

Al-Li 合金における析出粒子の粗大化過程

友清芳二（九大超高压電頭室），松村 晶，沖 憲典（九大総理工），
平松昭史（九大大学院），江口鐵男（福岡大理）

1. 目的：合金における析出現象を相転移のダイナミクスという観点から見ると，一方では析出のごく初期におけ粒子の発生機構と臨界サイズの問題があり，他方では焼鈍時効の後期における析出粒子の粗大化過程の問題に興味を持たれる．後者の問題に関しては，透過電子顕微鏡は個々の粒子の形状や大きさを直接観察しうる利点があり，特に時効に伴う析出粒子のサイズ分布の変化を調べる有力な手段であるばかりでなく，電子線回折のパターンから平均的な粒子の形状や配列に関する情報もうるができる．^(1, 2) 著者らは既にCu-Co合金の析出過程を磁気測定と電頭観察によって調べ，^(3, 4) 球状粒子群の平均半径が焼鈍時間の $\sqrt{1/3}$ 乗に比例して増加すること，その平均値でスケールされた半径の分布は理論⁽⁵⁻⁹⁾が仮定している定常状態に次第に近づくこと，更に析出粒子がマトリクス内に占める体積分率の影響などを示した．

析出粒子のサイズ分布に関する基本的理論と見なされるLifshitz-Slyozovの式，⁽⁵⁾ 或いはそれに粒子の体積分率の補正を考慮した式，^(7, 8) の理論的予想を検証するための系統の実験結果が，他には十分には示されていない現状に鑑み，今回著者らは Al-Li合金における析出粒子の粗大化過程を透過電子顕微鏡により観察し，さらに速度式の数値解析によりシミュレーションをも行った．Al-Li合金の δ' 相析出粒子はCu-Coの場合と同様に球形であり，マトリクスとの間の格子ミスフィットは Cu-Coの場合よりも一桁小さく，さらに析出粒子の体積分率は一桁以上も大きな値を選べるなど，この研究のために Al-Liは興味ある合金系である．しかも， δ' 相は $L1_2$ 型規則格子構造をもつので，電子線の規則格子反射による暗視野像で識別でき，粒子のサイズの測定は比較的容易で且つ精度が高いという利点もある．

2. 方法

a) 電子顕微鏡観察：Al-Li合金は99.99%Al及び99%LiをAr雰囲気中で高周波溶解して作成した．均質化焼鈍後冷間圧延して0.25-0.30mmの薄板をえた．これを853Kで溶体化し，水焼き入れ後448-498Kの温度範囲で種々の時間時効処理を行った．Liの蒸発を防ぐために薄板試料を石英管にHe封入し，塩浴中で時効した．電子顕微鏡は九大超高压電頭室の補助電頭JEM-200Bを用い，加速電圧 200kVで観察した． δ' 規則相の100規則格子反射による暗視野像を撮影して，各時効時間毎に約 500個の析出粒子の半径を測定した．これらの測定値から，まず平均半径 $\bar{r}$ をえて，次に平均半径でスケールされた半径， $\rho = r/\bar{r}$ ，の分布を $\Delta \rho = 0.1$ の刻みのヒストグラムとしてえた．

b) 数値解析：析出粒子の粗大化過程，所謂 Ostwald成長，が拡散によって支配されるとすれば，個々の粒子のサイズ変化は速度式 $dr/dt = \alpha/r \cdot (1 + \beta r/r^*) (1/r^* - 1/r)$ で与え

られる。^(5,7) ただし、 α は析出相のモル体積、粒子の界面エネルギー、溶質原子の拡散係数などによって決まる定数であり、 r^* は臨界半径で通常平均半径 $\bar{r}$ で置き換えられる。上の式で $\beta=0$ と置けば無限希薄溶液を仮定したLSWの理論、^(5,6) $\beta>0$ とすれば析出粒子の体積分率 ϕ を考慮したArdellの理論⁽⁷⁾ の速度式となる。実際の計算ではAl-Li合金を想定し、適当なサイズ分布をもつ 10^4 - 10^5 個の粒子を最初に与え、個々の粒子に速度式を適用し一定時間毎の粒子半径とサイズ分布 $f(\rho)$ を求めた。

3. 結果及び考察

a) 電顕観察の結果：水焼き入れしたままの試料では、暗いコントラストをしめすマトリクスの中に半径1-2nm 以下の粒子の像が微細な明るいコントラストで認められたが、粒子の形状は球形でも単純な粒状でもなかった。この結果は、焼き入れ過程か電顕観察までの間にすでに析出の核が発生したことを示している。448Kで5h(18ks)時効すると、粒子は大きくなるが、まだ球状ではなく、多数の粒子の像が重なって観察されるため、個々の粒子を識別し半径を測定することは困難であった。20h(72ks)の時効では粒子は更に大きく成長し球状を示すので、半径を測定できるようになる。一方、473Kで500h(1800ks)程度時効した試料では、粒子は50nmほどまでも成長しているが、これを明視野像で観察するとマトリクスとの整合性が部分的に失われていることがわかる。以上の結果から、整合な球形粒子として析出物のサイズを測りうる時効の範囲がわかる。この範囲で実測した粒子のサイズ分布を図1に示す。図には比較のために該当する理論曲線も示している。

