

Al-Cu合金のGPゾーンの動的構造変化

東京工業大学工学部 里 達雄, 高橋恒夫

1. はじめに

均一固溶体領域から焼入れられたAl-Cu合金ではCu原子の急速な拡散により二相分離が進行し、最終平衡状態では α 相(Alの固溶体) + θ 相(CuAl_2 化合物)の二相共存状態となる。初期においてよく知られているようにCu原子がランダム集合したGuinier-Preston Zone (GPゾーン)が生成し、このGPゾーンは $\{100\}$ 面に極面をもつdisk状の形状をとり母格子とは完全に整合の関係にある。このような形状の異方性が相分解のどの段階から生ずるのかは明らかではなく、また、相分解初期においては焼入れされた凍結過剰原子空孔が溶質原子の拡散を著しく促進しているかこのような反応過程での構造変化のkineticsは必ずしも明らかではない。さらに、GPゾーンの生成・成長機構を知るにはその空間分布が時間とともにどのように変化するのかを知ることは重要であり、Al-Zn合金ではすでに報告があるがAl-Cu合金においては空間分布を調べた例はほとんどない。本研究ではこのような観点からAl-Cu合金単結晶を用い、焼入れ直後からの散漫散乱変化を時分割法により連続的に捉え、GPゾーンの動的な構造変化を調べた。相分解は種々の温度で行ったが、ここでは298 Kについてのみ述べる。

2. 実験方法

試料はAl-1.7at% Cu合金単結晶を用い、793 Kを3.6 ks溶体化処理後氷水中に焼入れし直ちに所定の試料台に試料をセットした。相分解に伴う散漫散乱強度の変化は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の小角散乱装置を用い、その場連続測定を行った。測定は60 s間隔の時分割法により行った。本装置は、極めて高輝度を発散の小さい単色($\lambda = 0.15 \text{ nm}$)のポイントビームが取り出せる集束型光学系と一次元PSDを備えており、動的測定に適している。

3. 結果

まず、GPゾーンの形状異方性を知るために焼入れ直後より $[100]$ および $[110]$ 方向の散乱強度を連続測定し両者を比較した。測定結

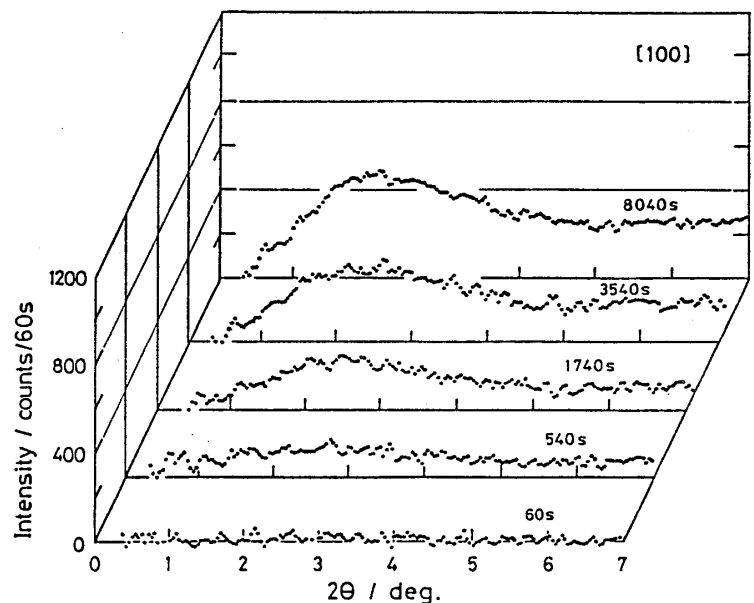


図1 $[100]$ 方向の小角散乱強度の変化(298 Kに2時刻)。

果の一例として図1に[100]方向、図2に[110]方向の散乱強度を示す。図1において時間の経過に伴い散乱強度は次第に増大する。ここに特徴的なことは $2\theta = 1.5 \sim 3^\circ$ の強度が著しく増大し明瞭な極大を示すこと、および $2\theta = 6 \sim 7^\circ$ のtail部の強度が次第に増大することである。散乱強度の増大は溶質原子の急速な拡散・集合化によりGPゾーンが生成・成長が起こっていることを示し、また、強度の極大はGPゾーンが高密度に存在するために相互の干渉が起こり $2\theta = 0^\circ$ 付近の散乱強度が低下するためである。一方、tail部の強度の増大はGPゾーンがすでに球対称性を失っていることを示している。事実、図2の[110]方向の強度では時間とともに $2\theta = 1.5 \sim 3^\circ$ の強度は増大するものの $2\theta = 6 \sim 7^\circ$ のtail部の強度の増大は全く認められない。図3は[100]および[110]方向のtail部($2\theta = 6^\circ$)の散乱強度の時間依存性を比較して示したものである。図3から[100]方向の強度は

