $\langle 310 \rangle$ matrix direction.

Fig. 6 Comparison of electron diffraction patterns between Figs. 3, 4 and Fig. 5. Symbol ● indicates the diffraction spots that are in good agreement with each other. Symbol ◇ indicates diffraction spots observed only in Fig. 4. Symbol ○ indicates diffraction spots observed only in Fig. 5.

であり $\{1100\}$ 面の間隔と対応している。さらに Fig. 5(f)では、 $a+b$ の間隔と間隔 c は等しく、これより算出される面間隔は $\{13\bar{2}0\}$ 面の間隔に相当している。ここで得られた3つの面間隔の値は、先の Fig. 3(b), 4(a)および4(c)に示した母相の $\langle 100 \rangle$ 方向での結果と一致している。しかし、Fig. 3(b), 4(a)および4(c)と Fig. 5の回折図形を詳細に比較すると、配列の異なる余分な回折斑点が現れている。母相の $\langle 100 \rangle$ 方向から観察して得られた Fig. 3(b), 4(a)および4(c)の電子線回折図形と母相の $\langle 310 \rangle$ 方向から得られた Fig. 5(a), (b)および(c)を重ね合わせて Fig. 6に示している。図中では母相からの回折斑点を除いている。Fig. 6(a)は Fig. 3(b)と Fig. 5(a), Fig. 6(b)は Fig. 4(a)と Fig. 5(b), Fig. 6(c)は Fig. 4(c)と Fig. 5(c)をそれぞれ重ねている。図中の●印は位置が一致した回折斑点、◇印は位置が一致せず先の $\langle 100 \rangle$ 方向での観察で見られた回折斑点を示し、○印はやはり位置が一致しないが $\langle 310 \rangle$ 観察方向で現れた回折斑点である。Fig. 6(a)および(c)における◇印の斑点は、母相の $\langle 100 \rangle$ 方向の観察で母相との2重回折と説明した回折斑点である。Fig. 6(b)で分かるように、Fig. 5(b)における回折斑点は、Fig. 4(a)の回折斑点と一致している。また、Fig. 6(c)に示した○印の回折斑点は、母相の観察方向を $\langle 310 \rangle$ としたことによる母相と析出物の2重回折と説明できる。したがって、●印で示した回折斑点が析出物からの回折斑点であると思われる。

2. 棒状析出物の結晶構造の検討

Jacobs⁽²⁾は本合金の中間相 β' の結晶構造を、六方晶であると推測しているが、単位胞内でのマグネシウム原子とシリコン原子の位置の決定は行っていない。そこで本実験において得られた回折図形から、この析出物の結晶構造を以下のように、仮定した。結晶系は六方晶系で0001回折斑点が弱いので最密六方晶とする。(単純六方晶で解析すると、構成原子であるMgとSiの数の比率および位置の入れ替わりにかかわらず、0001および000 $\bar{1}$ 回折斑点が強く現れ、実際には弱く観察されることと異なった。)格子定数はJacobsの提唱した $a=0.705$ nm, $c=0.405$ nm⁽²⁾を用い、化学組成はMg:Si=2:1と仮定した。この結晶構造で構造因子を計算して、回折図形を描いたのが Fig. 7である。入射電子線方向は Fig. 7(a)に示したごとく、六方晶の c 軸方向に平行な方向A、柱面に対して垂直な方向B、方向Bから30°傾いた(稜線に対して垂直な)方向C、そしてBからは10.9°、Cからは19.1°傾いた方向Dの4方向であ

Fig. 7 Consideration of a crystal structure of the precipitate. (a) schematic illustration of an assumed crystal structure. This is H.C.P. unit cell containing four Mg atoms and two Si atoms and its lattice parameters are $a=0.705$ nm and $c=0.405$ nm. (b), (c), (d) and (e) are simulated diffraction patterns. The incident beam directions for them are parallel to A, B, C and D on Fig. 7(a), respectively.

り、それぞれの回折図形を Fig. 7(b)から(e)に示している。Fig. 7(b)の $[0001]$ 方向からの回折図形では、0000斑点の最近接の位置に、先に示したMBD図形(Fig. 2(a)参照)よりも細

かい面間隔 1.05 nm に対応する斑点の配列(矢印)が現れている。Fig. 7(c)においても回折強度の弱い斑点があり、これらは Fig. 7(b)に見られた 1.05 nm の面間隔と対応している。このような面間隔は Fig. 6 で検討したどの回折図形にも見られない。Fig. 8(a)は、Fig. 7(a)に示した単位胞の配列を[0001]方向から見たものであるが、図から分かるように規則的に配列しているマグネシウム原子が 1.05 nm の間隔を作りだし、これが計算した回折図形中に実際とは異なる細かな回折斑点の配列を生じた原因と考えられる。そこで、格子は最密六方格子のままで、単位胞の取り方を変えて、Fig. 8(b)に示すように格子定数を $a=0.407$ nm とすれば、マグネシウム原子の配列が 0.61 nm の間隔を作り出すことになると考えた。そうすると 0.61 nm という面間隔が、Fig. 2(a)の MBD 図形における

Fig. 8 Explanation of the plane spacing. (a) spacing of 1.05 nm on H.C.P. with $a=0.705$ nm, $c=0.405$ nm and (b) spacing of 0.61 nm on H.C.P. with $a=0.407$ nm, $c=0.405$ nm.