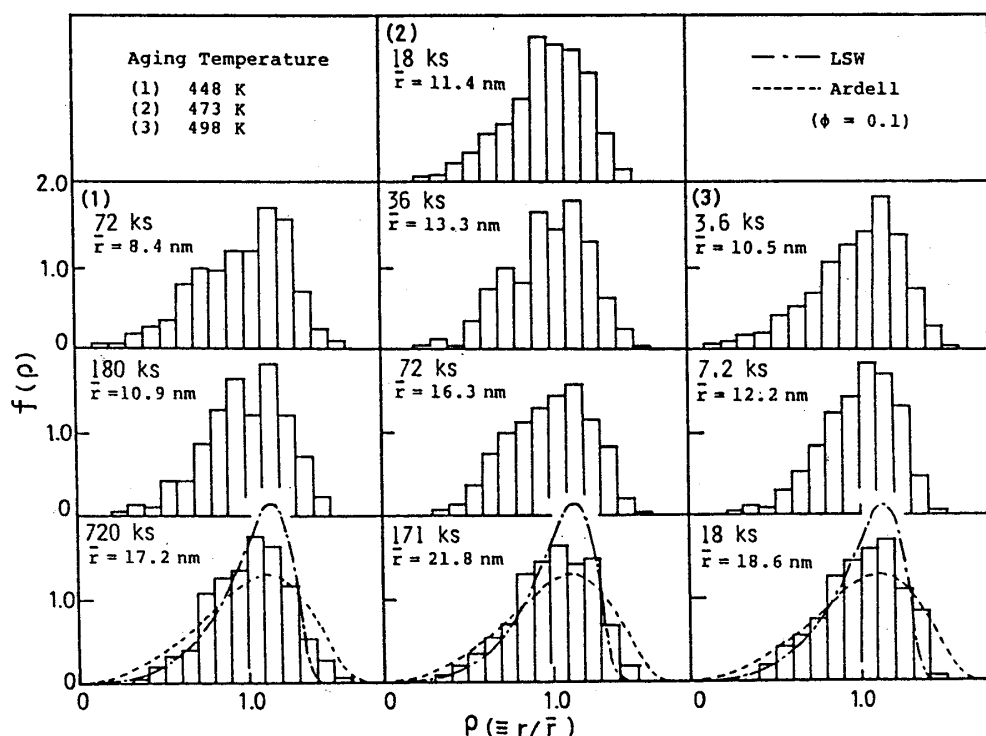


図1. Al-1.82wt%Li合金の δ' 相析出粒子のサイズ分布

図からわかるように、実測の分布はLSWの理論曲線^(5, 6)より拡がりが大きく Ardell⁽⁷⁾のそれよりも狭い。しかし、これらの理論分布は定常状態を仮定して導いたものであるから、実測の分布が実際に定常状態に近いかが問題になる。この点を明らかにするために、分布の標準偏差 σ と非対称度 k_s の時効時間による変化を示したのが図2である。図2には平均半径の変化も示している。まず、平均半径は時効の初期から時効時間のほぼ $1/3$ 乗に比例して増大しており、拡散が支配する Ostwald成長が進んでいることがわかり、著者等のCu-Coの場合⁽³⁾と一致している。しかし、 σ と k_s の変化はCu-Co⁽³⁾に比べて変化の傾向が逆である。又、 σ と k_s の変化の程度は前の例に比べて非常に小さい。図2には3種類の異なる時効温度の結果が示してあるが、これらを平均半径 $\bar{r}$ で整理すると、 $\bar{r}$ が10ないし12nm以上であれば、時効温度に関係なく σ も k_s もほぼ一定であり、粒子のサイズ分布は定常状態に近いことがわかる。