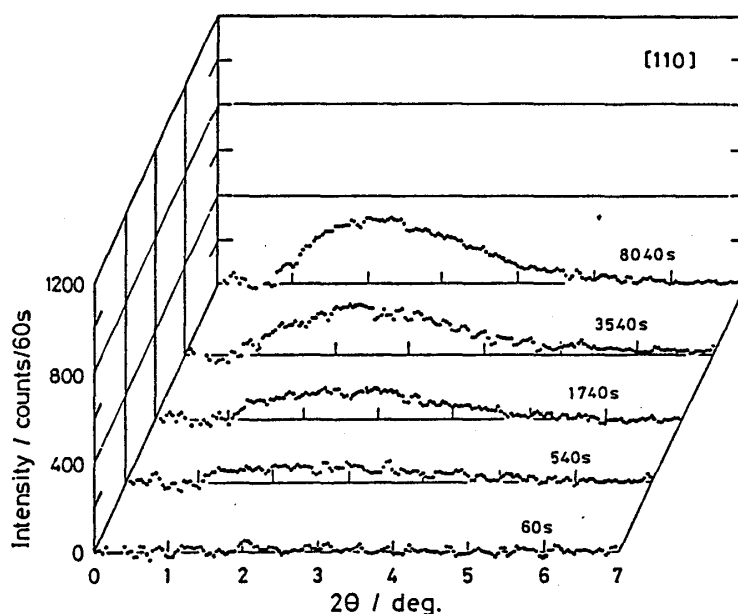


図2 [110]方向の小角散乱強度の変化(298 Kにて時刻)。

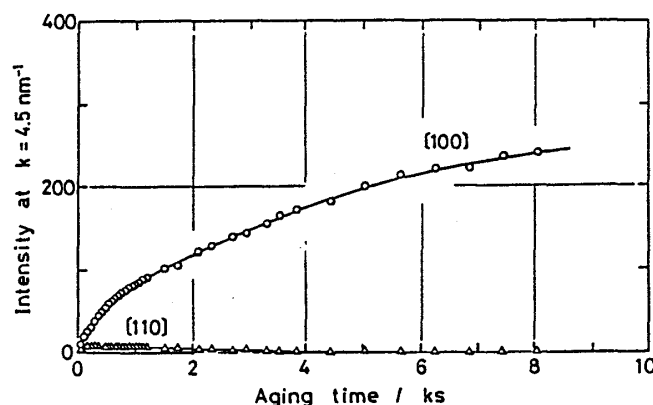


図3 [100]および[110]方向のtail部($2\theta = 6^\circ$)の散乱強度の変化。

時間とともに増大するのに対し、[110]方向の強度は増大せず、相分解のごく初期段階から散乱強度には結晶方位依存性があり、GPゾーンの形状には異方性のあることがわかる。このようにAl-Cu合金においては初めからCu原子は板状に集合し、GPゾーンの形状は相分解初期から異方性をもつことが明らかとなった。このことはAl-Zn合金などとは異なっており、AlとCu原子の原子半径差が大きい(-11.8%)ことに起因するものがある。以上のように、時刻初期からGPゾーンは板状であることがわかったのを次にGPゾーンを直径D、厚さTのdisc状として散乱強度の解析を行い構造パラメータを決定した。GPゾーンには等価な{100}面上に3つのバリエーションが存在するのを入射ビームを試料の[001]方向とした場合、[100]方向の散乱強度 $I_{100}(k)$ は次式で表わされる。

$$\begin{aligned}
 I_{100}(k) &= 2 I_d(k) + I_t(k) \\
 &= 2 N_p V_p^2 (\Delta \rho)^2 \cdot \exp(-k^2 D^2 / 16) \{1 - p(k)\} \\
 &\quad + N_p V_p^2 (\Delta \rho)^2 \cdot \exp(-k^2 T^2 / 12) \{1 - q(k)\} \quad (1)
 \end{aligned}$$

ここで, $I_d(k)$, $I_t(k)$ は直径および厚さに対する散乱強度
 $k = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (2θ : 散乱角, λ : 波長 0.15 nm)
 D, T : GPジーンの直径および厚さ
 $p(k), q(k)$: GPジーン粒子間干渉関数
 N_p : 単位体積中の GPジーン数
 V_p : GPジーンの体積
 $\Delta \rho$: GPジーン内外の電子密度差