0000 斑点の最近接の回折斑点として現れ、実際と良く一致する。したがって、この格子定数の方が Jacobs の提唱した $a=0.705$ nm よりも有効であると考えられる。そこで、格子定数を $a=0.407$ nm, $c=0.405$ nm の最密六方晶として構造因子を計算して得られた回折図形を Fig. 9 に示す。Fig. 9(a)に対する入射電子線方向は、析出物の c 軸方向である[0001]方向に平行であり、Fig. 9(b), (c)および(d)に対する入射電子線方向は、Fig. 8(b)中に示した方向 A, B および C にそれぞれ平行である。Fig. 9(b), (c)および(d)のいずれの回折図形も、Fig. 6(a), (b)および(c)の●印で示した回折図形と比較して、回折斑点の配列および相互の斑点の強度の関係が良く似た結果となった。

単位胞中の原子の位置が回折図形に大きな影響を持つと考えられるので、棒状析出物の化学組成を EDS 分析によって求めた。その結果が Fig. 10 である。図は母相の影響を除外するために母相である Al 濃度を横軸に、Mg 濃度と Si 濃度を縦軸にとり、いわゆる外挿法⁽⁶⁾によって整理している。Fig. 10(a)の Mg 濃度では、Al 濃度が 0% となる縦軸との切片の値は 62.7% であるが、(b)から分かるように Si 濃度は 37.3% となり、したがって Mg/Si の値は 1.68 である。そこで先に仮定した結晶構造を用いて、単位胞あたりの Mg/Si の値が 1.68 となるように、単位胞中の Si 原子の数を増やした。すなわち、単位胞中に 4 個存在する Mg 原子 1 個あたりが、0.94 個の Mg 原子と 0.06 個の Si 原子から構成されると仮定した。そして、単位胞中の Mg の原子位置の電子線に対する原子散乱因子を Mg : Si = 0.94 : 0.06 という比率で寄与させて計算した。その結果、Mg と Si の比を 2 : 1 で考えた Fig. 9 とほぼ同じ回折図形が

Fig. 9 Simulated diffraction patterns of H.C.P. unit cell containing four Mg and two Si atoms and its lattice parameters are $a=0.407$ nm, $c=0.405$ nm. (a) incident beam direction parallels [0001], Incident beam directions for electron diffraction patterns of (b), (c) and (d) parallel A, B and C indicated in Fig. 9(b), respectively.

Fig.10 Chemical composition of the rod-shaped precipitates detected by EDS. (a) Mg at.% versus Al at.% and (b) Si at.% versus Al at.%.

得られた。また、本系合金の析出物の組成については Mg₂Si という報告以外に、Lynch ら⁽³⁾が、Mg : Si = 0.44 : 1 という結果を報告している。彼らの結果と本結果とはマグネシウムとシリコンの比率が逆転しており、大きく異なっている。この組成の違いに関してはさらに検討しなければならないが、本結果では回折図形に対する組成の影響は少なかった。すなわち、Fig. 8(b)の結晶構造で Mg 原子と Si 原子を入れ替え、Mg と Si の比を 2 : 1 から 1 : 2 へと逆転させた結晶構造で電子線回折図形を計算したが、Mg 原子と Si 原子の電子線に対する原子散乱因子が類似している⁽⁷⁾ためか、結果はいずれの回折図形も Fig. 9 に示したそれらと類似していた。

V. 結 言

Al-1.0 mass%Mg₂Si 合金を時効処理した時に現れる棒状析出物を透過型電子顕微鏡で観察し、析出物からの電子線回折図形を得てその結晶構造を考察した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

(1) 析出物の長手方向に平行な方向から得られた MBD 図形を解析すると、母相に対して析出物がその長手方向を軸とした回折関係を持っていることが明らかとなった。

(2) 母相の面方位を〈100〉および〈310〉方向にそれぞれ固定したときの、棒状析出物の長手方向に垂直な方向から得た回折図形は、双方ともほぼ 3 種類に大別できた。これらの回折図形は、いずれも析出物の長手方向を軸とした母相との回折関係を考慮すると同一の結晶構造から得られることが分かった。

(3) 棒状析出物の結晶構造を格子定数 $a = 0.407$ nm, $c = 0.405$ nm の最密六方晶で、マグネシウムとシリコンの元素成分比が 2 : 1 と仮定して計算して得た回折図形は、実際に観察して得られた回折図形とほぼ一致した。

(4) 析出物を構成するマグネシウムとシリコンの比率は、EDS 分析によって測定すると Mg/Si = 1.68 となった。この組成を持ち、結晶構造が最密六方晶(格子定数 $a = 0.407$ nm, $c = 0.405$ nm)と仮定して計算して得た回折図形は、Mg/Si = 2 と仮定して得た回折図形とほとんど変化がなかった。

本実験の遂行に当たり御助言をいただいた東京工業大学工学部 里 達雄助教授に深く感謝いたします。高傾角 2 軸傾斜ホルダー装着透過電顕の使用に便宜を計って頂いた富山県工業技術センター 土肥義治氏に感謝します。試料の化学分析をしていただいた新日軽(株)北陸製造所技術課の皆様へ感謝します。本実験に協力された本学大学院生 坂口祐紳君に感謝します。

文 献

- (1) G. Thomas: J. Inst. Metals, **90**(1961-62), 57.
- (2) M. H. Jacobs: Phil. Mag., **26**(1972), 1.
- (3) J. P. Lynch, L. M. Brown and M. H. Jacobs: Acta Metall., **30**(1982), 1389.
- (4) K. Matsuda, S. Tada and S. Ikeno: J. Electr. Micro., **42**(1993), 1.
- (5) 松田健二, 寺崎 稔, 多々静夫, 池野 進: 軽金属, **43**(1993), 127.
- (6) 里 達雄: 軽金属, **42**(1992), 471.
- (7) J. Ibers and W. Hamilton (Eds.): International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press Birmingham, vol. 4, (1974).