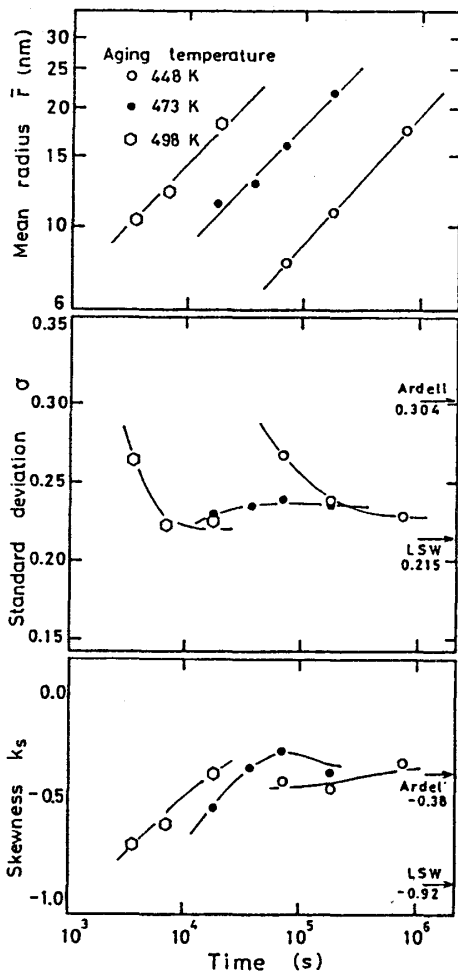


図2：Al-1.82wt%Li合金における析出粒子の平均半径 $\bar{r}$ 、標準偏差 σ と非対称度 k_s の時効時間依存性

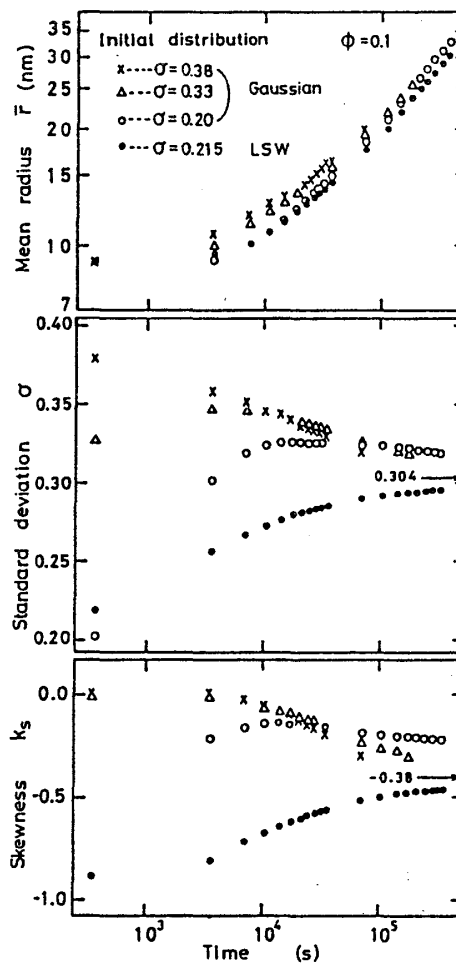


図3：速度式から計算した $\bar{r}$ 、 σ 及び k_s の時間変化

b) 数値解析の結果：図3は粒子の初期のサイズ分布をGauss分布ないしはLSWの定常分布と仮定したとき，前述のArdell⁽⁷⁾の速度式による分布の時間変化を示したもので，体積分率は実験に合わせて $\phi=0.1$ ($\beta=3.636$)と取り， r^* はArdellの方法に倣って見積もった。 $\phi=0$ としたLSWの場合も計算したが， σ と k_s の絶対値が異なるだけで，時間変化の様子はほとんど同じであった。図からわかるように， σ の初期値がほぼ同じであっても k_s の初期値が異なるときには，その後の σ の変化は大きく異なり，また，同じような k_s の値から出発しても， σ の初期値によってそれらの変化は著しく異なる。このように，初期分布の与え方によって途中の経過はそれぞれ異なるが， σ と k_s は次第にそれぞれ矢印で示した定常値に近付いていく。このことは，図2に示した実験結果の傾向をよく表わしているが，実験でえられた σ の定常値はArdellの理論値よりもむしろLSWのそれに近い。一方， $\bar{r}$ の計算値を見ると，サイズ分布の形が定常値に達する前から時間の1/3乗に比例して増加しており，これも実験結果をよく表わしている。

最近徳山ら⁽⁹⁾は析出粒子の体積分率の効果をさらに詳しく理論的に検討しており，その結果は定常状態に達したとみられる我々の実験結果をさらによく表わしている。⁽¹⁰⁾ また，U.C. Santa BarbaraのBeenakker⁽¹¹⁾は粒子の空間分布まで考慮したシミュレーションをおこなっていて，その結果も我々の実験結果とよく一致する。

参考文献：

1. S. Matsumura, Y. Seno, Y. Tomokiyo, K. Oki and T. Eguchi: Japan. Journ. Appl. Phys., 20 (1981), L605
2. Y. Tomokiyo, S. Matsumura and M. Toyohara: to be published in Journ. Electron Microscopy, 34 (1985)
3. Y. Seno, Y. Tomokiyo, K. Oki and T. Eguchi: Trans. JIM, 24 (1983), 491
4. S. Matsumura, M. Toyohara, Y. Tomokiyo, K. Oki and T. Eguchi: Proc. Intern. Congr. Electron Microscopy, Hamburg 1982, Vol. 2, p. 87
5. I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: Journ. Phys. Chem. Solids, 19 (1961), 35
6. C. Wagner: Z. Elektrochem., 65 (1961), 581
7. A. J. Ardell: Acta Met., 20 (1972), 61
8. M. Tokuyama and K. Kawasaki: Physica 123A (1984), 386
9. M. Tokuyama, K. Kawasaki and Y. Enomoto: private communication. See their article in this volume.
10. C. W. J. Beenakker: private communication