(1)式は図1の散乱強度を非常によく再現するが, (1)式の計算値と実測の強度にフィットさせてそれぞれの構造パラメータを決定した。また, $I_d(k)$ と

$$P(x) = \int_0^\infty I_d(k) \cdot \exp(-ik \cdot x) dk \quad (2)$$

で Fourier 変換し GPジーンの空間分布にフーリエ変換の知見を得た。図4は $t_A = 8040$ s の散乱強度と (2) 式で Fourier 変換したものである。 $P(x)$ は x の増大に伴い正の値から減少して負となり, また, 増加して再び正となりその後ゆるやかに振動しながら変化していく。

図4には図の一部分を拡大してあり明瞭

なピークが認められる。このピークは GPジーン間の相関によるものであり, ピークを示す L_p の位置は GPジーンの平均粒子間距離に対応するものである。このように散乱強度を Fourier 変換することにより Al-Cu 合金中の GPジーンの空間分布を知ることができた。また, 図4の $P(0)$ は積分強度 Q に一致し, また, はじめに $P(x) = 0$ となる x は GPジーン半径

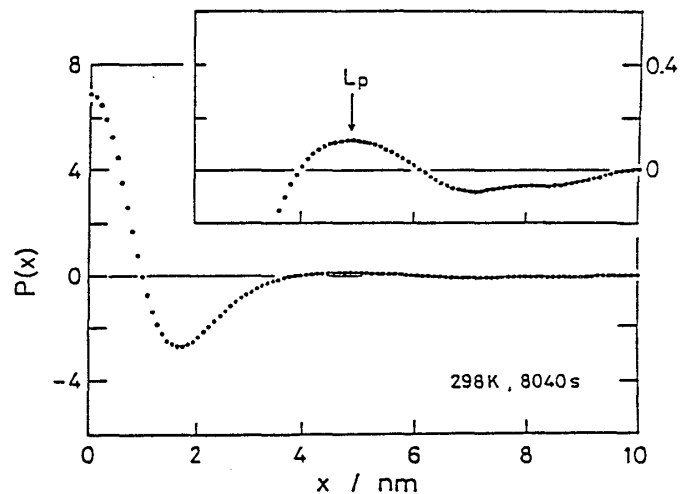


図4 298 K, 8040 s 時効の散乱強度の Fourier 変換。 L_p にピークが存在する。

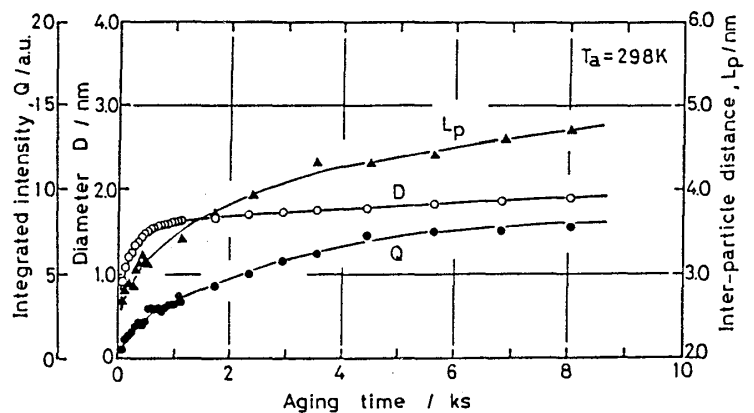


図5 298 K 時効初期における GPジーンの直径 (D), 積分強度 (Q) および 粒子間距離 (L_p) の変化。

にほぼ等しくなっている。

以上のようにして求めたGPジーンの直径 D 、積分強度 Q および粒子間距離 L_p の298Kにおける変化を図5にまとめて示した(GPジーンの厚さ T は測定範囲では0.2 nmと一定であった)。時刻のごく初期においてGPジーンの直径および積分強度は急速に増大しておりいわゆる fast reaction と呼ばれる過程が明確に捉えられている。その後時間とともに変化の割合は減少しいわゆる slow reaction の過程に移っていく。また、粒子間距離も時刻時間に対して一様に増大しており、このことは時刻のごく初期段階からGPジーンの数密度は低下することを示し、いわゆる競合成長によりGPジーンの成長が起こっていることがわかる。

さらに、得られたGPジーンの大きさおよび積分強度の時間依存性を速度論的に解析することによりdiscrete GPジーンの生成の活性化エネルギーおよび kinetics を明確にすることが可能である。今後、詳細な解析を行う予定である。